

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

Национальный исследовательский ядерный университет
«МИФИ»



ТВЭЛ
РОСАТОМ

ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

В восьми томах

Под общей редакцией Б.А. Калина
Издание третье, переработанное

Том 4

РАДИАЦИОННАЯ ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

*Рекомендовано ИМЕТ РАН в качестве учебника
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению
«Ядерные физика и технологии».*
Регистрационный номер рецензии 011
от 17 декабря 2007 г. МГУП

Москва 2021

УДК 620.22(075)
ББК 30.3я7
К 17

ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ: *Учебник для вузов: В 8 т. /*
Под общей ред. Б.А. Калина. Изд. 3-е, перераб. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021.

ISBN 978-5-7262-2724-5

Том 4. РАДИАЦИОННАЯ ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ / М.Г. Ганченкова, Е.Г. Григорьев, Б.А. Калинин, Г.И. Соловьев, А.Л. Удовский, В.Л. Якушин. Изд. 3-е, перераб. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. – 624 с.

Учебник «Физическое материаловедение» представляет собой 8-томное издание учебного материала по основным учебным дисциплинам базовой материаловедческой подготовки специалистов по кафедре «Физические проблемы материаловедения» Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ».

Том 4 содержит описание основных закономерностей взаимодействия излучения с твердым телом, радиационных повреждений, свойств материалов и моделирования физических процессов, изложенных в главах «Взаимодействие излучения с веществом», «Радиационная физика твердого тела», «Моделирование в материаловедении» и «Физические основы компьютерного проектирования материалов».

Учебник предназначен для студентов, обучающихся по направлениям «Ядерная физика и технологии» и «Материаловедение и технологии материалов», и аспирантов, специализирующихся в области физики конденсированных сред и материаловедения, и может быть полезен молодым специалистам в области физики металлов, твердого тела и материаловедения.

ISBN 978-5-7262-2724-5
ISBN 978-5-7262-2728-3 (т. 4)

© Национальный исследовательский
ядерный университет «МИФИ», 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

Основные условные обозначения	8
Предисловие к тому 4.....	12
Глава 12. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ	
Введение	14
12.1. Упругое взаимодействие двух тел.....	19
12.1.1. Характеристики, описывающие взаимодействие излучения с веществом	19
12.1.2. Способы описания упругого взаимодействия	26
12.1.3. Самопроизвольный распад частицы.....	29
12.1.4. Парные столкновения	32
12.1.5. Общее уравнение движения частиц	38
12.1.6. Примеры описания рассеяния в классическом случае	42
12.2. Виды потенциалов ионно-атомного взаимодействия	49
12.3. Приближенные методы описания рассеяния	54
12.3.1. Приближенные потенциалы и условия их выбора.....	55
12.3.2. Приближенные выражения для описания рассеяния.....	57
12.4. Основы рассеяния релятивистских частиц	60
12.5. Основы квантового описания рассеяния	68
12.6. Влияние кристаллической решетки на процессы упругого взаимодействия	76
12.6.1. Кооперативные эффекты при рассеянии квантовых частиц	76
12.6.2. Обратная решетка и ее основные свойства.....	80
12.6.3. Условия формирования дифракционного максимума.....	81
12.6.4. Структурный множитель интенсивности	84
12.6.5. Расчет амплитуды пучков, рассеянных на кристалле.....	86
12.6.6. Тепловые колебания атомов	90
12.6.7. Экстинкционная длина	93
12.6.8. Кооперативные эффекты при рассеянии классических частиц	95
12.7. Действие облучения на материалы	103
12.7.1. Образование элементарных радиационных дефектов	105
12.7.2. Анизотропия дефектообразования при малых энергиях первично-выбитого атома	115
12.7.3. Каскады атомных столкновений	119
12.7.4. Виды каскадов и их описание.....	129
12.7.5. Количественная оценка степени радиационного воздействия на материалы.....	154
Контрольные вопросы.....	158
Список использованной литературы	159

Глава 13. РАДИАЦИОННАЯ ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Введение	161
13.1. Особенности облучения нейтронами делящихся материалов.....	164
13.2. Радиационный рост материалов	172
13.2.1. Закономерности радиационного роста монокристаллов, изотропного и текстурированного поликристаллического урана.....	172
13.2.2. Представления о причинах радиационного роста.....	178
13.2.3. Радиационный рост конструкционных материалов.....	186
13.3. Распухание материалов	193
13.3.1. Радиационное распухание топливных материалов.....	193
13.3.2. Вакансионное распухание металлических сплавов под действием облучения	203
13.4. Радиационно-ускоренные процессы и индуцированные превращения	216
13.4.1. Радиационно-ускоренная диффузия.....	218
13.4.2. Явление радиационной гомогенизации сплавов урана.....	224
13.4.3. Аморфизация сплавов под облучением	236
13.4.4. Сегрегация элементов в сплавах при облучении	239
13.4.5. Радиационно-индуцированная сепарация атомов в сплавах	244
13.4.6. Упорядочение и разупорядочение сплавов под облучением	247
13.5. Радиационное упрочнение и охрупчивание	249
13.5.1. Влияние условий облучения на упрочнение	250
13.5.2. Низкотемпературное радиационное охрупчивание	255
13.5.3. Особенности влияния облучения на механические свойства.....	256
13.5.4. Высокотемпературное радиационное охрупчивание материалов	273
13.6. Радиационная ползучесть материалов	280
13.6.1. Закономерности радиационной ползучести	281
13.6.2. Механизмы радиационной ползучести	285
13.7. Релаксация напряжений в материалах при облучении.....	294
13.8. Радиационная эрозия поверхности.....	303
13.8.1. Распыление материалов.....	304
13.8.2. Радиационный блистеринг	320
13.8.3. Эрозия вследствие униполярных дуг	345
Контрольные вопросы.....	348
Список использованной литературы	349

Глава 14. ОСНОВЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Введение	351
14.1. Концепция вычислительного эксперимента.....	353
14.1.1. Типы вычислительного эксперимента	353
14.1.2. Планирование вычислительного эксперимента	355
14.1.3. Выбор способов решения задач моделирования.....	358
14.2. Классификация методов компьютерного моделирования	361
14.3. Методы атомистического и микроскопического моделирования	363
14.3.1. Расчетные ячейки и виды граничных условий.....	363
14.3.2. Описание межатомного взаимодействия в материалах. Первопринципные методы	367
14.3.3. Методы молекулярной статистики	383
14.3.4. Методы молекулярной динамики.....	394
14.3.5. Методы Монте-Карло.....	409
14.4. Методы мезоскопического моделирования.....	434
14.5. Математические модели макро-уровня	442
14.6. Многоуровневые подходы моделирования	459
14.7. Фракталы и фрактальные структуры	464
14.8. Вейвлет-анализ. Применение к обработке изображений	475
Контрольные вопросы.....	483
Список использованной литературы	484

Глава 15. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОМПЬЮТЕРНОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Введение	485
15.1. Мольный термодинамический потенциал Гиббса двухфазной двухкомпонентной системы.....	487
15.2. Система уравнений равновесия двух фаз в двухкомпонентных системах	491
15.3. Фазовые диаграммы в различных координатах	493
15.4. Различные трактовки системы уравнений равновесия двух фаз.....	495
15.4.1. Физическая трактовка.....	495
15.4.2. Геометрическая трактовка	496
15.4.3. Химическая трактовка.....	496
15.5. Разделение задачи на две	498
15.6. Термодинамическая теория фазовых переходов 1-го рода чистых компонентов.....	500
15.7. Феноменологический метод описания фазовых переходов 1-го рода чистых компонентов	503

15.8. Методы расчета параметров стабильности чистых компонентов	506
15.9. Определения структуры, фазы	513
15.10. Инвариантность решений системы уравнений фазового равновесия	517
15.11. Инвариантность термодинамических функций смешения	521
15.12. Обобщение правила равенства площадей Максвелла	522
15.12.1. Обобщение правила равенства площадей Максвелла на случай расслоения	523
15.12.2. Обобщение правила равенства площадей Максвелла на случай равновесия двух неизоморфных растворов	529
15.13. У-алгоритм расчета кривой расслоения на $T-x$ фазовой диаграмме	533
15.14. У-алгоритм расчета равновесия двух неизоморфных растворов на $T-x$ фазовой диаграмме	539
15.15. Пример применения У-алгоритма к расчету фазовой диаграммы системы Al-Si	546
15.16. Уравнения для одно/двухфазных типа $\alpha/\alpha + \beta$ фазовых границ $T-x$, $p-x$ диаграмм состояний в дифференциальных формах	548
15.17. О непрерывности энтальпии, энтропии, объема и химических потенциалов компонентов на $\alpha/\alpha + \beta$ и $\beta/\alpha + \beta$ фазовых границах $T-x$ диаграммы состояния	552
15.17.1. О непрерывности функций смешения (энтальпии смешения, энтропии смешения, объема смешения) на $\alpha/\alpha + \beta$ и $\beta/\alpha + \beta$ фазовых границах $T-x$ диаграммы состояния	556
15.18. Одно/двухфазные $\alpha/\alpha + \beta$ или $\beta/\alpha + \beta$ фазовые границы $T-p-x$ диаграмм состояний двухкомпонентных систем как поверхности скачков всех вторых производных от равновесной мольной энергии Гиббса системы	559
15.18.1. Уравнения для скачков концентрационного наклона энтропии и парциальных энтропий компонентов	560
15.18.2. Уравнение для скачка изобарической теплоемкости	565
15.18.3. Уравнения для скачков концентрационного наклона объема и парциальных объемов компонентов	569
15.18.4. Уравнение для скачка изотермической сжимаемости	570
15.18.5. Уравнение для скачка объемного коэффициента термического расширения	573
15.18.6. Уравнения для скачков парциальных энтальпий компонентов	576
15.19. Обобщенные соотношения Эренфеста на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовых границах $T-p-x$ диаграмм состояния бинарных систем	579
15.19.1. Непрерывность гессiana и его алгебраических дополнений от энергии Гиббса по его аргументам на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе $T-p-x$ диаграммы состояния	579

15.19.2. Обобщенные соотношения Эренфеста	582
15.20. Интегральные изобарическая теплоемкость, изотермическая сжимаемость, коэффициент термического расширения двухфазных двухкомпонентных сплавов	584
15.21. Анализ трехфазных равновесий в двухкомпонентных системах. Расчет энтальпии трехфазной реакции T – p – x диаграммы состояния	587
15.22. Прямые и обратные задачи	594
15.23. Термодинамический подход к компьютерному проектированию стабильных многослойных материалов.....	599
Контрольные вопросы.....	609
Список использованной литературы	615
Предметный указатель	617

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

a – параметр решетки	d_{hkl} – межплоскостное расстояние
a_n – радиус боровской орбиты	D – коэффициент объемной диффузии
A – амплитуда рассеяния, атомная масса (а.е.м.)	D_i – коэффициент диффузии i -го компонента
b – параметр решетки, вектор Бюргерса, прицельный параметр (расстояние)	D_v – коэффициент диффузии вакансий
B_d – дислокационный преференс	D_{gr} – коэффициент зернограничной диффузии
$B^{\alpha \rightarrow \beta}$ – параметр нелинейности температурной зависимости разности энергий Гиббса	$D_{кр}$ – критическая доза образования блистеров
B_S – адиабатический модуль упругости	e – плотность энерговыделения на атом в каскаде, внутренняя энергия на единицу массы вещества
B_T – изотермический модуль упругости	e_{ij} – истинная деформация
c – параметр решетки, скорость света, удельная теплоемкость	E – модуль упругости, кинетическая энергия, энергия активации
C_i – концентрация i -го элемента	E_c – энергия связи на атом
C_p – изобарическая теплоемкость	E_d – пороговая энергия смещения
$[C_p]^{\alpha \rightarrow \beta}$ – разность теплоемкостей в окрестности температуры $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перехода 1-го рода чистого компонента	E_F – энергия Ферми
$C_p^{\alpha + \beta}(T, x)$ – изобарическая теплоемкость двухфазного ($\alpha + \beta$)-сплава в зависимости от температуры и состава	E^F – энергия образования точечного дефекта
$[C_p]_{T^{\alpha \rightarrow \beta}}^{\alpha \rightarrow \beta}$ – разность разностонных пределов температурных зависимостей теплоемкостей двух фаз	E_i^F – энергия образования межузельного атома
C_v – концентрация вакансий, теплоемкость при постоянном объеме	E_v^F – энергия образования вакансии
d – размер зерна	E_b – энергия возбуждения
	$E_{дф}$ – энергия дополнительной фокусировки
	$E_{отн}$ – относительная кинетическая энергия
	E_{ϕ} – энергия фокусировки

F – сила	k – постоянная Кулона, волновое число
$\mathbf{g}$ – вектор обратной решетки	$\mathbf{k}$ – волновой вектор рассеянной волны
G – модуль сдвига, термодинамический потенциал Гиббса, свободная энергия Гиббса	$\mathbf{k}_0$ – волновой вектор падающей волны
G^α – термодинамический потенциал Гиббса α -фазы	K – модуль всестороннего сжатия
G_m^α – мольный термодинамический потенциал Гиббса α -фазы	$\mathbf{K}$ – вектор рассеяния
$G_m^{\alpha+\beta}$ – мольный термодинамический потенциал Гиббса двухфазной ($\alpha+\beta$)-системы	K_{1c} – критический коэффициент интенсивности напряжений
$^E G^\alpha$ – избыточный термодинамический потенциал Гиббса α -фазы	l – длина, длина свободного пробега частицы
$\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}$ – разность между энергиями Гиббса α - и β -фаз	L – интерференционная функция
G_i – коэффициент радиационного роста	$[mnp]$ – индексы направлений
h – постоянная Планка	$\langle mnp \rangle$ – кристаллографические направления определенного типа
(hkl) – индексы плоскости	M – статический модуль упругости, ориентационный фактор
$\{hkl\}$ – кристаллографические плоскости определенного типа	$\mathbf{M}$ – момент импульса
H – энтальпия	m_i – масса i -ой частицы
ΔH – энтальпия смешения	n – атомная плотность вещества
$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(0)$ – разность между энтальпиями α - и β -фаз чистого компонента при 0 К	n_A – число молей компонента A
$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta})$ – энтальпия $\alpha \rightleftharpoons \beta$ фазового перехода чистого компонента при температуре $\alpha \rightleftharpoons \beta$ фазового перехода	n^α – число молей α -фазы
i – межузельный атом	n_A^α – число молей компонента A в α -фазе
J – диффузионный поток	n_0 – равновесная концентрация вакансий, полное число молей двухфазной системы
J_i – поток i -го компонента системы	n_S – число узлов в кристаллической решетке
k – постоянная Больцмана	n_v – число вакансий
	N_A – число Авогадро
	p – давление
	P – усилие, нагрузка, вероятность
	$\mathbf{P}$ – импульс частицы
	q – коэффициент концентрации напряжений

R – электросопротивление, газовая постоянная
 R – положение центра инерции (масс) взаимодействующих частиц
 R_L – полный линейный пробег
 R_p – проективный (проецированный) пробег
 R_v – векторный пробег
 $R_{\perp}$ – поперечный пробег
 s_{ij} – коэффициенты упругости
 S – энтропия, коэффициент эрозии, распухание
 $\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T)$ – разность между температурными зависимостями энтропий α - и β -фаз чистого компонента
 $\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta})$ – энтропия $\alpha \Leftrightarrow \beta$ фазового перехода чистого компонента при температуре $\alpha \Leftrightarrow \beta$ фазового перехода
 S_{ij} – истинное нормальное напряжение
 S_k – истинное сопротивление разрыву
 S_p – параметр распухания
 t – время
 t_{ij} – истинное касательное напряжение
 τ_{cp} – сопротивление срезу
 T – температура, передаваемая кинетическая энергия
 T_K – температура Кюри
 $T_{пл}$ – температура плавления
 $T_{хр}$ – температура хрупко-вязкого перехода
 T_d – пороговая энергия дефектообразования

$T^{\alpha \rightarrow \beta}$ – температура $\alpha \Leftrightarrow \beta$ фазового перехода
 $U(r)$ – потенциальная энергия, потенциал взаимодействия
 v – скорость, скорость движения дислокаций
 v_F – скорость Ферми
 $v_{п}$ – скорость ползучести
 V – объем
 W – параметр «жеванности»
 x – мольная доля 2-го компонента в бинарной системе
 x_A – мольная доля (или концентрация) компонента A в закрытой системе
 x_A^{α} – концентрация компонента A в α -фазе в закрытой системе
 x_B^{β} – концентрация компонента B в β -фазе в закрытой системе
 Y – коэффициент распыления
 z – атомный номер элемента
 Φ – флюенс облучения
 α – коэффициент температуропроводности, температурный коэффициент электросопротивления, мольная доля α -фазы
 α_v – объемный коэффициент термического расширения
 $\alpha_v^{\alpha + \beta}$ – объемный коэффициент термического расширения $(\alpha + \beta)$ -фазных сплавов
 β – степень выгорания
 γ – сдвиговая деформация, коэффициент электронной теплоемкости
 $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ – направляющие косинусы

γ_G – параметр Грюнайзена
 δ – относительное удлинение
 ε – деформация, параметр газовой, релятивистская энергия
 η – направление двойникования
 θ_D – температура Дебая
 θ_i – угол рассеяния i -ой частицы в лабораторной системе
 λ – длина волны, теплопроводность
 μ – приведенная (фиктивная) масса
 μ_A – химический потенциал компонента А
 μ_A^α – химический потенциал компонента А в α -фазе
 ν – коэффициент Пуассона
 $\nu(E)$ – каскадная функция
 ξ – энергия дефекта упаковки, экстинкционная длина
 ρ – плотность вещества, плотность дислокаций
 σ – напряжение, поверхностная энергия, поверхностное натяжение
 σ_a – амплитуда цикла напряжений
 σ_m – среднее напряжение цикла
 σ_R – предел выносливости
 σ_S – удельная поверхностная энергия
 $d\sigma$ – дифференциальное сечение рассеяния
 σ_i – парциальное сечение рассеяния
 σ_π – полное сечение рассеяния
 σ_χ – частичное сечение рассеяния
 $\sigma_{0,2}$ – условный предел текучести

σ_b – временное сопротивление разрушению
 $\sigma_{пл}$ – работа пластической деформации
 σ_p – разрушающее напряжение
 σ_T – предел текучести
 σ_T^B – верхний предел текучести
 σ_T^H – нижний предел текучести
 τ – касательное напряжение
 $\tau_{кр}$ – критическое скалывающее напряжение
 φ – плотность потока частиц (флакс)
 $\varphi(E)$ – спектральная плотность потока частиц
 φ_c – критический угол блокировки
 $\varphi_{кр}$ – критический угол каналирования
 χ – угол рассеяния в системе центра масс
 χ_T – изотермическая сжимаемость
 ψ – относительное сужение
 $\Psi(r)$ – волновая функция
 Ω – телесный угол
 ГПУ – гексагональная плотноупакованная структура
 ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка (структура)
 ДС – диаграмма состояния
 КОП – каскадная область повреждения
 МРСА – микрорентгеноспектральный анализ
 ОЦК – объемно-центрированная кубическая решетка (структура)
 ПВА – первично выбитый атом т.а. – тяжелые атомы

Предисловие к тому 4

Том 4 содержит описание основных закономерностей взаимодействия излучения с твердым телом и радиационных повреждений, моделирования физических и физико-химических процессов, изложенных в главах «Взаимодействие излучения с веществом», «Радиационная физика твердого тела», «Моделирование в материаловедении» и «Физические основы компьютерного проектирования материалов».

В главе 12 (авт.: профессор В.Л. Якушин) рассмотрен полный спектр вопросов взаимодействия двух тел, в том числе упругое взаимодействие, виды потенциалов ионно-атомного взаимодействия, приближенные методы описания рассеяния частиц, элементы теории взаимодействия релятивистских частиц, основы квантового описания рассеяния, влияние кристаллической решетки на процессы взаимодействия и действие облучения на материал.

В главе 13 (авт.: профессора Б.А. Калин и В.Л. Якушин и доцент Г.И. Соловьев) основное внимание уделено рассмотрению облучения материалов нейтронами, особенностям радиационной повреждаемости нейтронами делящихся и конструкционных материалов. Описаны такие явления, как: радиационный рост и набухание материалов, радиационно-индуцированные превращения и ускоренные процессы в твердом теле, радиационное упрочнение и охрупчивание реакторных материалов, радиационная ползучесть и релаксация напряжений в материалах, описаны закономерности радиационной эрозии поверхности при ионном и нейтронном облучении.

В главе 14 (авт.: доценты Е.Г. Григорьев и М.Г. Ганченкова) дано введение в вычислительный эксперимент, рассмотрены различные подходы к проведению вычислительного эксперимента, моделирования на основе микроскопических и макроскопических процессов в конденсированных средах, основные методы решения задач моделирования. Приводятся примеры математических моделей макроскопических процессов и моделирования на основе микроскопических процессов. Описаны фракталы и фрактальные структуры. Рассмотрено применение вейвлет-анализа для обработки изображений.

В главе 15 (авт.: профессор А.Л. Удовский) рассмотрены основы термодинамики физико-химических процессов, протекающих в чистых компонентах и двухкомпонентных системах сплавов, и подходы для компьютерных расчетов (моделирования) фазовых переходов и равновесий. Приведены феноменологический метод описания фазовых переходов первого рода чистых компонентов, методы расчета параметров стабильности чистых компонентов, инвариантность решений системы уравнений фазового равновесия и термодинамических функций смешения. Введен У-алгоритм

расчета кривой расслоения и равновесия двух неизоморфных растворов на ДС, проведен расчет энтальпии трехфазной реакции T – p – x диаграммы состояния, показан термодинамический подход к компьютерному проектированию стабильных многослойных материалов.

В основу учебника положены учебные пособия, изданные авторами: «Особенности влияния радиационных дефектов на физико-механические свойства материалов» (Соловьев Г.И., Жуков В.П.), «Радиационные эффекты в реакторных материалах» (Жуков В.П., Соловьев Г.И.), «Поведение продуктов деления в топливных материалах» (Соловьев Г.И.), «Модификация материалов при воздействии концентрированных потоков энергии и ионной имплантации» (Якушин В.Л., Калинин Б.А.), «Радиационная эрозия поверхности конструкционных материалов» (Калинин Б.А., Чернов И.И.), «Физические основы компьютерного проектирования материалов» (Удовский А.Л.).

Каждая глава содержит контрольные вопросы и список литературы, использованной авторами и рекомендуемой студентам для более детального изучения материала. По тексту даны ссылки на более подробное описание проблемы в других главах этого и других томов.

Авторы будут признательны за критические замечания и предложения по содержанию учебника, которые учтут в дальнейшей работе.

ГЛАВА 12. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

Введение

В общем случае *излучение* – процесс испускания и распространения энергии в виде волн и частиц. Виды излучения подразделяются на электромагнитное и корпускулярное, причем в большинстве случаев под излучением понимают электромагнитное излучение. В данном разделе рассмотрены основные процессы взаимодействия различных видов излучения с веществом, в частности, взаимодействие между частицами (электроны, ионы, нейтроны γ -кванты и др.), обладающими высокой энергией (*корпускулярное излучение*), и атомами, образующими твердое тело.

Облучение твердых тел, как правило, приводит к образованию радиационных дефектов, изменению структурно-фазового состояния и свойств материалов. Поэтому понимание процессов взаимодействия излучения с твердым телом имеет большое значение для практических задач, связанных с эксплуатацией ядерных энергетических установок, выбором материалов для энергонапряженных узлов ядерных и будущих термоядерных реакторов, созданием материалов с заданным комплексом эксплуатационных свойств. С другой стороны, физика взаимодействия различных видов излучения с твердым телом, в том числе посредством атомных столкновений, лежит в основе обоснования широкого круга аналитических методов исследования структуры и состава твердых тел (просвечивающая и растровая электронная микроскопия, оже-спектроскопия, рентгеноструктурный и рентгеновский фазовый анализы, вторичная ионная масс-спектрометрия и др.). Данные факторы определяют научную и практическую значимость необходимости изучения и понимания процессов взаимодействия различных видов излучения с твердым телом.

В соответствии с указанными выше актуальными задачами целесообразно рассматривать три основных направления исследования взаимодействия излучения с веществом:

- 1) парные столкновения отдельных частиц;
- 2) рассеяние излучения на множестве атомов мишени (изучение влияния структуры твердого тела на характеристики взаимодействия);
- 3) повреждаемость материалов при воздействии излучения (образование радиационных дефектов).

Следует отметить, что большинство явлений может быть сведено и описано с помощью рассмотрения отдельных столкновений между двумя свободно движущимися телами, например бомбардирующим ионом и атомом твердого тела. Одно тело (обычно имеющее высокую энергию) – налетающая частица (излучение), другое (как правило, покоящееся или медленно двигающееся) – мишень (твердое тело).

Основные характеристики излучения и используемые обозначения:

- 1) масса налетающей частицы m_1 ;
- 2) положение частицы в лабораторной системе координат

$$\mathbf{r}_1(x_1, y_1, z_1);$$

- 3) скорость частицы $\mathbf{v}_1 = \dot{\mathbf{r}}_1$, определяющая ее импульс $\mathbf{P}_1$ и кинетическую энергию E_1 ($\mathbf{P}_1 = m_1 \mathbf{v}_1$, $E_1 = m_1 v_1^2 / 2$).

Соотношение между кинетической энергией и импульсом записывается в виде

$$E_1 = P_1^2 / 2m_1. \quad (12.1)$$

Для релятивистских частиц масса и кинетическая энергия вычисляются по формулам:

$$m = m_1 / (1 - v_1^2 / c^2)^{1/2}, \quad (12.2)$$

$$E_1 = m_1 c^2 / (1 - v_1^2 / c^2)^{1/2} - m_1 c^2, \quad (12.3)$$

где m_1 – масса покоя, т.е. масса налетающей частицы при $v_1 \rightarrow 0$, c – скорость света, $m_1 c^2$ – энергия покоя;

- 4) де-Бройль постулировал, что материальные частицы имеют волновую природу, и соответствующая длина волны λ_1 равна

$$\lambda_1 = \hbar / P_1 = \hbar / m_1 v_1, \quad (12.4)$$

где $\hbar$ – постоянная Планка.

Выше были приведены основные характеристики одиночной частицы. Само же излучение характеризуется *плотностью потока частиц* φ [част./($\text{см}^2 \cdot \text{с}$)], которая определяет число частиц, прошедших через единичную поверхность F , перпендикулярную направлению падения пучка за единицу времени t , называемую *флаксом*. В общем случае плотность потока определяется выражением

$$\varphi = n v, \quad (12.5)$$

где n – плотность частиц в единице объема (пространственная плотность частиц).

Используется *спектральная плотность потока частиц* $\varphi(E)$, которая характеризует распределение частиц по энергиям в случае наличия немонотонного энергетического спектра частиц и записывается в виде $\varphi(E) = n(E) v(E)$.

Для немонотонного энергетического пучка, плотность потока частиц вычисляется из выражения:

$$\varphi = \int_E \varphi(E) dE. \quad (12.6)$$

Суммарное количество частиц, прошедших через единичную площадь поверхности за все время воздействия излучения, называется *флюенсом облучения* (Φ , [част./ см^2]) или интегральным потоком. Для постоянной в течение всего времени облучения плотности потока флюенс облучения равен – $\Phi = \varphi t$. В случае изменяющейся со временем плотности потока флюенс облучения определяется выражением

$$\Phi = \int_t \varphi(t) dt. \quad (12.7)$$

Основными характеристиками мишени (твердого тела) являются:

- 1) масса атома вещества m_2 ;
- 2) скорость движения атома v_2 ($v_2 \ll v_1$);
- 3) плотность и структура материала мишени.

В расчетах, как правило, используется атомная плотность n вещества, определяемая через плотность материала ρ ($n = \rho/m_2$ или $n = \rho N_A/A$, где N_A – число Авогадро).

Структура материала мишени или кристаллическая решетка, образованная узлами – центрами тяжести атомов, представляет собой более или менее строгую пространственную периодичность расположения атомов одного и того же сорта или разных сортов¹.

Пространственная решетка в силу своей периодичности может быть построена с помощью операций трансляции *элементарной ячейки решетки*, являющейся в общем случае параллелепипедом, ребра которого образованы отрезками длинами a , b и c , являющимися периодами решетки (обычно используют правые связки осевых векторов $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ и $\mathbf{c}$).

Совокупность узлов, оказывающихся в одной элементарной ячейке, представляющая каждая свою простую решетку, образует *базис сложной кристаллической решетки*. В базис обязательно входит один из вершинных узлов элементарной ячейки, а осевые трансляции базиса воспроизводят всю кристаллическую решетку. Базис простой кубической решетки определяется координатами атома, находящегося в начале координат – $(0, 0, 0)$. При этом число атомов, находящихся в одной элементарной ячейке, равно одному, а атомная плотность может быть определена как $n = 1/a^3$, где a – параметр кристаллической решетки. Для ОЦК решетки базис определяется координатами двух атомов и записывается в виде

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}.$$

Для ОЦК решетки число атомов, находящихся в одной элементарной ячейке, равно двум, а атомная плотность $n = 2/a^3$. В случае ГЦК решетки базис определяется координатами четырех основных атомов:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}.$$

Число атомов, находящихся в одной элементарной ячейке, для ГЦК решетки равно четырем, а атомная плотность $n = 4/a^3$.

¹ Физическое материаловедение. – Т. 1. П. 1.2.2.

Для описания взаимодействия частиц используют инерциальную (т.е. движущуюся без ускорения) лабораторную систему отсчета (Л-система). Анализируемые величины определяются в данной системе так, как их мог бы измерить исследователь (наблюдатель), находящийся в лаборатории. Учитывая тот факт, что согласно классическому принципу относительности основные законы механики не зависят от скорости движения наблюдателя, можно ввести другую инерциальную систему отсчета, в которой, например, центр инерции (масс) взаимодействующих частиц покоится (Ц-система). При этом если полагать, что координатные оси двух систем параллельны, а в качестве точки начала отсчета взять положение *центра инерции* ($\mathbf{R}$), то преобразования от лабораторной системы отсчета к системе центра инерции, в которой характеристики обозначаются дополнительным индексом «0», записываются соотношениями:

$$\mathbf{r}_{10} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}, \quad \mathbf{r}_{20} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{R}, \quad (12.8)$$

где $\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}$ – положение центра инерции для двух взаимодействующих частиц (обычно, индекс «1» приписывается величинам, характеризующим налетающую частицу, а «2» – атому мишени), которое в общем случае определяется выражением

$$\mathbf{R} = \frac{\sum m_i \cdot \mathbf{r}_i}{\sum m_i}. \quad (12.9)$$

Используется еще одна, хотя и фиктивная, система отсчета, в которой предполагается, что наблюдатель рассматривает процесс столкновения двух взаимодействующих частиц, находясь в положении мишени, с учетом изменения массы налетающей частицы. При этом используется *приведенная масса* μ , вычисляемая по формуле

$$\mu = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^{-1} = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}. \quad (12.10)$$

Такая относительная система отсчета не является инерциальной, так как связана с неравномерно движущейся (ускоряющейся) при взаимодействии частицей мишени.

При столкновениях (рассеянии) двух тел (частиц) возможны *упругие* или *неупругие взаимодействия*. Рассеяние является упругим, если внутреннее состояние каждой из взаимодействующих частиц в процессе столкновения не изменяется, т.е. если сохраняется полная кинетическая энергия обеих частиц. Неупругие столкновения сопровождаются изменением внутреннего состояния сталкивающихся частиц. К ним относятся – ядерные реакции, возбуждение ядер, изменение состояния электронной подсистемы (возбуждение или ионизация атомов). Следует отметить, что первые два процесса характерны для нейтронного облучения.

В случае упругих столкновений происходит изменение направления движения взаимодействующих частиц. Неупругие столкновения не сопровождаются рассеянием, так как слишком велика разница масс взаимодействующих частиц.

12.1. Упругое взаимодействие двух тел

12.1.1. Характеристики, описывающие взаимодействие излучения с веществом

При рассмотрении столкновений двух тел (частиц) представляют интерес вопросы, связанные с изменением траектории движения частиц, углами их отклонения, передачей энергии, возбуждением или ионизацией частиц и др. Изучение разнообразных эффектов, проявляющихся при попадании высокоэнергетических частиц в кристаллическую решетку твердого тела, базируется на нескольких общих характеристиках (понятиях), определяющих результаты процесса взаимодействия излучения с веществом. К таким понятиям относятся *прицельный параметр* (расстояние), *угол рассеяния* частиц (в лабораторной системе отсчета или в системе центра масс), *дифференциальное* и *полное сечения рассеяния*, *длина свободного пробега частиц* между столкновениями, *векторный* и *полный линейный пробеги*, *проективный пробег*, *коэффициенты отражения*, *поглощения* и *прохождения* и другие.

Статистическое взаимодействие двух тел (движущейся частицы с атомом мишени) может быть однозначно охарактеризовано *дифференциальным сечением рассеяния* ($d\sigma$), определяемым, как нормированное на плотность потока движущихся частиц излучения

число столкновений, происходящих в единицу времени, которые приводят к интересующему наблюдателя результату. В общем случае для интересующего выходного параметра α (*углы рассеяния* налетающей частицы и атома мишени в лабораторной системе измерения (θ_i), системе центра масс (χ_i), *передаваемой энергии* T и др.) дифференциальное сечение зависит от кинетической энергии налетающей частицы.

В соответствии с определением дифференциального сечения для выходного параметра α имеем $d\sigma(\alpha) = dN_\alpha / \varphi$, где dN_α – число интересующих событий, происходящих в единицу времени. Для немонотонного пучка полное число интересующих событий α вычисляется из выражения

$$N_\Pi = \int_E \varphi(E) \cdot d\sigma(\alpha, E) \cdot dE. \quad (12.11)$$

Вероятность P того, что частица будет иметь величину интересующего параметра, изменяющегося в интервале от α до $\alpha + d\alpha$, определяется как $P = dN_\alpha / N_\Pi$, где $N_\Pi = \sigma_\Pi \varphi$ – полное число событий, σ_Π – *полное сечение рассеяния*, т.е. общая площадь, в которой частицы испытывают рассеяние.

Исходя из вышеизложенного, получаем, что $P = d\sigma(\alpha) / \sigma_\Pi$, а с учетом условий нормировки ($\int_\alpha P(\alpha) d\alpha = 1$) полное сечение рассе-

яния вычисляется следующим образом:

$$\sigma_\Pi = \int_\alpha d\sigma(\alpha) d\alpha. \quad (12.12)$$

В потоке излучения отдельные бомбардирующие частицы имеют разные *прицельные параметры* (расстояния) b_i (b_i – минимальное расстояние, на которое могли бы сблизиться взаимодействующие частицы в случае отсутствия взаимодействия) и, поэтому будут рассеиваться на разные углы χ_i . Число частиц, рассеиваемых в единицу времени в интервал углов от χ до $\chi + d\chi$, равно

$$dN(\chi) = d\sigma(\chi) \cdot \varphi(E). \quad (12.13)$$

Будем считать, что связь между величинами b_i и χ_i – однозначна (что справедливо для углов χ монотонно убывающих от b). Поэтому в интервале углов от χ до $\chi + d\chi$ будут рассеиваться лишь те ча-

стицы, которые летят с прицельным расстоянием, изменяющемся в интервале от $b(\chi)$ до $b(\chi) + db(\chi)$ (рис. 12.1).

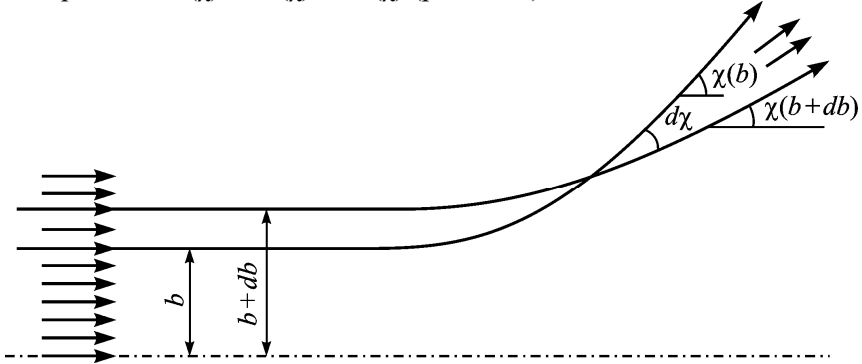


Рис. 12.1. Рассеяние пучка налетающих частиц неподвижной мишенью в Ц-системе (b – прицельный параметр, χ – угол рассеяния)

Число таких частиц равно произведению плотности потока частиц $\phi(E)$ на площадь кольца между окружностями с радиусами b и $b + db$, т.е.

$$dN(\chi) = 2\pi b(\chi) db(\chi) \phi(E). \quad (12.14)$$

Следовательно, с учетом выражения (12.13) зависимость дифференциального сечения рассеяния от угла χ имеет вид

$$d\sigma(\chi) = 2\pi b(\chi) \left| \frac{db(\chi)}{d\chi} \right| d\chi. \quad (12.15)$$

Часто дифференциальное сечение $d\sigma$ относят к элементу телесного ($d\Omega$), а не плоского ($d\chi$) угла. *Телесный угол* $d\Omega$ между конусами с углами раствора χ и $\chi + d\chi$ равен $d\Omega = 2\pi \sin\chi \cdot d\chi$. Таким образом, с учетом выражения (12.15)

$$d\sigma(\Omega) = \frac{b(\chi)}{\sin\chi} \left| \frac{db(\chi)}{d\chi} \right| d\Omega. \quad (12.16)$$

В выражениях (12.15) и (12.16), определяющих дифференциальные сечения рассеяния, берется абсолютное значение производной $\frac{db(\chi)}{d\chi}$, так как она может быть отрицательной.

Полученные выражения (12.15) и (12.16) определяют дифференциальные сечения рассеяния в Ц-системе. Для нахождения $d\sigma$ в зависимости от угла рассеяния θ_i ($i = 1$ или 2) в Л-системе необходимо выразить в формуле (12.15) угол χ через угол θ_i . При этом можно получить дифференциальное сечение $d\sigma(\theta_1)$ для частиц излучения и $d\sigma(\theta_2)$ для первоначально покоившихся частиц мишени, выражая χ через θ_1 и θ_2 соответственно.

В случае экспериментального исследования рассеяния преимущественно изучают угловую зависимость интенсивности рассеянного пучка, и дифференциальное сечение удобно представить в виде

$$d\sigma(E, \theta) = \sigma_{\pi}(E, \theta) d\theta, \quad d\sigma(E, \chi) = \sigma_{\pi}(E, \chi) d\chi.$$

Кроме того, значительный интерес представляет определение дифференциального сечения рассеяния как функции величины кинетической энергии T , передаваемой при взаимодействии частиц:

$$d\sigma(E, T) = \sigma_{\pi}(E, T) dT.$$

Связь между $d\sigma(E, \chi)$ и $d\sigma(E, T)$ дается обычным соотношением:

$$\sigma_{\pi}(E, \chi) = \sigma_{\pi}(E, T(\chi)) \frac{dT}{d\chi}.$$

Помимо дифференциального и полного сечений рассеяния рассматривают *частичное сечение рассеяния* $\sigma_{\text{ч}}$, которое определяет изменение выходных параметров α в интересующем интервале значений α_1 – α_2 :

$$\sigma_{\text{ч}} = \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} d\sigma(\alpha) d\alpha. \quad (12.17)$$

В случае действия нескольких механизмов, определяющих рассеяние, используют *парциальные сечения рассеяния* σ_i . При этом полное сечение рассеяния определяется как $\sigma_{\pi} = \sum_i \sigma_i$.

Высокоэнергетическая частица излучения (налетающая частица), попав в мишень, взаимодействует с составными частями твердого тела, т.е. с атомными ядрами, атомными электронами и электронами проводимости (для проводников электричества). При этом налетающая частица теряет при столкновениях свою первоначаль-

ную кинетическую энергию E_1 и замедляется вплоть до остановки. Полное описание рассеяния должно содержать траектории частиц от исходной точки влета (H) до положения окончательной остановки (точка K), а также их энергии в любой момент прохождения через кристалл. Для частицы излучения возможны две ситуации (рис. 12.2): *внешнее* и *внутреннее* облучение.

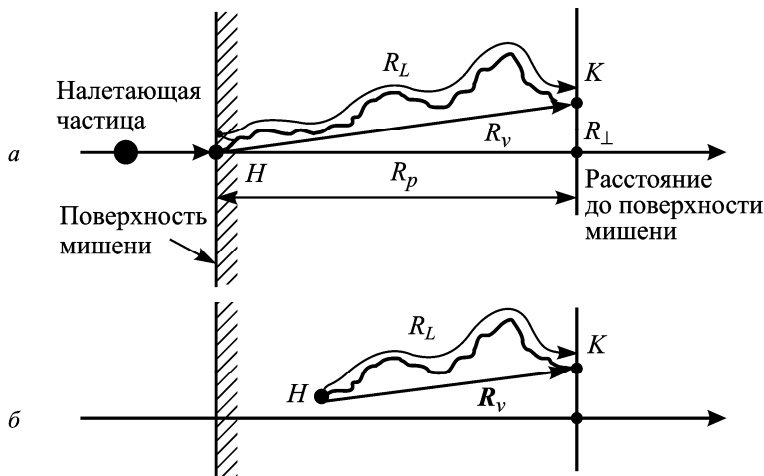


Рис. 12.2. Схематическое изображение внешнего (а) и внутреннего (б) видов облучения

В первом случае движение частицы начинается с поверхности, а во втором – изнутри кристалла. При этом налетающая частица никогда не начинает свое движение из узла решетки с поверхности. На рис. 12.2,а приведен частный случай облучения, когда направление падения налетающей частицы перпендикулярно поверхности мишени (совпадает с осью x).

Для геометрического описания судьбы налетающей частицы вводят различные длины пробега, зависящие от ее энергии E_1 .

1. *Длина свободного пробега*, l – среднее расстояние между двумя последующими актами взаимодействия (столкновениями);

$$l = \sum_j l_j / N, \text{ где } l_j - \text{расстояние между двумя последующими}$$

столкновениями; N – общее число столкновений.

Для твердого тела длина свободного пробега определяется выражением

$$l = \frac{1}{n\sigma_{\Pi}}, \quad (12.18)$$

где n – плотность рассеивающихся центров (плотность атомов мишени).

2. *Полный линейный (эффективный) пробег*, $R_L = \sum l_j$.

3. *Векторный пробег $\mathbf{R}_v$* (вектор из точки H в точку K).

4. *Проективный (проецированный) пробег R_p* – проекция векторного пробега на исходное направление движения частицы ($R_p \leq R_L$).

5. *Поперечный пробег $R_{\perp}$* – расстояние от точки остановки до прямой линии, соответствующей направлению исходного движения. Величина $R_{\perp}$ – мера блуждания частицы относительно фиктивного пути (прямой линии без взаимодействия). Если $|\mathbf{R}_v| = R_v$, то $R_v^2 = R_p^2 + R_{\perp}^2$.

Учитывая, что частица при прохождении через вещество, как правило, претерпевает многократные столкновения (рассеяния), то для одной и той же частицы и типа материала величины пробегов ($l, R_L, R_v, R_p, R_{\perp}$) будут обладать распределением относительно соответствующих средних значений. Типичные распределения $W(l)$ и $W(R)$ описываются, как правило, при помощи распределения Гаусса, причем средние значения являются функцией начальной энергии частицы E_1 .

Алгоритм вычисления полного линейного пробега. Если при прохождении предельно малого участка пути dl частица теряет кинетическую энергию величиной dE , то *тормозная способность вещества* (относительная потеря энергии движущейся частицы на единицу пути) определяется как $-dE/dl$, а *массовый коэффициент ослабления* (μ_E) равен

$$\mu_E = \frac{1}{E_1 \rho} \left(-\frac{dE}{dl} \right)_{\Sigma}. \quad (12.19)$$

По определению введенной величины тормозной способности вещества имеем

$$E_1 = \int_0^{R_L} \left(-\frac{dE}{dl} \right) dl$$

или

$$R_L = \int_0^{E_1} \frac{dE}{\left(-\frac{dE}{dl} \right)}. \quad (12.20)$$

Значение тормозной способности вещества приближенно может быть оценено как

$$\left(-\frac{dE}{dl} \right) \approx \frac{\langle T \rangle}{l}, \quad (12.21)$$

где $\langle T \rangle$ – средняя энергия, передаваемая в одном столкновении.

При многократном взаимодействии двух тел средняя энергия вычисляется по формуле

$$\langle T \rangle = \frac{\int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T d\sigma(E, T) dT}{\sigma_{\Pi}}, \quad (12.22)$$

где $T_{\min}$ и $T_{\max}$ – соответственно минимальная и максимальная энергии, передаваемые в одном столкновении.

Оценка величины проективного пробега частиц с энергией в интервале, где преобладает упругое торможение, может быть выполнена исходя из значений их полного пробега с помощью теории Линдхарда, Шарфа, Шиотта (теория ЛШШ), предложенной для приближенного аналитического расчета величин пробегов. Формула для расчета имеет вид

$$R_p = R_L / (1 + m_2 / 3m_1) \quad (12.23)$$

и позволяет рассчитывать величину R_p с погрешностью не более 15 %. Строгий расчет пробегов высокоэнергетических частиц в многокомпонентных мишенях требует больших численных расчетов и аккуратного применения программ моделирования.

12.1.2. Способы описания упругого взаимодействия

При рассмотрении взаимодействия излучения с твердым телом возможно классическое, релятивистское и квантовое описание рассеяния.

Классическое рассеяние описывается в характеристиках взаимодействующих частиц и траекториях их движения. При этом конечная судьба частиц при заданном потенциале взаимодействия $U(r)$ (r – расстояние между взаимодействующими частицами) определяется начальным импульсом частицы излучения и прицельным параметром.

Классическое рассеяние – наиболее простой случай взаимодействия, основанный на применении законов сохранения энергии и импульса. Однако для этого случая описания рассеяния существуют два ограничения. Первое необходимо учитывать, когда становятся слишком большими скорости налетающих частиц (составляющие заметную долю от скорости света), т.е. начинают играть значительную роль релятивистские эффекты. Второе проявляется, когда существенны квантовые эффекты, и описание рассеяния следует проводить на основе квантовой теории.

Релятивистское описание рассеяния необходимо применять в случаях, когда $E_1 > 0,01m_1c^2$ (m_1c^2 – энергия покоя налетающей частицы). При этом используют специальную теорию относительности. Релятивистская частица так же, как и классическая, имеет скорость v_1 и массу m , определяемую выражением (12.2). Импульс P_1 релятивистской частицы равен

$$P_1 = m_1 v_1 / (1 - v_1^2/c^2)^{1/2}. \quad (12.24)$$

Релятивистская или полная энергия ε_1 налетающей частицы вычисляется по формуле

$$\varepsilon_1 = m_1 c^2 / (1 - v_1^2/c^2)^{1/2}, \quad (12.25)$$

а кинетическая энергия E_1 определяется выражением (12.3).

Учитывая, что полная энергия релятивистской частицы ($\varepsilon_1 = m_1 c^2 + E_1$) всегда положительна, то, как следует из теории относительности, ее масса и кинетическая энергия являются связанными между собой характеристиками, так как нельзя получить энергию другого вида (E_1 при $v_1 > 0$), не изменяя (не уничтожая) массу покоя m_1 .

Как правило, в качестве релятивистских частиц рассматриваются быстрые электроны, так как, например, даже для протонов, имеющих минимальную атомную массу ($A = 1$), с кинетической энергией $E_1 = 1$ МэВ ($1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж) значение $v_1 \approx 0,047c$. Тогда как для электрона, определяя его кинетическую энергию через величину энергии покоя ($E_e = m_e c^2 = 0,511$ МэВ), имеем:

$$E_1 = m_e c^2 \approx 0,5 \text{ МэВ} - v_1 \approx 0,87c;$$

$$E_1 = 2m_e c^2 \approx 1,0 \text{ МэВ} - v_1 \approx 0,945c;$$

$$E_1 = 6m_e c^2 \approx 3,0 \text{ МэВ} - v_1 \approx 0,990c.$$

Квантовое описание рассеяния необходимо применять для частиц малых масс и размеров. В этом случае взаимодействие нужно описывать с помощью теории квантовой механики с учетом соотношения (принципа) неопределенностей Гейзенберга, записываемого математически в виде $\Delta x \cdot \Delta v > \hbar/m$, где Δx и Δv – неопределенности значений координаты и скорости частицы соответственно. Согласно данному принципу частица рассматривается как волновой пакет шириной Δs , распространяющийся в пространстве с групповой скоростью, совпадающей со скоростью частицы (рис. 12.3).

В относительной системе отсчета (Ц-системе) с учетом принципа неопределенностей имеем $\Delta s \cdot \Delta P > \hbar$ (где Δs – ширина волнового пакета, ΔP – неопределенность импульса, ΔP и Δs определяются в одном направлении, перпендикулярном к распространению волны); Δv – неопределенность направления импульса.

Если действие межчастичных сил характеризуется расстоянием (размером) $r_{\min}$, которое, например, для кулоновского взаимодействия по порядку величины равно диаметру атома, то необходимым условием возможности использования классического (неквантового) описания рассеяния является малость неопределенности значения координаты (ширины волнового пакета) по сравнению с минимальным расстоянием сближения: $\Delta s \ll r_{\min}$. С учетом принципа неопределенностей из данного условия следует, что

$$\Delta P \gg \hbar/r_{\min}(b, E_{\text{отн}}), \quad (12.26)$$

где $E_{\text{отн}} = m_2 E_1 / (m_1 + m_2)$ – *относительная кинетическая энергия взаимодействующих частиц*. Используя соотношения (12.1) и

(12.26), можно оценить значение критической кинетической энергии, при которой возможно классическое описание рассеяния:

$$E_1^{\text{кр}} \gg \frac{\hbar^2}{2m_1 r_{\min}^2}. \quad (12.27)$$

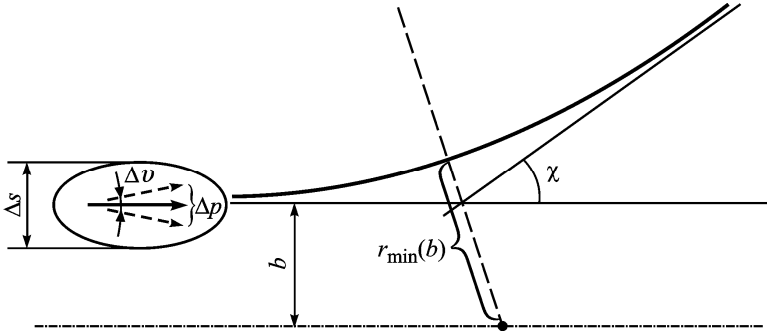


Рис. 12.3. Рассеяние волнового пакета на неподвижном центре (b – прицельный параметр, χ – угол рассеяния, $r_{\min}(b)$ – расстояние минимального сближения)

Неопределенность импульса в волновом пакете приводит к неопределенности его направления $\Delta v \approx \Delta P/P_{10}$. Учитывая это, вторым условием возможности использования классического описания рассеяния является $\Delta v \ll \chi_1$.

Комбинация двух приведенных условий дает общий критерий возможности применения классического (неквантового) описания рассеяния:

$$\frac{\hbar}{r_{\min}(b, E_{\text{отн}})P_{10}} \ll \chi_1, \quad (12.28)$$

где угол рассеяния χ_1 изменяется в интервале $0 \leq \chi_1 \leq \pi$.

Выражение (12.28) используется для оценки применимости неквантового описания рассеяния в относительной системе отсчета. Аналогичный критерий в лабораторной системе можно получить, выражая в (12.28) P_{10} и χ_1 через P_1 и θ_1 соответственно. При этом для не слишком больших углов рассеяния χ_1 ($|\chi_1| < 1$) полученное соотношение (12.28) справедливо после замены P_{10} и χ_1 на P_1 и θ_1 соответственно. Следовательно, при $|\chi_1| < 1$ классическое описание рассеяния справедливо в лабораторной системе, если оно применимо в относительной системе отсчета.

12.1.3. Самопроизвольный распад частицы

Прежде чем рассматривать взаимодействие двух частиц в классическом случае, рассмотрим *самопроизвольный* (без воздействия внешних сил) *распад* частицы на две составляющие части, т.е. на две другие частицы, двигающиеся после распада независимо друг от друга. Данный процесс относится к неупругим взаимодействиям, так как происходит изменение внутренней энергии системы.

Наиболее просто процесс самопроизвольного распада частицы можно рассмотреть в Ц-системе, в которой исходная (до распада) частица покоилась, и ее импульс равен нулю.

Пусть частица имеет массу m_0 и полную энергию E_0 . Из закона сохранения импульса сумма импульсов обеих образовавшихся частиц должна быть равна нулю: $\mathbf{P}'_{10} + \mathbf{P}'_{20} = 0$. Следовательно, образовавшиеся частицы разлетаются в противоположные стороны с равными по величине импульсами (рис. 12.4):

$$|\mathbf{P}'_{10}| = |\mathbf{P}'_{20}| = P'_0. \quad (12.29)$$

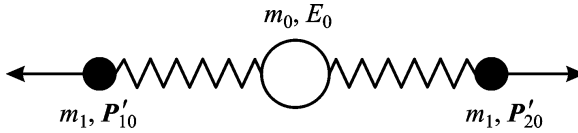


Рис. 12.4. Схема самопроизвольного распада частицы на две составляющие в Ц-системе

Абсолютное значение импульса P'_0 определяется из закона сохранения энергии:

$$E_0 = E_{0в} = E'_{1в} + \frac{(P'_0)^2}{2m_1} + E'_{2в} + \frac{(P'_0)^2}{2m_2}, \quad (12.30)$$

где $E_{0в}$, $E'_{1в}$, $E'_{2в}$ – внутренние энергии исходной и образовавшихся частиц соответственно.

Энергия распада ε должна быть положительной, чтобы был возможен распад, и вычисляется как разность между внутренними энергиями исходной и образовавшихся частиц

$$\varepsilon = E_{0в} - E'_{1в} - E'_{2в}.$$

Тогда из выражения (12.30) следует, что

$$\varepsilon = \frac{(P'_0)^2}{2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) = \frac{(P'_0)^2}{2\mu} \quad (12.31)$$

или
$$P'_0 = \sqrt{2\mu\varepsilon} . \quad (12.32)$$

С учетом (12.29) и (12.32) скорости образовавшихся частиц в Ц-системе определяются как

$$v'_{10} = \sqrt{2\mu\varepsilon}/m_1 \quad \text{и} \quad v'_{20} = \sqrt{2\mu\varepsilon}/m_2 . \quad (12.33)$$

При рассмотрении процесса распада в Л-системе имеем исходную частицу, двигающуюся со скоростью V (или V – скорость движения центра инерции). Скорости движения образовавшихся частиц равны v'_i , где $i = 1$ и 2 . Обозначим для любой из частиц, образующихся при распаде, скорость в Ц-системе как v_0 , а в Л-системе как v . Тогда в соответствии с выражением (12.8) имеем

$$v_0 = v - V \quad (12.34)$$

или
$$v_0^2 = v^2 + V^2 - 2vV \cos \theta, \quad (12.35)$$

где θ – угол вылета частицы, определенный в лабораторной системе измерений, относительно направления вектора скорости V движения центра инерции.

Уравнение (12.35) определяет зависимость скорости движения образовавшейся частицы от направления ее вылета в Л-системе и может быть представлено в виде диаграммы распада (рис. 12.5).

Как видно на рисунке, скорость v определяется вектором, проведенным в какую-либо точку C окружности, а в общем случае сферы с радиусом $R_c = v_0$, из точки A , отстоящей от центра (точки O) на расстояние $r = |V| = V$. В случае, когда $V < v_0$, образующаяся частица может вылетать под любым углом θ , как «вперед», так и «назад» (рис. 12.5,*а*). Если $V > v_0$, частица может вылетать только «вперед» (рис. 12.5,*б*) под углом $\theta \leq \theta_{\max}$. Исходя из диаграммы распада (см. рис. 12.5,*б*) максимальный угол ($\theta_{\max}$) вылета частицы оценивается как

$$\sin \theta_{\max} = v_0/V. \quad (12.36)$$

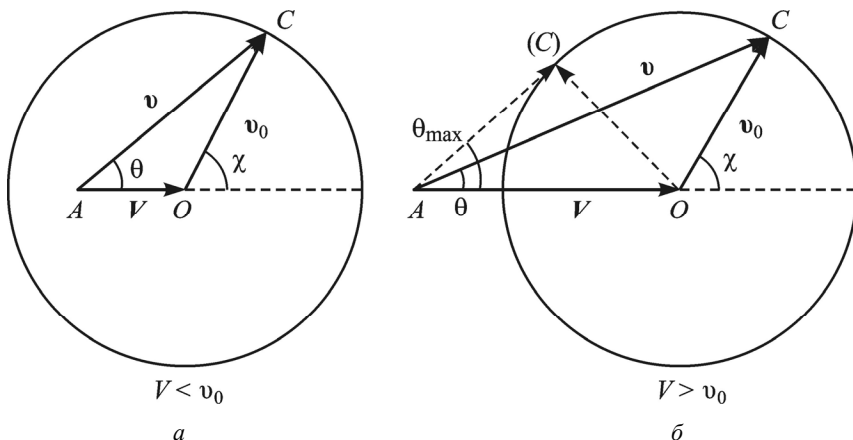


Рис. 12.5. Диаграммы самопроизвольного распада частицы для различных скоростей образующейся частицы: $V < v_0$ (a) и $V > v_0$ (б)

Соотношение между углами вылета частицы в Л- и Ц-системах также находится из диаграммы распада (см. рис. 12.5,а) и имеет вид

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{v_0 \sin \chi}{V + v_0 \cos \chi}. \quad (12.37)$$

В физических исследованиях интерес представляет распад не одной, а многих одинаковых частиц. В связи с этим возникают вопросы, связанные с распределением образовавшихся частиц по энергиям, направлениям (углам вылета) и др. При этом полагают, что все первичные частицы распределены в пространстве хаотически, т.е. в среднем изотропно.

В Ц-системе все образовавшиеся частицы равной массы в соответствии с выражениями (12.33) будут иметь одинаковую скорость и кинетическую энергию, а их распределение по направлениям – изотропно. Следовательно, доля частиц, вылетающих в элемент телесного угла $d\Omega$, пропорциональна величине этого угла:

$$N(d\Omega) = d\Omega/4\pi.$$

Учитывая, что $d\Omega = 2\pi \cdot \sin \chi d\chi$, распределение по углам одинаковых по массе распадных частиц в Ц-системе определяется выражением

$$N(\chi) = \sin \chi d\chi/2. \quad (12.38)$$

12.1.4. Парные столкновения

Упругие столкновения (рассеяние) двух частиц описываются на основе применения законов сохранения энергии и импульса. Как было отмечено во введении, при упругом рассеянии в процессе столкновения не изменяется внутреннее состояние каждой из взаимодействующих частиц. Поэтому для таких столкновений при использовании закона сохранения энергии можно не учитывать внутреннюю энергию частиц и рассматривать только сохранение полной кинетической энергии обеих частиц.

Введем вектор взаимного расстояния взаимодействующих частиц $\mathbf{r}_{21} = \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Тогда относительная скорость движения V данных частиц в Л-системе определяется как

$$V = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2. \quad (12.39)$$

Проще всего столкновение двух частиц описывается в системе отсчета, в которой центр инерции обеих частиц покоится (Ц-система). По соотношениям координат взаимодействующих частиц в Л- и Ц-системах ($\mathbf{r}_{10} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}$ и $\mathbf{r}_{20} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{R}$, где $\mathbf{R}$ – положение центра инерции для двух частиц, которое в общем случае определяется выражением (12.9)) получаем

$$\mathbf{v}_{10} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} V \quad \text{и} \quad \mathbf{v}_{20} = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} V. \quad (12.40)$$

Таким образом, в Ц-системе начальные (до столкновения) импульсы взаимодействующих частиц противоположны по направлению и равны по величине (рис. 12.6,а):

$$|\mathbf{P}_{10}| = |\mathbf{P}_{20}| = \mu V. \quad (12.41)$$

Тогда из закона сохранения импульсов имеем

$$\mathbf{P}'_{10} + \mathbf{P}'_{20} = \mathbf{P}_{10} + \mathbf{P}_{20} = 0.$$

Следовательно, импульсы обеих частиц после столкновения также противоположны по направлению и равны по величине:

$$|\mathbf{P}'_{10}| = |\mathbf{P}'_{20}| = P'_0. \quad (12.42)$$

Абсолютное значение импульса P'_0 определяется из закона сохранения энергии, записываемого в виде

$$\frac{P_{10}^2}{2m_1} + \frac{P_{20}^2}{2m_2} = \frac{(P'_{10})^2}{2m_1} + \frac{(P'_{20})^2}{2m_2}, \quad (12.43)$$

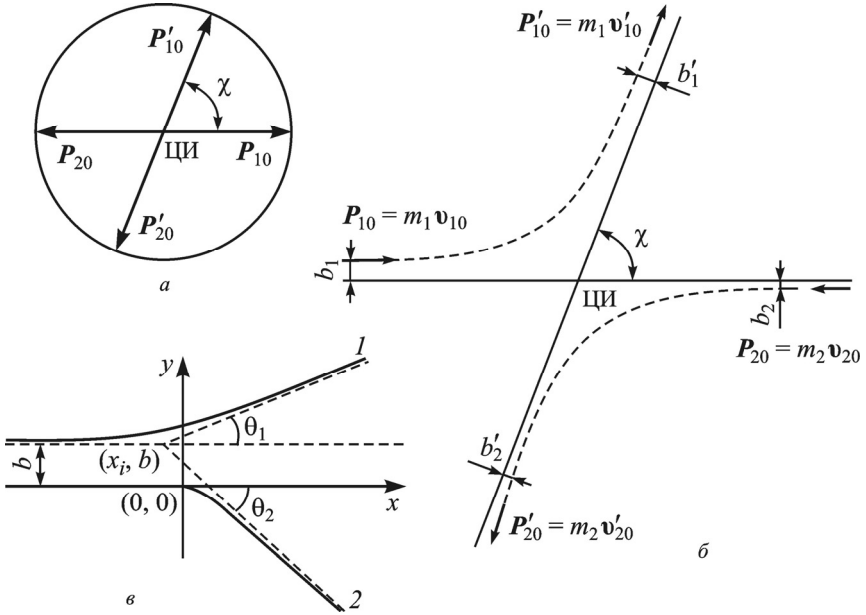


Рис. 12.6. Характеристики рассеяния двух взаимодействующих частиц в Ц-системе (а, б) и Л-системе (в) (а – векторная импульсная диаграмма до и после столкновения; ЦИ – центр инерции)

из которого с учетом выражений (12.41) и (12.42) следует, что после рассеяния абсолютные значения импульсов обеих частиц в системе центра инерции остаются неизменными: $|\mathbf{P}'_{10}| = |\mathbf{P}'_{20}| = \mu V$.

Таким образом, в Ц-системе результат столкновения двух частиц сводится к повороту векторов скоростей обеих частиц, остающихся взаимно противоположными по направлению и неизменными по величине (рис. 12.6, а и б).

Учитывая, что скорости обеих частиц после рассеяния остаются неизменными по величине, с учетом выражения (12.40) их можно представить в виде

$$\mathbf{v}'_{10} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} V \mathbf{n}_0 \quad \text{и} \quad \mathbf{v}'_{20} = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} V \mathbf{n}_0, \quad (12.44)$$

где $\mathbf{n}_0$ – единичный вектор, совпадающий по направлению с вектором скорости $\mathbf{v}'_{10}$ налетающей частицы после взаимодействия.

На рис. 12.6, в показаны траектории движения двух взаимодействующих частиц (кривые 1 и 2) и их асимптоты в Л-системе. Для того чтобы вычислить скорости рассеянных частиц в лабораторной системе измерения в соответствие с выражением (12.8) к значениям скоростей, определяемым по формулам (12.44), необходимо добавить вектор скорости движения центра инерции $\mathbf{R}$, определенный в Л-системе:

$$\mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}'_{10} + \dot{\mathbf{R}}; \quad \mathbf{v}'_2 = \mathbf{v}'_{20} + \dot{\mathbf{R}}, \quad (12.45)$$

где

$$\dot{\mathbf{R}} = \frac{m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2}{m_1 + m_2} = \frac{\mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2}{m_1 + m_2}.$$

Результатами представленного выше рассмотрения, в основном, исчерпываются сведения, которые можно получить из законов сохранения импульсов и энергии. Направление единичного вектора $\mathbf{n}_0$ и, следовательно, скорости $\mathbf{v}'_{10}$ зависит от закона взаимодействия частиц (*потенциала взаимодействия* $U(\mathbf{r})$) и их взаимного расположения (прицельного параметра b). Однако полезную дополнительную информацию можно получить на основе рассмотрения геометрической интерпретации полученных результатов.

Перейдем от выражений (12.45) для скоростей к импульсам рассеянных частиц, умножив значения скоростей на массы m_1 и m_2 соответственно. Тогда с учетом введенной величины приведенной массы μ (см. (12.10)) получим конечные импульсы рассеянных частиц в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{P}'_1 &= \mu V \mathbf{n}_0 + \frac{m_1}{m_1 + m_2} (\mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2) \\ \mathbf{P}'_2 &= -\mu V \mathbf{n}_0 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} (\mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2). \end{aligned} \quad (12.46)$$

Построим окружность в орбитальной плоскости (в общем случае сферу) с радиусом $R_c = \mu V$ и центром в точке O , соответствующей положению центра инерции взаимодействующих частиц. Тогда система уравнений (12.46) может быть представлена в виде векторной диаграммы, приведенной на рис. 12.7, а, где

$$\begin{aligned}\overrightarrow{OC} &= \mu V \mathbf{n}_0 = \mathbf{P}'_{10}, \quad \overrightarrow{OB} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} (\mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2), \\ \overrightarrow{AO} &= -\frac{m_1}{m_1 + m_2} (\mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2).\end{aligned}\quad (12.47)$$

При заданных начальных величинах $\mathbf{P}_1$ и $\mathbf{P}_2$ радиус окружности R_c и положения точек A и B – неизменны, тогда как точка C может иметь любое положение на окружности в орбитальной плоскости в зависимости от закона взаимодействия частиц и их взаимного расположения. При этом $\overrightarrow{AC} = \mathbf{P}'_1$, а $\overrightarrow{CB} = \mathbf{P}'_2$. Рассмотрим частные случаи взаимодействия двух частиц в классическом рассмотрении.

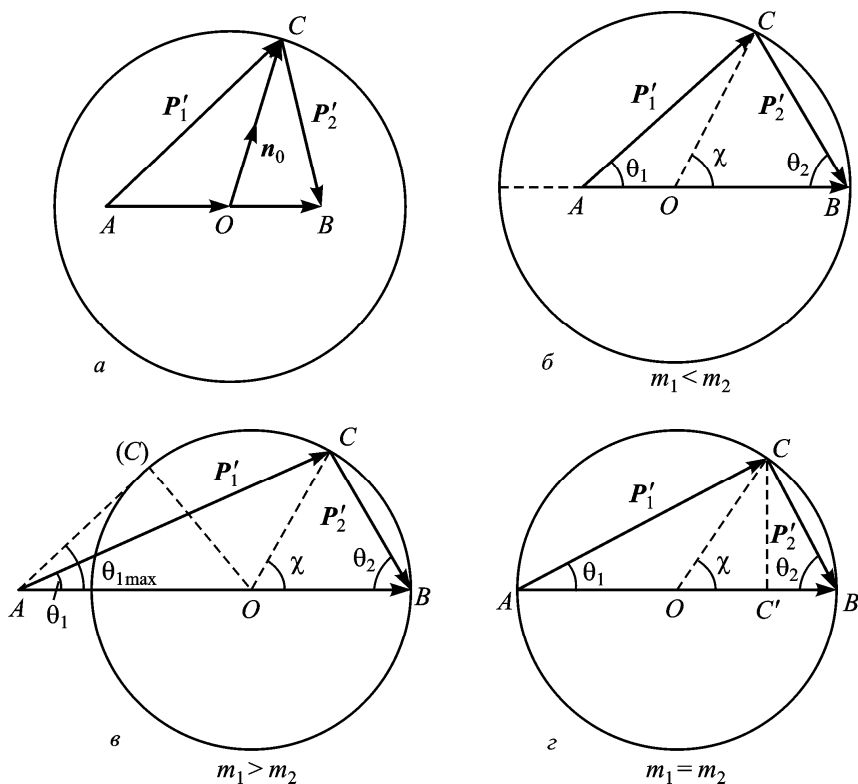


Рис. 12.7. Импульсные диаграммы рассеяния двух классических частиц:
а – взаимодействие двух движущихся частиц, б–в – для покоящейся частицы
мишени при разном соотношении масс

Упругое столкновение налетающей частицы с покоящейся.
 В данном случае взаимодействия, когда одна из частиц (с массой m_2) покоится, ее начальный импульс $\mathbf{P}_2 = 0$. Следовательно, в соответствии с выражениями (12.47) вектор $\overrightarrow{AB} \equiv \mathbf{P}_1$, $\overrightarrow{OB} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{P}_1$, а

$$|\overrightarrow{OB}| = \mu V, \text{ так как } V = |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| = |\mathbf{v}_1|. \text{ Длина отрезка } AO \text{ равна}$$

$$|\overrightarrow{AO}| = \frac{m_1^2}{m_1 + m_2} V.$$

Таким образом, вектор $\overrightarrow{OB}$ по направлению совпадает с импульсом $\mathbf{P}_1$, а по величине – с радиусом окружности $R_c = \mu V$, поэтому точка B находится на окружности (сфере). Точка A располагается внутри окружности при $m_1 < m_2$ (рис. 12.7,б) или вне нее при $m_1 > m_2$ (рис. 12.7,в).

Необходимо отметить, что при $m_1 < m_2$ импульс (скорость) налетающей частицы после рассеяния может иметь любое направление, т.е. угол отклонения θ_1 первой частицы относительно ее начального импульса $\mathbf{P}_1$ может изменяться в интервале от 0 до 180°.

Для случая, когда $m_1 > m_2$, угол θ_1 изменяется от нуля до некоторого максимального значения $\theta_{1\max}$, определяемого как $\theta_{1\max} = \arcsin(m_2/m_1)$ (см. рис. 12.7,в). Следовательно, угол $\theta_1 < \pi/2$, т.е. для налетающей частицы с $m_1 > m_2$ рассеяние назад невозможно.

Из полученных диаграмм рассеяния легко найти соотношение между углами отклонения взаимодействующих частиц в лабораторной системе измерения (θ_i) и в системе центра инерции (χ). Учитывая, что углы θ_i и χ лежат в одной плоскости (что не справедливо в общем случае, когда $\mathbf{v}_2 \neq 0$), из рис. 12.7,б можно получить, что

$$\operatorname{tg} \theta_1 = \frac{\sin \chi}{m_1/m_2 + \cos \chi}, \quad \theta_2 = (\pi - \chi)/2. \quad (12.48)$$

Как следует из выражения (12.48), соотношение между углами рассеяния θ_1 и χ зависит от отношения масс частиц и для $m_1 \ll m_2$ (например, при столкновении электрона с атомом) углы θ_1 и χ приблизительно равны. При этом мишень ведет себя подобно непо-

движному рассеивающему центру или, другими словами, рассеяние в лабораторной системе измерения и в системе центра инерции становится практически одинаковым.

Из приведенных диаграмм (см. рис. 12.7,б) можно получить значения импульсов и скоростей частиц после рассеяния. В частности,

$$P'_2 = 2\mu V \sin(\chi/2) \quad \text{или} \quad v'_2 = \frac{2m_1 V}{m_1 + m_2} \sin(\chi/2);$$

$$v'_1 = P'_1/m_1 = \frac{\sqrt{m_1^2 + m_2^2 + 2m_1 m_2 \cos \chi}}{m_1 + m_2} V. \quad (12.49)$$

С учетом выражений (12.1) и (12.49) можно вычислить энергию E'_2 , передаваемую покоившейся вначале частице (для упрощения обозначений будем использовать T вместо E'_2):

$$E'_2 = T = \frac{4\mu^2 V^2 \sin^2(\chi/2)}{2m_2} = \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} E_1 \sin^2(\chi/2)$$

или $T = \Lambda E_1 \sin^2(\chi/2), \quad (12.50)$

где $\Lambda = \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2}$ – коэффициент эффективности передачи

энергии, зависящий от отношения масс m_1/m_2 : для $m_1 \neq m_2$ значение Λ всегда меньше единицы; $\Lambda = 1$ при $m_1 = m_2$.

Упругое столкновение частиц равных масс. Это важный случай взаимодействия, применимый, например, к рассеянию выбитого атома с кристаллической решеткой, состоящей из таких же атомов (см. п. 12.7). Для таких столкновений диаграмма рассеяния изменяется, так как не только точка B , но и точка A находится на окружности (см. рис. 12.7,з). При этом полученные выше соотношения (12.48) и (12.49) сводятся к следующим:

$$\theta_1 = \chi/2, \quad \theta_2 = (\pi - \chi)/2 \quad (12.51)$$

и $v'_1 = V \cos(\chi/2), \quad v'_2 = V \sin(\chi/2);$

$$E'_1 = E_1 \cos^2(\chi/2), \quad E'_2 = E_1 \sin^2(\chi/2). \quad (12.52)$$

Кроме того, с учетом формул (12.51) из рис. 12.7, з следует, что угол между импульсами P'_1 и P'_2 рассеянных частиц равен $\pi/2$, т.е. после столкновения частицы равных масс разлетаются под прямым

углом друг к другу. Угол отклонения покоившейся частицы (θ_2) при любом отношении масс изменяется в интервале от 0 до $\pi/2$.

Центральные (лобовые) столкновения. В результате таких столкновений угол рассеяния $\chi = \pi$, следовательно, обе частицы после взаимодействия двигаются по одной прямой, и диаграмма рассеяния импульсов трансформируется в прямую линию. При этом, учитывая тот факт, что точка C всегда находится на окружности, для $m_1 < m_2$ она будет находиться на диаметре равном $2R_c$ слева от точки A . Следовательно, импульсы P'_1 и P'_2 частиц после столкновения будут взаимно противоположны. Для $m_1 > m_2$ точка C будет располагаться между точками A и O , т.е. импульсы P'_1 и P'_2 направлены в одну сторону.

В случае лобовых столкновений скорости рассеянных частиц в соответствии с выражениями (12.49) определяются по формулам

$$v'_1 = \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} V \quad \text{и} \quad v'_2 = \frac{2m_1}{m_1 + m_2} V. \quad (12.53)$$

При этом скорость v'_2 имеет наибольшее из возможных значение для данных частиц (масс), а *максимальная энергия* $T_{\max}$, которую может получить в результате столкновения вначале покоившаяся частица, равна

$$T_{\max} = \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} E_1 = \Lambda E_1. \quad (12.54)$$

При лобовых столкновениях частиц равных масс первоначальная кинетическая энергия E_1 налетающей частицы полностью передается мишени ($T_{\max} = E_1$), налетающая частица останавливается, а вначале покоившаяся частица вылетает в направлении, в котором двигалась налетающая частица (см. (12.53)). При лобовых столкновениях частиц с $m_1 \ll m_2$ происходит передача максимального импульса, и передаваемый частице-мишени импульс равен удвоенному начальному импульсу налетающей частицы.

12.1.5. Общее уравнение движения частиц

Для полного описания результатов столкновения двух частиц и определения угла рассеяния χ требуется решение системы уравне-

ний движения с учетом конкретного закона (потенциала) взаимодействия частиц. В классической механике система уравнений движения двух тел, взаимодействующих между собой при заданном потенциале отталкивания $U(r)$, допускает полное решение в общем виде. Рассмотрим сначала более простую эквивалентную задачу об отклонении одной частицы массой m в центральном поле $U(r)$ неподвижного силового центра, расположенного в центре инерции.

Траектория движения частицы в центральном поле симметрична по отношению к прямой, проведенной в ближайшую к центру O точку орбиты (апсиде траектории) (рис. 12.8). В результате этого обе асимптоты траектории пересекают линию апсиды под одинаковыми углами φ_0 (φ – угол, определяющий положение частицы в полярных координатах (r, φ)).

Как видно на рисунке, угол рассеяния частицы в Ц-системе при ее пролете мимо центра инерции (точки O) равен

$$\chi = |\pi - 2\varphi_0|. \quad (12.55)$$

Следовательно, для определения угла χ необходимо установить функциональную зависимость $\varphi = f(r)$, которая может быть получена на основе законов сохранения энергии и момента импульса.

Полная энергия движущейся частицы определяется как

$$mv^2/2 + U(r) = E = \text{const}, \quad (12.56)$$

где v – скорость движущейся частицы. Учитывая, что $v^2 = \left(\frac{dl}{dt}\right)^2 \approx \frac{dl^2}{dt^2}$, а в полярных координатах $dl^2 = dr^2 + r^2 d\varphi^2$, полную энергию можно записать в виде

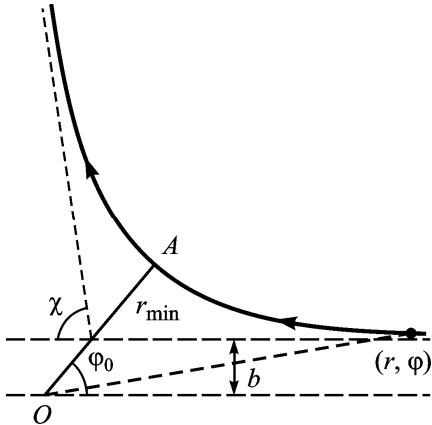


Рис. 12.8. Траектория движения частицы в центральном поле:
 χ – угол рассеяния, $r_{\min}$ – минимальное расстояние между частицами,
 b – прицельный параметр

$$E = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\phi}^2) + U(r). \quad (12.57)$$

Одиночная частица обладает *моментом импульса* $\mathbf{M} = \mathbf{r} \times \mathbf{P}$, и при движении в центральном поле сохраняется проекция момента импульса на любую ось, проходящую через центр инерции, т.е. сохраняется вектор момента $\mathbf{M}$ относительно центра поля (точки O). Учитывая, что $\mathbf{M}$ и $\mathbf{r}$ являются взаимно перпендикулярными, постоянство момента импульса $\mathbf{M}$ означает, что вектор $\mathbf{r}$, определяющий положение частицы, все время остается в одной плоскости – плоскости, перпендикулярной вектору $\mathbf{M}$. Следовательно, траектория движения частицы в поле $U(r)$ лежит в одной плоскости, и момент импульса частицы совпадает с ее обобщенным импульсом ($M = M_z = P_\phi$).

Каждая механическая система характеризуется определенной функцией $L(q, \dot{q}, t)$, называемой *функцией Лагранжа*, где q и $\dot{q}$ – совокупности обобщенных координат и скоростей соответственно. Функция Лагранжа частицы, находящейся во внешнем поле $U(r)$ в общем случае представляется в виде $L = mv^2/2 - U(r, t)$, а в полярных координатах

$$L = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\phi}^2) - U(r). \quad (12.58)$$

Функция (12.58) не содержит в явном виде координаты ϕ , поэтому проекция момента импульса на ось z определяется как

$$M_z = \frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}} = mr^2\dot{\phi} = M$$

и, следовательно,
$$\dot{\phi} = \frac{d\phi}{dt} = \frac{M}{mr^2}. \quad (12.59)$$

Тогда с учетом выражения (12.59) уравнение (12.57) может быть записано в виде

$$E = \frac{m}{2} \left(\dot{r}^2 + \frac{M^2}{m^2 r^2} \right) + U(r),$$

из которого следует, что

$$\dot{r} = \frac{dr}{dt} = \sqrt{\frac{2}{m} [E - U(r)] - \frac{M^2}{m^2 r^2}}. \quad (12.60)$$

Выражая из (12.59) $d\varphi = (M/mr^2) \cdot dt$, с учетом уравнения (12.60) и последующего интегрирования получаем

$$\varphi = \int \frac{(M/mr^2) dr}{\sqrt{\frac{2}{m}[E - U(r)] - \frac{M^2}{m^2 r^2}}} + \text{const} . \quad (12.61)$$

Уравнение (12.61) определяет связь между изменениями полярных координат заданной частицы, двигающейся в потенциальном поле $U(r)$, т.е. описывает ее траекторию (является *уравнением движения*). Следовательно, искомый угол φ_0 может быть определен путем интегрирования выражения (12.61) при изменении расстояния между частицей и центром инерции от бесконечности, где потенциал $U(r)$ бесконечно мал, до *минимального расстояния сближения* с центром ($r_{\min}$):

$$\varphi_0 = \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{(M/mr^2) dr}{\sqrt{\frac{2}{m}[E - U(r)] - \frac{M^2}{m^2 r^2}}} . \quad (12.62)$$

Учитывая, что модуль момента импульса частицы $M = rm v_{\infty} \sin \varphi$, где v_{∞} – скорость частицы на бесконечном удалении от центра инерции, а прицельный параметр $b = r \sin \varphi$ (см. рис. 12.8), после несложных преобразований в уравнении (12.62) в соответствии с выражением (12.55) угол рассеяния χ можно представить в виде

$$\chi = \pi - 2 \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{(b/r^2) dr}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{U(r)}{E}}} . \quad (12.63)$$

Аналогично выражению (12.63) можно записать уравнение для определения угла рассеяния χ в системе центра инерции для двух взаимодействующих частиц при условиях, что расстояние между частицами $r = r_1 + r_2$ ($\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$), а $E = E_{\text{отн}}$ – относительная кинетическая энергия данных частиц, определяемая как

$$E_{\text{отн}} = \frac{\mu V_{\text{отн}}^2}{2} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} E_1. \quad (12.64)$$

Таким образом, искомое уравнение для определения угла рассеяния налетающей частицы в системе центра инерции имеет следующий вид:

$$\chi = \pi - 2 \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{(b/r^2)dr}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{U(r)}{E_{\text{отн}}}}}. \quad (12.65)$$

Как видно из выражения (12.65), для заданного потенциала взаимодействия угол рассеяния χ зависит, как от относительной энергии $E_{\text{отн}}$, так и от прицельного параметра b .

Расстояние минимального сближения частиц соответствует точке их поворота и находится из условия обращения радиальной компоненты скорости в ноль. Следовательно, в соответствие с выражением (12.60) для определения $r_{\min}$ получаем уравнение

$$1 - \frac{b^2}{r_{\min}^2} - \frac{U(r_{\min})}{E_1} \frac{m_1 + m_2}{m_2} = 0, \quad (12.66)$$

из которого следует, что $r_{\min} = f(b, E_{\text{отн}})$, т.е. так же, как и угол χ , зависит от относительной энергии и прицельного параметра.

Необходимо отметить, что точное аналитическое вычисление интеграла в уравнении (12.65) можно выполнить лишь для нескольких простых потенциалов взаимодействия — потенциала жесткой сердцевины, степенных потенциалов типа $U(r) \sim 1/r$ и $U(r) \sim 1/r^2$. Для реальных более сложных потенциалов обычно приходится использовать численные или приближенные методы расчета.

12.1.6. Примеры описания рассеяния в классическом случае

Рассмотрим в качестве примеров описание рассеяния двух частиц для простых потенциалов взаимодействия, допускающих аналитическое решение уравнения (12.65).

Потенциал «жесткой сердцевины». Рассмотрим взаимодействие двух частиц, представляющих собой абсолютно жесткие непроницаемые сферы с радиусами R_1 и R_2 соответственно, для которых взаимодействие равно нулю на расстояниях $r > R_1 + R_2$ и резко возрастает, когда частицы сближаются до расстояния $r = R_1 + R_2$. Таким образом, потенциал «жесткой сердцевины» имеет вид:

$$U(r) = \begin{cases} 0, & r > R_1 + R_2; \\ \infty, & r \leq R_1 + R_2. \end{cases} \quad (12.67)$$

Учитывая, что в выражение (12.67), определяющее вид потенциала $U(r)$, входит лишь сумма радиусов жестких сфер, то вместо взаимодействия двух сфер можно рассматривать просто взаимодействие частицы точечной массы (в качестве налетающей частицы) с непроницаемой сферой (в качестве мишени) радиуса $R = R_1 + R_2$, где R – радиус жесткой сердцевины (рис. 12.9).

Из общего выражения (12.65) для определения угла рассеяния χ налетающей частицы в системе центра инерции для потенциала жесткой сердцевины имеем

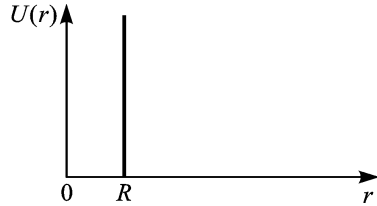


Рис. 12.9. Потенциал жесткой сердцевины

$$\chi = \pi - 2 \int_{r_{\min}=R}^{\infty} \frac{(b / r^2) dr}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2}}} = \pi - 2 \arcsin b/R. \quad (12.68)$$

Следовательно, с учетом формулы (12.68) уравнение, описывающее траекторию движения налетающей частицы для потенциала жесткой сердцевины, имеет вид

$$b = R \cos (\chi/2). \quad (12.69)$$

Выражение (12.69) легко получить из простых геометрических соображений (рис. 12.10): так как вне сферы с радиусом R налетающая частица движется свободно (без взаимодействия с мишенью),

а проникнуть внутрь сферы она не может, то рассеяние частицы представляет собой просто ее отражение от касательной плоскости. При этом траектория движения налетающей частицы складывается из двух прямых линий (отрезков), расположенных симметрично линии, проведенной из центра жесткой сердцевины в точку столкновения частиц.

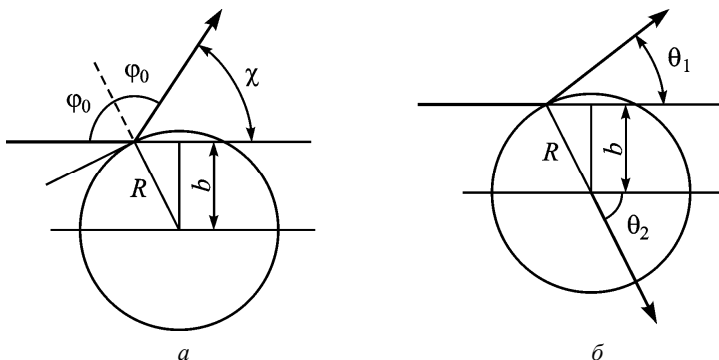


Рис. 12.10. Рассеяние точечной частицы непроницаемой сферой с радиусом R в относительной (а) и лабораторной (б) системах

Как видно на рис. 12.10,а, угол рассеяния $\chi = \pi - 2\varphi_0$, а $b = R \cdot \sin \varphi_0$. Следовательно $b = R \cdot \cos(\chi/2)$.

Используя полученное соотношение $b = R \cdot \cos(\chi/2)$ и выражения (12.15) и (12.16) для определения дифференциальных сечений рассеяния, после дифференцирования получаем:

$$d\sigma(\chi) = \frac{\pi R^2}{2} \sin \chi \cdot d\chi, \quad (12.70)$$

$$d\sigma(\Omega) = \frac{R^2}{4} d\Omega. \quad (12.71)$$

Как следует из выражения (12.71), для потенциала жесткой сердцевины в Ц-системе рассеяние изотропно по телесному углу, так как не зависит ни от угла рассеяния χ , ни от энергии E налетающей частицы.

Интегрируя дифференциальные сечения $d\sigma$ по всем углам, получим, что полное сечение рассеяния $\sigma_{\pi} = \pi R^2$. Это соответствует тому, что прицельная площадь, в которую должна попасть частица

излучения, чтобы рассеяться есть площадь сечения непроницаемой сферы.

Для вычисления дифференциальных сечений рассеяния в Л-системе необходимо выразить угол рассеяния χ через углы θ_1 и θ_2 в соответствии с выражениями (12.48). Тогда при $m_1 < m_2$ получаем

$$d\sigma(\theta_1) = \frac{R^2}{4} \left[2 \frac{m_1}{m_2} \cos \theta_1 + \frac{1 + (m_1^2/m_2^2) \cos 2\theta_1}{\sqrt{1 - (m_1^2/m_2^2) \sin^2 \theta_1}} \right] d\theta_1. \quad (12.72)$$

В случае если $m_1 > m_2$, то

$$d\sigma(\theta_1) = \frac{R^2}{2} \frac{1 + (m_1^2/m_2^2) \cos 2\theta_1}{\sqrt{1 - (m_1^2/m_2^2) \sin^2 \theta_1}} d\theta_1, \quad (12.73)$$

а при $m_1 = m_2$ имеем $d\sigma(\theta_1) = R^2 |\cos \theta_1| d\theta_1$, что можно легко получить прямой подстановкой $\chi = 2\theta_1$ (исходя из (12.48)) в выражение (12.70).

Для первоначально покоившихся частиц (непроницаемых сфер) согласно (12.48) всегда имеем $\theta_2 = (\pi - \chi)/2$. Тогда с учетом формулы (12.70) получаем – $d\sigma(\theta_2) = R^2 |\cos \theta_2| d\theta_2$.

Значительный интерес представляет определение дифференциального сечения рассеяния в зависимости от энергии T , передаваемой в столкновении (энергия, теряемая частицей m_1 , совпадает с энергией, приобретаемой частицей m_2). В соответствии с выражением

(12.50) – $dT = \frac{T_{\max}}{2} \cdot \sin \chi \cdot d\chi$, а из (12.70) следует, что

$\sin \chi \cdot d\chi = \frac{2d\sigma(\chi)}{\pi R^2}$. Таким образом, из двух последних выражений получаем

$$d\sigma(E, T) = \frac{\pi R^2}{T_{\max}} dT, \quad (12.74)$$

где $T_{\max}$ – максимальная энергия, которая может быть передана в столкновениях, определяемая выражением (12.54).

Как следует из выражения (12.74), распределение рассеянных частиц по энергиям оказывается однородным во всем интервале передаваемых энергий от нуля до $T_{\max}$ (рис. 12.11).

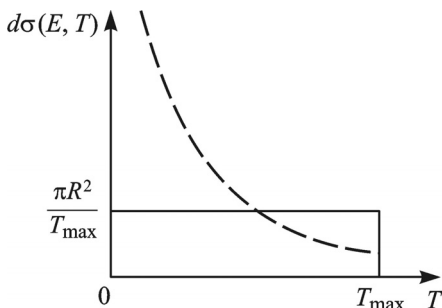


Рис. 12.11. Зависимость дифференциального сечения рассеяния от передаваемой энергии для потенциала жесткой сердцевины (пунктиром показана качественная зависимость для потенциала типа $1/r$)

Таким образом, изотропное распределение по углам рассеяния (см. (12.71)) и равномерное распределение передаваемой энергии (см. (12.74)) – две характерные особенности рассеяния частиц для потенциала жесткой сердцевины.

Рассмотрение рассеяния частиц с использованием потенциала жесткой сердцевины в рамках классического описания можно применять лишь для доста-

точно высоких относительных энергий взаимодействующих частиц, так как $r_{\min} = R = \text{const}$ и в соответствии с критерием (12.28)

должно выполняться условие $\frac{\tilde{\lambda}(E_{\text{отн}})}{R} \ll \chi$.

Степенные потенциалы типа $U(r) = \text{const} \cdot r^{-n}$, где показатель степени n равен единице или двум.

Степенной потенциал $U(r) = \alpha/r$ известен по задаче Кеплера в небесной механике о притяжении между двумя телами с массами m_1 и m_2 ($\alpha = \gamma \cdot m_1 \cdot m_2$, где γ – гравитационная постоянная) и по *кулоновскому рассеянию*, описывающему взаимодействие двух точечных зарядов $q_1 = z_1 e$ и $q_2 = z_2 e$ (e – заряд электрона, z_i – атомный номер элемента), для которого $\alpha = (q_1 \cdot q_2)$. Потенциал $U(r) = \alpha/r$ является притягивающим при $\alpha < 0$ и отталкивающим при $\alpha > 0$.

Из общего решения задачи, определяющего траекторию движения классических частиц (см. выражение (12.65)), для степенного потенциала $U(r) = \alpha/r$ получаем

$$\chi = \pi - 2 \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{b/r^2 \cdot dr}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{\alpha}{rE_{\text{отн}}}}}, \quad (12.75)$$

где $r_{\min}$ в соответствие с общим выражением (12.66) определяется из уравнения

$$1 - \frac{b^2}{r_{\min}^2} - \frac{\alpha}{r_{\min} E_{\text{отн}}} = 0. \quad (12.76)$$

Из уравнения (12.76) следует, что

$$r_{\min} = \frac{\alpha}{2E_{\text{отн}}} + \left(\frac{\alpha^2}{4(E_{\text{отн}})^2} + b^2 \right)^{1/2} \quad (12.77)$$

или

$$r_{\min} = b \left\{ \frac{\alpha}{2bE_{\text{отн}}} + \left[1 + \left(\frac{\alpha}{2bE_{\text{отн}}} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}. \quad (12.78)$$

После интегрирования уравнения (12.75) с использованием значения $r_{\min}$, определяемого выражением (12.78), получаем

$$\chi = 2 \arcsin \frac{\alpha/2bE_{\text{отн}}}{\left[1 + (\alpha/2bE_{\text{отн}})^2 \right]^{1/2}}$$

или

$$\sin(\chi/2) = \frac{\alpha/2bE_{\text{отн}}}{\left[1 + (\alpha/2bE_{\text{отн}})^2 \right]^{1/2}}. \quad (12.79)$$

С учетом соотношения между тригонометрическими функциями $\sin(\chi/2)$ и $\text{tg}(\chi/2)$

$$\sin(\chi/2) = \frac{\text{tg}(\chi/2)}{[1 + \text{tg}^2(\chi/2)]^{1/2}},$$

из уравнения (12.79) следует, что $\text{tg}(\chi/2) = \alpha/2bE_{\text{отн}}$ или

$$b^2 = \frac{\alpha^2}{4(E_{\text{отн}})^2} \text{ctg}^2(\chi/2). \quad (12.80)$$

Тогда дифференциальные сечения рассеяния, определяемые выражениями (12.15) и (12.16), с учетом полученного соотношения (12.80) определяются как

$$d\sigma(\chi) = \pi \left(\frac{\alpha}{2E_{\text{отн}}} \right)^2 \frac{\cos(\chi/2)}{\sin^3(\chi/2)} d\chi, \quad (12.81)$$

$$d\sigma(\Omega) = \left(\frac{\alpha}{4E_{\text{отн}}} \right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4(\chi/2)}. \quad (12.82)$$

Выражение (12.82) называется *формулой Резерфорда*, оно не зависит от знака константы α и может быть использовано как для отталкивающего, так и для притягивающего потенциалов типа $1/r$.

Используя соотношение (12.50) для передаваемой в столкновениях энергии T , имеем $\cos(\chi/2)d\chi = \frac{dT}{T_{\text{max}} \sin(\chi/2)}$. Тогда из выражения (12.81) получаем

$$d\sigma(T, E) = \pi \left(\frac{\alpha}{2E_{\text{отн}}} \right)^2 \frac{dT}{T_{\text{max}} \sin^4(\chi/2)}$$

или
$$d\sigma(T, E) = \frac{\pi\alpha^2}{4} \frac{T_{\text{max}}}{(E_{\text{отн}})^2} \frac{dT}{T^2}. \quad (12.83)$$

Подставляя в формулу (12.83) выражения (12.54) и (12.64), определяющие соответственно значения T_{max} и $E_{\text{отн}}$, дифференциальное сечение рассеяния $d\sigma(T)$ можно записать в виде

$$d\sigma(T, E_1) = \frac{\pi\alpha^2}{E_1} \frac{m_1}{m_2} \frac{dT}{T}. \quad (12.84)$$

Из выражения (12.84) следует, что в столкновениях, описываемых потенциалом типа $1/r$, существенно преобладают малые величины передаваемой энергии (рассеяние вперед). Это обусловлено дальнедействующим характером силового поля, убывающего с увеличением расстояния, поэтому в среднем налетающая частица проходит лишь через области слабых сил взаимодействия и, следовательно, передает только небольшую энергию.

Степенной потенциал $U(r) = \beta/r^2$. Данный потенциал не соответствует какой-либо известной физической системе в отличие от потенциала $U(r) = \alpha/r$. Однако он является весьма полезным при оценочных расчетах в качестве приближения для реальных потенциалов и отталкивающим при $\beta > 0$.

Подставляя данный потенциал в выражение (12.65), угол рассеяния налетающей частицы в Ц-системе определяется как

$$\chi = \pi - 2 \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{b/r^2}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{\beta}{r^2 E_{\text{отн}}}}} dr. \quad (12.85)$$

Из условия (12.66) имеем, что $r_{\min}^2 = b^2 + \beta/E_{\text{отн}}$. Тогда после интегрирования выражения (12.85) получаем

$$\chi = \pi \left[1 - \frac{b}{(b^2 + \beta/E_{\text{отн}})^{1/2}} \right]. \quad (12.86)$$

Используя выражения (12.15), (12.16) и (12.86), дифференциальные сечения рассеяния представляются в виде

$$\begin{aligned} d\sigma(\chi) &= \frac{\beta}{E_{\text{отн}}} \frac{2\pi^3 (\pi - \chi)}{\chi^2 (2\pi - \chi)^2} d\chi, \\ d\sigma(\Omega) &= \frac{\beta}{E_{\text{отн}}} \frac{1}{\sin \chi} \frac{\pi^2 (\pi - \chi)}{\chi^2 (2\pi - \chi)^2} d\Omega. \end{aligned} \quad (12.87)$$

В случае малых углов рассеяния ($\chi \ll 1$) имеем – $T/T_{\max} = \sin^2(\chi/2) \approx (\chi/2)^2$. С учетом последнего приближения дифференциальное сечение передачи энергии определяется выражением

$$d\sigma(T/T_{\max}) = \frac{\pi^2 \beta}{8E_{\text{отн}}} \frac{1}{(T/T_{\max})^{3/2}} d(T/T_{\max}). \quad (12.88)$$

12.2. Виды потенциалов ионно-атомного взаимодействия

На практике часто необходимо исследовать (знать) взаимодействие быстрых ионов из падающего извне пучка или атомов отдачи с большой энергией, образующихся внутри мишени, с атомами твердого тела. Для описания такого рассеяния (без учета неупругих процессов – возбуждения электронов и ядер, ионизации и др.), как следует из уравнения (12.65), нужно знать аналитическое выраже-

ние для потенциала взаимодействия $U(r)$, определяющегося увеличением полной энергии системы из двух атомов в основном состоянии во время их медленного сближения из бесконечности до относительного расстояния r . Для сферически симметричных атомов (ионов) $U(r)$ считают центральным, следовательно, $U(\mathbf{r}) = U(r)$.

К сожалению, для потенциала $U(r)$ нет единой аналитической формулы, пригодной для любого значения r . Для выбора вида $U(r)$ разработано несколько методов, каждый из которых применим внутри ограниченного интервала относительного расстояния между частицами. При этом какой метод (потенциал) лучше определяется величиной $r_{\min}$, которая, в свою очередь, определяется относительной кинетической энергией ($E_{\text{отн}}$) взаимодействующих частиц, зависящей (см. (12.64)) от кинетической энергии налетающей частицы.

Существует эмпирическое правило, согласно которому столкновения, приводящие к заметному рассеянию, определяются потен-

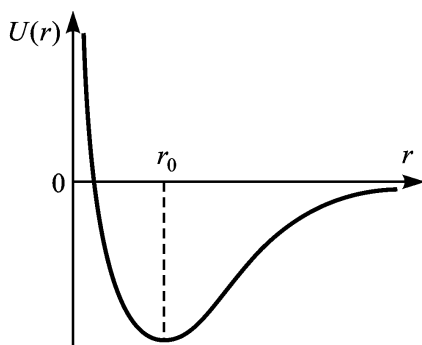


Рис. 12.12. Зависимость эффективной потенциальной энергии межатомного взаимодействия от расстояния (r_0 – равновесное межатомное расстояние)

циалом на расстояниях порядка половины или меньше равновесного расстояния r_0 между ближайшими атомами мишени, т.е. при $r \leq 1 \text{ \AA}$ (рис. 12.12). На таких расстояниях можно пренебречь всякого рода дальнедействующими межатомными силами, в частности, притяжения, определяющими силы связи, равновесные расстояния в твердом теле, упругие постоянные и другие.

Как правило, значительные величины энергии E_1 для рассматриваемых столкновений приводят к глубокому взаимному проникновению электронных оболочек сталкивающихся частиц. Это означает, что описывающий рассеяние потенциал является потенциалом чистого отталкивания и определяется электронами внутренних оболочек. Следовательно, различиями рассеяния иона на атоме или атома на атоме можно пренебречь, если они соответ-

ствуют одному химическому элементу. Однако даже при таких упрощениях вычисление межатомного потенциала – сложная задача. Строгий подход применяется для простейших атомов и ограничивается статистическими моделями атома:

1) моделью Томаса–Ферми, согласно которой атом представляет собой положительное ядро, окруженное непрерывно распределенными электронами (совокупность атомных электронов рассматривается как электронный газ);

2) моделью Томаса–Ферми–Дирака, по которой положительное ядро окружено непрерывно распределенными электронами, с учетом обменных эффектов взаимодействия электронов.

Точность модели Томаса–Ферми увеличивается с ростом атомного номера элемента, т.е. числа обобществленных атомных электронов. Преимущество данной модели в том, что она дает универсальный потенциал взаимодействия $U_0(r)$ между любыми двумя атомами, известный как *потенциал Томаса–Ферми*, и широко используемый для расчета атомного рассеяния. Данный потенциал учитывает экранирующее действие электронов двух атомов с зарядами z_1e и z_2e и представляется в виде

$$U(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \varphi(r/a_\phi). \quad (12.89)$$

Как видно из выражения (12.89), этот потенциал представляет собой экранированный кулоновский потенциал с *функцией экранирования* $\varphi(r/a_\phi)$, где a_ϕ – характерная длина (радиус) экранирования, введенная Фирсовым. *Радиус экранирования* по Фирсову вычисляется как $a_\phi = 0,8853a_n(z_1^{1/2} + z_2^{1/2})^{-2/3} = 0,47(z_1^{1/2} + z_2^{1/2})^{-2/3}$ [Å], где $a_n = 0,529$ Å – Боровский радиус (радиус первой электронной орбиты для водорода); по Линдхарду, Шарффу, Шютту $a_\phi = 0,8853a_n(z_1^{2/3} + z_2^{2/3})^{-1/2}$. В случае, если налетающая частица представляет собой точечный заряд (например, H^+ , D^+ , α -частица), то $U(r)$ приблизительно соответствует потенциалу Томаса–Ферми для отдельного атома и $a_\phi = 0,47 z_2^{-1/3}$ [Å].

Функцию экранирования вводят или на основании теоретических моделей, или эмпирически. При этом функцию $\varphi(r/a_\phi)$, необходимо выбирать таким образом, чтобы ее использование давало

максимальное приближение к реальному взаимодействию по крайней мере для того диапазона расстояний r , который определяет интересный нас эффект рассеяния атомов. Кроме того, желательно, чтобы функция имела удобную для математической обработки форму. Функция экранирования была табулирована.

Приближенные аналитические выражения для функции $\varphi(r/a_\phi)$ были предложены несколькими авторами для различных расстояний между взаимодействующими частицами. В случае, когда достигаемое расстояние сближения частиц мало ($r \leq 16a_\phi$), можно использовать следующие функции:

1) $\varphi(x) = A \cdot x \cdot \exp(-kx^{1/4})$, где $x = r/a_\phi$ ($0,3 \leq x \leq 16$), $A = 317$, $k = 6,62$;

2) $\varphi(x) = [1 + (x/\alpha)^\beta]^\gamma$, где $\alpha = 5,2$, $\beta = 0,8$, $\gamma = 3,7$;

3) $\varphi(x) = 1 - x/(x^2 + 3)^{1/2}$.

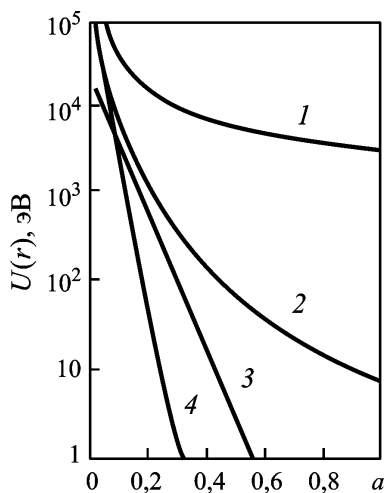


Рис. 12.13. Зависимости различных межатомных потенциалов взаимодействия от расстояния для меди:

- 1 – кулоновский потенциал,
 - 2 – потенциал Томаса-Ферми,
 - 3 – потенциал Борна-Майера,
 - 4 – потенциал Бора
- (a – период решетки)

При более высоких значениях расстояния сближения ($r \geq 1 \text{ \AA}$) потенциал Томаса-Ферми убывает медленно с увеличением расстояния (рис. 12.13) главным образом вследствие пренебрежения обменного взаимодействия между электронами, поэтому для этого интервала расстояний лучше подходит приближенная функция экранирования, предложенная Мольером:

$$\varphi(x) = 0,35 \exp(-0,3x) + 0,55 \exp(-1,2x) + 0,1 \exp(-6x).$$

В последнем случае потенциал Томаса-Ферми называют «*потенциалом Мольера*».

Потенциал Томаса-Ферми наиболее подходит для описания взаимодействия между атомами с относительно большими атомными номерами в диапазонах

интересующих расстояний. Для атомов с малыми z теория Томаса–Ферми неприменима для любого расстояния между частицами.

Если отвлечься от статистических теорий атома, обычный метод определения $U(r)$ – использование эмпирических и полуэмпирических функций. При этом для очень малых r , когда кулоновское взаимодействие заряженных ядер изменяется благодаря экранированию атомными электронами, используют *потенциал Бора* с экспоненциальной функцией экранирования:

$$U(r) = z_1 z_2 e^2 (4\pi\epsilon_0 r)^{-1} \exp(-r/a_b), \quad (12.90)$$

где $a_b = a_n (z_1^{2/3} + z_2^{2/3})^{-1/2}$ – параметр экранирования.

Для потенциала Бора экспоненциальная функция экранирования рассматривается, как грубое приближение функции экранирования Томаса–Ферми. Она дает более быстрое убывание потенциала $U(r)$ с увеличением расстояния. При этом для относительно больших расстояний, когда становится существенным влияние внешних электронных оболочек, потенциал Бора неудовлетворительно описывает взаимодействие, так как слишком быстро убывает с увеличением расстояния (см. рис. 12.13). Для таких расстояний использовали несколько видов пробных функций, применимых к атомам различных элементов, включая с малыми атомными номерами. В частности, для таких условий весьма распространен и популярен *потенциал Борна–Майера*, который описывает отталкивание ионов с замкнутыми оболочками:

$$U(r) = A \exp(-r/a_{\text{БМ}}), \quad (12.91)$$

где A и $a_{\text{БМ}}$ – определяемые (подгоночные) параметры.

Другой простой потенциал – степенной потенциал типа

$$U(r) = C/r^n, \quad (12.92)$$

где C и n – варьируемые параметры, причем $C > 0$, а показатель степени n может принимать любые значения.

И, наконец, используют интерполяционную формулу:

$$U(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{a'} \frac{\exp(-r/a_m)}{1 - \exp(-r/a')}, \quad (12.93)$$

где a_m и a' – подгоночные параметры.

Очевидно, что, так как все представленные выше потенциалы дают различную зависимость на разных расстояниях (за исключением очень малых значений r), не один из них (а также других возможных) не может подходить при описании рассеяния для всех межатомных расстояний.

Для описания взаимодействия «голых ядер» с зарядами z_1e и z_2e используется *потенциал Кулона*

$$U(r) = k \frac{z_1 z_2 e^2}{r}, \quad (12.94)$$

где $k = 1/4\pi\epsilon_0$ – *постоянная Кулона* ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – *электрическая постоянная*).

Чисто кулоновский потенциал можно использовать только в случае больших энергий ионов, когда ядра сталкивающихся частиц сближаются на расстояния меньше радиуса экранирования. При облучении ионами со средними энергиями, которые обычно используются в практических целях, такое условие не выполняется, поэтому при расчете потенциала взаимодействия должно быть учтено экранирующее действие электронов.

12.3. Приближенные методы описания рассеяния

Строгое аналитическое описание процессов рассеяния возможно лишь в некоторых частных случаях, примеры которых были рассмотрены выше в п. 12.1.6, и которые, однако, оказываются наименее реальными. Поэтому при рассмотрении реальных случаев, вообще говоря, приходится ограничиваться численными решениями или приближенными аналитическими методами.

Существуют два подхода для приближенного описания классического рассеяния. Первый – использование точного аналитического выражения (12.65) для угла рассеяния χ и подгоночного (приближенного) потенциала взаимодействия $U_{\text{пр}}(r)$. Во втором, наоборот, для точного (истинного) потенциала $U_0(r)$ используют приближенный закон рассеяния в двух предельных случаях:

- *скользящие соударения*, когда угол отклонения достаточно мал ($\chi \ll 1$). Это так называемое рассеяние вперед, которое реали-

зуется при взаимодействии частиц с большим прицельным параметром b и высокой относительной кинетической энергией $E_{\text{отн}}$;

- *центральные (лобовые)* или почти центральные *соударения*, когда угол отклонения большой $\chi \leq \pi$ – рассеяние назад. Подобные столкновения происходят при условии, когда мал прицельный параметр ($b \rightarrow 0$) или мала относительная кинетическая энергия.

Рассмотрим кратко данные приближенные методы классической теории рассеяния (столкновений), которых практически достаточно для большинства оценочных расчетов.

12.3.1. Приближенные потенциалы и условия их выбора

При заданном (выбранном) потенциале взаимодействия $U(r)$ между налетающей частицей и мишенью, который будем считать отталкивающим и монотонно убывающим с расстоянием, задача об описании рассеяния сводится к определению угла рассеяния χ при определенном значении относительной энергии $E_{\text{отн}}$ и прицельном расстоянии b , при этом $\chi = f(E_{\text{отн}}, b)$.

Интеграл в выражении (12.65) вычисляется в элементарных функциях только для нескольких частных видов потенциалов отталкивания:

- 1) для потенциала жесткой сердцевины (см. (12.67), где $R = R_1 + R_2$ – радиус жесткой сердцевины);

- 2) для степенных потенциалов типа $U(r) = a_n r^{-n}$, где $a_n = \text{const} > 0$; $n = 1$ или 2 (еще при некоторых целых и полуцелых значениях n получаются эллиптические функции);

- 3) при линейной комбинации степенных потенциалов вида $U(r) = b_1 r^{-1} + b_2 r^{-2}$, где b_1 и b_2 – произвольные постоянные;

- 4) когда степенные потенциалы или их линейные комбинации обрезаются, т.е. полагают, что значение $U(r) = 0$ при $r > r_c$. Величина r_c – называется *радиусом обрезания*, а получаемый потенциал – *обрезанным потенциалом*. При этом для данных потенциалов в функциях типа $U(r) = a_n r^{-n}$ можно добавить слагаемые с

$n = 0$, $n = 1$ и $n = 2$. Следовательно, обрезанные потенциалы имеют вид

$$U(r) = \begin{cases} b_0 + b_1 r^{-1} + b_2 r^{-2}, & r < r_c. \\ 0, & r > r_c. \end{cases} \quad (12.95)$$

Для потенциала (12.95) интеграл в выражении (12.65) остается элементарным.

На практике реальный потенциал взаимодействия $U_0(r)$ не имеет такой простой формы как выражения в п. 1–4, и, следовательно, угол рассеяния χ нельзя выразить через простые функции. Одним из способов преодоления этого ограничения является замена *истинного* (реального) *потенциала* $U_0(r)$ *приближенным потенциалом* взаимодействия $U_{\text{пр}}(r)$, представляемым в виде одной из функций в п. 1–4. При этом основой такого подхода является подгонка $U_{\text{пр}}(r)$ подходящего вида к истинному $U_0(r)$ на некотором расстоянии r_0 между взаимодействующими частицами, дающем наибольший вклад в рассеяние, например, при r_{min} (т.е. в точке максимального сближения частиц). При такой подгонке определяются значения констант в выражении $U_{\text{пр}}(r)$.

Для более близкой подгонки приближенного потенциала к реальному необходимо выполнение трех условий:

- 1) $U_{\text{пр}}(r_0) = U_0(r_0)$ – равенство потенциалов;
- 2) $\frac{dU_{\text{пр}}(r_0)}{dr} = \frac{dU_0(r_0)}{dr}$ – согласование наклона кривых в данной

точке r_0 ;

- 3) $\frac{d^2 U_{\text{пр}}(r_0)}{dr^2} = \frac{d^2 U_0(r_0)}{dr^2}$ – согласование степени кривизны.

При этом главным условием является согласование наклона кривых, т.е. условие 2, которое определяет равенство сил, действующих на расстоянии r_0 , и, следовательно, определяет характер и степень рассеяния.

Таким образом, выбор подходящего приближенного потенциала взаимодействия зависит от достигаемого минимального расстояния

сближения между частицами, т.е. при заданном прицельном параметре от их относительной кинетической энергии.

12.3.2. Приближенные выражения для описания рассеяния

Для описания рассеяния в предельных случаях (скользящие и центральные столкновения) используют приближенный закон рассеяния и истинный потенциал взаимодействия $U_0(r)$.

Скользящие соударения. Рассмотрим случай скользящих соударений, когда рассматриваются столкновения, происходящие при больших прицельных расстояниях, для которых поле $U(r)$ является слабым, а угол отклонения θ_1 мал (рис. 12.14).

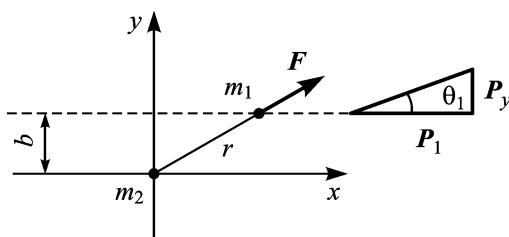


Рис. 12.14. Схема рассеяния для случая скользящих соударений в Л-системе

Используем Л-систему отсчета. Пусть ось x совпадает с начальным импульсом P_1 налетающей частицы, а ось y находится в плоскости рассеяния (xy) и перпендикулярна направлению импульса P_1 .

Для малых углов рассеяния θ_1 в первом приближении можно считать, что частица мишени – неподвижна, а мимо нее пролетает быстрая налетающая частица. При этом скорость v_1 налетающей частицы не изменяется, а ее траекторию движения приближенно можно считать прямой линией. Тогда из соображений симметрии следует, что компонента силы F , действующей на налетающую частицу, параллельная направлению ее движения (F_x), при усреднении по времени обращается в нуль.

С другой стороны, компонента силы F_y , действующая на налетающую частицу вдоль оси y , всегда имеет одно и тоже направление, перпендикулярное направлению ее движения. Учитывая, что

$\mathbf{F} = -\text{grad}U$, имеем: $F_y = -\frac{\partial U(r)}{\partial y} = -\frac{\partial U(r)}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial y}$. Тогда с учетом того, что $r^2 = x^2 + y^2 \approx x^2 + b^2$, получаем

$$F_y \cong -\frac{\partial U(r)}{\partial r} \frac{b}{r}. \quad (12.96)$$

Возникающая компонента силы F_y создает импульс P'_{1y} , сообщаемый налетающей частице перпендикулярно к направлению ее движения и вызывающий ее отклонение. Величина импульса P'_{1y} определяется как

$$P'_{1y} = \int_{-\infty}^{+\infty} F_y(t) dt = 2 \int_0^{+\infty} F_y(t) dt = \frac{2}{v_1} \int_0^{+\infty} F_y(x) dx. \quad (12.97)$$

В результате рассеяния имеем очевидное равенство: $\sin \theta_1 = P'_{1y}/P'_1$, из которого вследствие малости углов рассеяния

$\theta_1 \approx P'_{1y}/P'_1$. Следовательно, $\theta_1 = \frac{2}{v_1 P'_1} \int_0^{\infty} F_y(x) dx$ или с учетом выражения (12.96)

$$\theta_1 \cong \frac{2}{v_1 P'_1} \int_b^{+\infty} \left(-\frac{\partial U(r)}{\partial r} \frac{b}{r} \right) \frac{r dr}{\sqrt{r^2 - b^2}}.$$

Таким образом,

$$\theta_1 \cong \frac{1}{E_1} \int_b^{+\infty} \left(-\frac{\partial U(r)}{\partial r} \right) \frac{b dr}{\sqrt{r^2 - b^2}}. \quad (12.98)$$

Полученное приближенное выражение (12.98) для угла рассеяния движущейся частицы в Л-системе применимо для любого заданного разумного потенциала $U_0(r)$, пока угол рассеяния θ_1 мал, т.е. при больших величинах энергии E_1 или прицельного параметра b . Это так называемое *импульсное приближение*, потому что угол отклонения вычисляется с помощью импульса вида (12.97).

Передаваемая при скользящих соударениях энергия T может быть оценена, как $T = (P'_{1y})^2/2m_2$, и с учетом, что $P'_{1y} \approx P'_1\theta_1$, и формулы (12.98) равна

$$T \cong \frac{m_1}{m_2} \frac{1}{E_1} \left[\int_b^{+\infty} \left(-\frac{\partial U(r)}{\partial r} \right) \frac{b dr}{\sqrt{r^2 - b^2}} \right]^2. \quad (12.99)$$

Из выражений (12.98) и (12.99) следует, что в импульсном приближении угол рассеяния и передаваемая энергия обратно-пропорциональны кинетической энергии налетающей частицы.

Центральные соударения. При рассмотрении соударений, близких к *центральному* (лобовым), когда угол рассеяния $\chi \leq \pi$, используется так называемое приближение твердых шаров. Полагая, что $b \rightarrow 0$, из уравнения (12.66) для определения $r_{\min}$ имеем

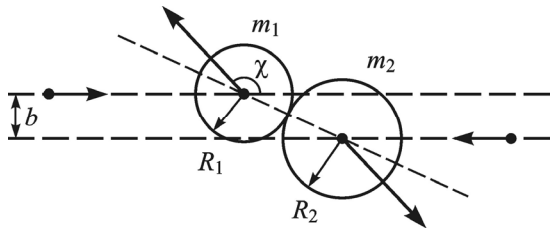
$$U(r_{\min}) = E_{\text{отн}} = \frac{m_2 E_1}{m_1 + m_2}.$$

При этом, если считать, что истинное значение $r_{\min}$ слабо зависит от величины прицельного параметра, то приближенно сталкивающиеся частицы можно заменить твердыми сферами с радиусами R_1 и R_2 , а их сумма $R_1 + R_2 = r_{\min}$.

Тогда по аналогии с рассеянием точечной массы непроницаемой сферой с радиусом R , из геометрических соображений (рис. 12.15) имеем $b = (R_1 + R_2) \cos(\chi/2)$ или $b = r_{\min} \cos(\chi/2)$. Тогда, используя ранее полученные выражения (12.70) и (12.74), можно записать

$$d\sigma(\chi) = \frac{\pi r_{\min}^2}{2} \sin \chi d\chi, \quad d\sigma(T) = \frac{\pi r_{\min}^2}{T_{\max}} dT. \quad (12.100)$$

Рис. 12.15. Схема соударений, близких к лобовым, в приближении твердых шаров (b – прицельный параметр, χ – угол рассеяния, R_1 и R_2 – радиусы твердых шаров)



При условии, что $b \rightarrow 0$, в общем аналитическом выражении (12.65), определяющем угол отклонения налетающей частицы в Ц-системе, можно пренебречь членом b^2/r^2 и, заменяя $r_{\min}(b) = r_{\min}(b=0) = r_{\min}(0)$, где $r_{\min}(0)$ – расстояние минимального сближения частиц при центральном столкновении, получаем

$$\chi = \pi - 2b \int_{r_{\min}(0)}^{\infty} \frac{dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{U(r)}{E_{\text{отн}}}}} . \quad (12.101)$$

С другой стороны, уравнение (12.68) для рассеяния жесткой сердцевиной при $b \rightarrow 0$ имеет вид

$$\chi = \pi - 2 \arcsin b/R \approx \pi - 2b/R . \quad (12.102)$$

Сравнение выражений (12.101) и (12.102) показывает, что в первом приближении квазицентрального столкновения можно описать как столкновение с жесткой сердцевиной, причем эффективный радиус жесткой сердцевины $R_{\text{эф}}$ равен

$$\frac{1}{R_{\text{эф}}} = \int_{r_{\min}(0)}^{\infty} \frac{dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{U(r)}{E_{\text{отн}}}}} . \quad (12.103)$$

При этом, как показывают численные оценки, для потенциалов отталкивания $R_{\text{эф}}$ всегда меньше, чем $r_{\min}(0)$.

12.4. Основы рассеяния релятивистских частиц

Одно из ограничений классического описания рассеяния проявляется при существенном увеличении скорости налетающей частицы, которая начинает составлять заметную долю от скорости света. В таком случае необходимо применять релятивистское описание рассеяния. Как отмечалось в п. 12.1.2, в качестве количественного критерия необходимости рассмотрения релятивистского описания рассеяния можно использовать, например, условие $E_1 > 0,01 m_1 c^2$, где $m_1 c^2$ – энергия покоя налетающей частицы.

Для релятивистской частицы с массой покоя m_1 и скоростью v_1 релятивистская масса m_1 и кинетическая энергия E_1 определяются

выражениями (12.2) и (12.3) соответственно, а импульс $\mathbf{P}_1$ и релятивистская (полная) энергия ε_1 – выражениями (12.24) и (12.25) соответственно.

Введем величину $\beta_1 = 1 - v_1^2 / c^2$. Тогда по определению импульса и полной энергии релятивистской частицы имеем соотношения $\mathbf{P}_1 = m_1 \mathbf{v}_1 / \beta_1^{1/2}$ и $\varepsilon_1 = m_1 c^2 / \beta_1^{1/2}$, из которых следует, что

$$\mathbf{P}_1 = \frac{\varepsilon_1}{c^2} \mathbf{v}_1. \quad (12.104)$$

Используя выражение (12.104), можно получить полезное соотношение между величиной релятивистской энергии и импульса частицы

$$\frac{\varepsilon_1^2}{c^2} = P_1^2 + m_1^2 c^2. \quad (12.105)$$

При описании релятивистского рассеяния энергию ε_1 и импульс $\mathbf{P}_1$ можно рассматривать как компоненты *четырёхмерного вектора* (4-вектора) энергии–импульса типа $(a_1, a_2, a_3, a_4) = \left(P_x, P_y, P_z, \frac{i\varepsilon_1}{c} \right)$, где P_x, P_y, P_z – декартовы координаты компонент импульса $\mathbf{P}_1$, $i = (-1)^{1/2}$ – мнимое число.

При переходе от лабораторной (или любой инерциальной) системы отсчета к другой инерциальной системе, движущейся со скоростью V параллельно оси x Л-системы, используют *преобразования Лоренца* компонент произвольного 4-вектора, в соответствии с которыми имеем,

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{a_{10} - i(V/c)a_{40}}{(1 - V^2/c^2)^{1/2}}; & a_4 &= \frac{a_{40} + i(V/c)a_{10}}{(1 - V^2/c^2)^{1/2}}; \\ a_2 &= a_{20}; & a_3 &= a_{30}, \end{aligned} \quad (12.106)$$

где индекс «0» относится к преобразованной системе.

Следовательно, с учетом выражений (12.106) для вектора энергии–импульса получаем

$$P_x = \frac{P_{x0} + (V/c^2)\varepsilon_{10}}{(1 - V^2/c^2)^{1/2}}; \quad P_y = P_{y0}; \quad P_z = P_{z0};$$

$$\varepsilon_1 = \frac{\varepsilon_{10} + VP_{x0}}{(1 - V^2/c^2)^{1/2}}. \quad (12.107)$$

Обратное преобразование получается при решении четырех уравнений (12.107) относительно $P_{x0}, P_{y0}, P_{z0}, \varepsilon_{10}$:

$$P_{x0} = \frac{P_x - (V/c^2)\varepsilon_1}{(1 - V^2/c^2)^{1/2}}; \quad P_{y0} = P_y; \quad P_{z0} = P_z;$$

$$\varepsilon_{10} = \frac{\varepsilon_1 - VP_x}{(1 - V^2/c^2)^{1/2}}. \quad (12.108)$$

Рассмотрим взаимодействие налетающей частицы с импульсом $\mathbf{P}_1$ и полной энергией ε_1 с первоначально покоившейся, т.е. $\mathbf{P}_2 = 0$, $\varepsilon_2 = m_2c^2$, частицей мишени. Тогда в Л-системе из законов сохранения импульсов и энергии следует

$$\mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2 = \mathbf{P}'_1 + \mathbf{P}'_2, \quad \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon'_1 + \varepsilon'_2,$$

где $\varepsilon_2 = m_2c^2$ – энергия покоя частицы мишени.

Рассеяние релятивистских частиц в Ц-системе. Измеренная в лабораторной системе скорость V движения системы центра инерции (масс) определяется начальными величинами $\mathbf{P}_1$, ε_1 и ε_2 . Действительно, применяя соотношение (12.104) к обеим частицам как к связанной и замкнутой системе с суммарными импульсом $\mathbf{P}_1$ и энергией $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$, получим

$$\mathbf{P}_1 = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)V/c^2. \quad (12.109)$$

Законы сохранения импульсов и энергии в Ц-системе записываются в виде

$$\mathbf{P}_{10} + \mathbf{P}_{20} = \mathbf{P}'_{10} + \mathbf{P}'_{20}; \quad \varepsilon_{10} + \varepsilon_{20} = \varepsilon'_{10} + \varepsilon'_{20}. \quad (12.110)$$

При этом импульсы и энергии частиц в системе центра инерции можно найти на основе преобразований (12.108). В частности, введя обозначение $\beta = 1 - V^2/c^2$ и используя выражение (12.109) (с учетом условий $\mathbf{P}_2 = 0$ и $\varepsilon_2 = m_2c^2$), получаем

$$P_{10} = \frac{P_1 - V\varepsilon_1/c^2}{\beta^{1/2}} = \frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)V/c^2 - V\varepsilon_1/c^2}{\beta^{1/2}} = \frac{\varepsilon_2 V}{c^2 \beta^{1/2}} = \frac{m_2 V}{\beta^{1/2}};$$

$$P_{20} = \frac{P_2 - (V/c^2)\varepsilon_2}{\beta^{1/2}} = -\frac{m_2 V}{\beta^{1/2}}. \quad (12.111)$$

Тогда из закона сохранения импульсов и выражений (12.111) по аналогии с классическим рассеянием получаем, что в Ц-системе импульсы частиц до и после рассеяния (столкновения) равны по величине и противоположны по направлению, т.е. $\mathbf{P}_{10} = -\mathbf{P}_{20}$ и $\mathbf{P}'_{10} = -\mathbf{P}'_{20}$, а с учетом соотношения (12.105) можно записать:

$$P_{10}^2 = \frac{\epsilon_{10}^2}{c^2} - m_1^2 c^2 = \frac{\epsilon_{20}^2}{c^2} - m_2^2 c^2 = P_{20}^2;$$

$$(P'_{10})^2 = \frac{(\epsilon'_{10})^2}{c^2} - m_1^2 c^2 = \frac{(\epsilon'_{20})^2}{c^2} - m_2^2 c^2 = (P'_{20})^2.$$

Из двух последних уравнений следует, что

$$(\epsilon_{10} - \epsilon_{20})(\epsilon_{10} + \epsilon_{20}) = (\epsilon'_{10} - \epsilon'_{20})(\epsilon'_{10} + \epsilon'_{20}),$$

а с учетом закона сохранения энергии (см. (12.110) получаем уравнение

$$\epsilon_{10} - \epsilon_{20} = \epsilon'_{10} - \epsilon'_{20}. \quad (12.112)$$

Следовательно, из соотношения (12.112) и закона сохранения энергии получаем, что $\epsilon_{10} = \epsilon'_{10}$ и $\epsilon_{20} = \epsilon'_{20}$.

Таким образом, при релятивистском описании рассеяния в Ц-системе, как и в классическом случае, импульсы взаимодействующих частиц до и после столкновения равны по величине и противоположны по направлению, т.е. налетающая частица поворачивается на угол χ , причем каждая частица сохраняет свою полную энергию.

Из выражения (12.111) до столкновения частиц $\mathbf{P}_{20} = -\frac{m_2 \mathbf{V}}{(1 - V^2/c^2)^{1/2}}$, а по определению (см. (12.24)) для релятивистской частицы $\mathbf{P}_{20} = \frac{m_2 \mathbf{v}_{20}}{(1 - v_{20}^2/c^2)^{1/2}}$. С другой стороны, согласно

обратным преобразованиям Лоренца (см. (12.108)) $\epsilon_{20} = \frac{\epsilon_2 - V P_{2x}}{(1 - V^2/c^2)^{1/2}} = \frac{m_2 c^2}{(1 - V^2/c^2)^{1/2}}$, а по определению (см. (12.25))

$$\epsilon_{20} = \frac{m_2 c^2}{(1 - v_{20}^2/c^2)^{1/2}}.$$

Из сравнения приведенных выше выражений для импульса и энергии частицы мишени следует, что $\mathbf{v}_{20} = -\mathbf{V}$, т.е. начальная скорость мишени в Ц-системе равна по величине и противоположна по направлению скорости центра инерции, измеренной в лабораторной системе.

После рассеяния имеем, что $\epsilon'_{20} = \epsilon_{20} = m_2 c^2 (1 - V^2/c^2)^{-1/2}$, а с учетом равенства импульсов ($\mathbf{P}'_{10} = -\mathbf{P}'_{20} = M_2 \mathbf{V} / (1 - V^2/c^2)^{1/2}$) и сохранения их величин, а также условия, что для центрально-симметричного потенциала движение частицы происходит в одной плоскости, составляющие импульсов равны

$$\begin{aligned} (P'_{10})_x &= \frac{m_2 V}{(1 - V^2/c^2)^{1/2}} \cos \chi = (-P'_{20})_x; \\ (P'_{10})_y &= \frac{m_2 V}{(1 - V^2/c^2)^{1/2}} \sin \chi = (-P'_{20})_y, \end{aligned} \quad (12.113)$$

где χ – угол рассеяния в Ц-системе.

Что касается энергии налетающей частицы, то в соответствии с выражением (12.105) и сохранением энергий ϵ_{i0}

$$\epsilon_{10} = \epsilon'_{10} = [c^2 ((P'_{10})^2 + m_1^2 c^2)]^{1/2} = \left(\frac{m_2^2 c^2 V^2}{1 - V^2/c^2} + m_1^2 c^4 \right)^{1/2}. \quad (12.114)$$

Таким образом, на основе рассмотрения законов сохранения импульсов и энергии были определены основные конечные величины взаимодействующих частиц в Ц-системе: $\mathbf{P}'_{10}$, $\mathbf{P}'_{20}$, ϵ'_{10} и ϵ'_{20} .

Рассеяние релятивистских частиц в Л-системе. Для определения характеристик частиц в Л-системе необходимо воспользоваться преобразованиями Лоренца (12.105) для компонент четырехмерного вектора энергии–импульса, из которых, в частности, с учетом полученных выше выражений для ϵ'_{20} и $\mathbf{P}'_{20}$ передаваемая частице мишени энергия ϵ'_2 равна

$$\epsilon'_2 = \frac{\epsilon'_{20} + V(P'_{20})_x}{(1 - V^2/c^2)^{1/2}} = \frac{m_2 c^2}{\beta} - \frac{V^2 m_2 \cos \chi}{\beta} = \frac{m_2 c^2}{\beta} \left(1 - \frac{V^2}{c^2} \cos \chi \right). \quad (12.115)$$

Далее уравнение (12.115) можно преобразовать (прибавив и отняв величину $\pm m_2 c^2$ к правой части) к виду

$$\epsilon'_2 = m_2 c^2 + \frac{m_2 c^2}{\beta} \left(1 - \frac{V^2}{c^2} \cos \chi - \beta \right) = m_2 c^2 + \frac{m_2 V^2}{\beta} (1 - \cos \chi)$$

или
$$\epsilon'_2 = \frac{2m_2 V^2}{\beta} \sin^2(\chi/2) + m_2 c^2. \quad (12.116)$$

Учитывая, что $\epsilon'_2 = E'_2 + m_2 c^2$, где E'_2 – кинетическая энергия, переданная покоящейся частице, из выражения (12.116) следует, что $E'_2 = \frac{2m_2 V^2}{\beta} \sin^2(\chi/2)$.

Таким образом, по аналогии с классическим рассеянием в релятивистском случае передаваемая частице-мишени кинетическая энергия $E'_2 = T = T_{\max} \sin^2(\chi/2)$ и при $\chi = \pi$ частице передается максимальная энергия, равная

$$T = T_{\max}^p = \frac{2m_2 V^2}{\beta} = \frac{2m_2 c^2}{\beta} \frac{V^2}{c^2}. \quad (12.117)$$

После возведения в квадрат соотношения (12.109) получаем

$$\frac{V^2}{c^2} = \frac{P_1^2 c^2}{(\epsilon_1 + \epsilon_2)^2},$$

а с учетом выражения (12.105) имеем

$$\frac{V^2}{c^2} = \frac{\epsilon_1^2 - m_1^2 c^4}{(\epsilon_1 + \epsilon_2)^2} = \frac{\epsilon_1^2 - m_1^2 c^4}{(\epsilon_1 + m_2 c^2)^2}. \quad (12.118)$$

Следовательно, максимальная передаваемая энергия, определяемая формулой (12.117), равна

$$T_{\max}^p = \frac{2m_2 c^2}{\beta} \frac{\epsilon_1^2 - m_1^2 c^4}{(\epsilon_1 + m_2 c^2)^2}. \quad (12.119)$$

Подставляя в выражение (12.119) значение $\beta = 1 - V^2/c^2$ и, учитывая соотношение (12.118), получим

$$T_{\max}^p = \frac{2m_2 (\epsilon_1^2 - m_1^2 c^4)}{2m_2 \epsilon_1 + c^2 (m_2^2 + m_1^2)}. \quad (12.120)$$

Далее, подставляя полную энергию ϵ_1 налетающей частицы ($\epsilon_1 = E_1 + m_1 c^2$), после преобразования имеем

$$T_{\max}^p = \frac{2m_2 E_1 (E_1 + 2m_1 c^2)}{c^2 (m_1 + m_2)^2 + 2m_2 E_1},$$

или
$$T_{\max}^p = \Lambda E_1 \frac{1 + E_1 / 2m_1 c^2}{1 + \Lambda E_1 / 2m_1 c^2}, \quad (12.121)$$

где, как и для классического описания рассеяния, $\Lambda = \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2}$.

По аналогии с классическим рассеянием можно ввести коэффициент эффективности передачи энергии для релятивистского взаимодействия

$$\Lambda^p = \Lambda \frac{1 + E_1 / 2m_1 c^2}{1 + \Lambda E_1 / 2m_1 c^2}, \quad (12.122)$$

который зависит от величины кинетической энергии $E_1 = \epsilon_1 - m_1 c^2$ налетающей частицы.

Как видно из выражения (12.122), в случае нерелятивистского описания рассеяния ($V_1 \ll c$) полученное выражение переходит в классическое (см. (12.50)), а в ультрарелятивистском случае ($E_1 \gg 2m_1 c^2$) коэффициент передачи энергии Λ^p равен единице независимо от соотношения масс.

Таким образом, из полученных выражений (12.121) и (12.122) следует важный результат, что даже при соотношении масс взаимодействующих частиц $m_1 \ll m_2$ (как, например, при рассеянии электронов на атоме) максимальная передаваемая частице-мишени кинетическая энергия $T_{\max}^p$ в ультрарелятивистском случае может достигать величины порядка E_1 , тогда как в нерелятивистском (классическом) случае при $m_1 \ll m_2$ передаваемая энергия составляет лишь очень малую часть от исходной кинетической энергии (см. выражение (12.54)), так как в этом случае $\Lambda \ll 1$.

Для релятивистского рассеяния, как и для классического случая, можно построить векторную диаграмму, дающую соотношение

между импульсами P'_1 и P'_2 в лабораторной системе измерения для любого угла рассеяния χ в системе центра инерции.

По закону сохранения импульсов в Л-системе ($P_1 = P'_1 + P'_2$) рассматриваемые три вектора образуют треугольник с заданным основанием (P_1) и конечной точкой вектора P'_1 , положение которой зависит от угла χ (рис. 12.16).

Исходя из выражений (12.113) для определения $(P'_{10})_x$ и $(P'_{10})_y$ с учетом преобразований Лоренца (см. (12.107)) можно получить $(P'_1)_x$ и $(P'_1)_y$ и показать, что геометрическим местом этих точек будет эллипс с большой полуосью a (вдоль оси x) и малой полуосью b (вдоль оси y), определяемыми формулами

$$a = m_2 V / (1 - V^2/c^2) \quad \text{и} \quad b = m_2 V / (1 - V^2/c^2)^{1/2}.$$

В зависимости от соотношения масс m_1 и m_2 начало вектора P_1 (P'_1) расположено внутри эллипса (рис. 12.16,а) при $m_1 < m_2$, на границе (рис. 12.16,б) при $m_1 = m_2$ и вне эллипса (рис. 12.16,в) при $m_1 > m_2$. Построение угла χ одинаково для любого отношения m_1/m_2 , поэтому приводится лишь для случая $m_1 < m_2$ (см. рис. 12.16,а). В нерелятивистском случае эллипс вырождается в окружность ($a = b$).

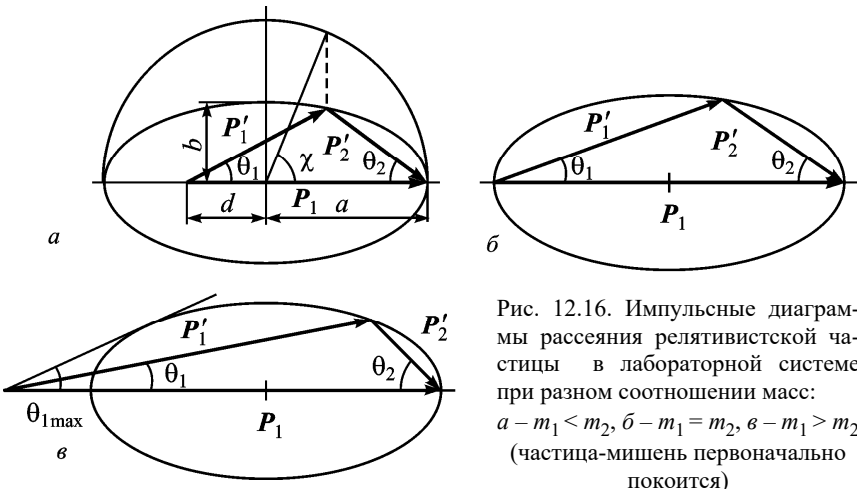


Рис. 12.16. Импульсные диаграммы рассеяния релятивистской частицы в лабораторной системе при разном соотношении масс: а — $m_1 < m_2$, б — $m_1 = m_2$, в — $m_1 > m_2$ (частица-мишень первоначально покоится)

12.5. Основы квантового описания рассеяния

Условия и критерий классического (неквантового) описания рассеяния в терминах налетающей частицы с заданным прицельным расстоянием b и импульсом $\mathbf{P}_1$, движущейся по определенной траектории, определены ранее (см. выражение (12.28)). Полученный критерий (12.28) накладывает ограничения на углы рассеяния χ , к которым применимо классическое описание рассеяния. Для малых углов χ , что соответствует большим прицельным параметрам, классическое описание несправедливо (непригодно). Это обуславливает необходимость квантового описания рассеяния в случае, если для асимптотически убывающих потенциалов классическое прицельное расстояние становится большим и, следовательно, классическое полное сечение рассеяния расходится. Так как передаваемая в столкновениях энергия $E'_2 = T = T_{\max} \sin^2(\chi/2)$, то из критерия (12.28) можно получить интервал передаваемых энергий, для которого справедливо классическое описание.

Ввиду принципа неопределенностей в квантовой механике не существует понятия траектории частиц. При этом основной задачей описания квантового рассеяния остается вычисление дифференциального сечения рассеяния $d\sigma$, введенного и использованного в классической механике (см. п. 12.1.1), и непосредственного обобщаемого на квантовую механику. Дифференциальное сечение можно представить в виде

$$d\sigma(\Omega) = \frac{\Phi_p(r)}{\Phi_0} dS,$$

где $\Phi_p(r)$ – радиальная плотность потока частиц, рассеянных через единицу поверхности в единицу времени на очень большом расстоянии r от центра рассеяния, $\Phi_0 = nv$ – однородная плотность потока падающих частиц (n – пространственная плотность, v – скорость частиц), dS – элемент поверхности, определяемый элементом телесного угла $d\Omega$. Учитывая, что $dS = r^2 d\Omega$, дифференциальное сечение определяется выражением

$$d\sigma(\Omega) = \frac{\varphi_p(r)}{\varphi_0} r^2 d\Omega. \quad (12.123)$$

Следовательно, вычисление $d\sigma$ сводится к определению величины $\varphi_p(r)$.

Свободная частица, движущаяся в положительном направлении оси x , описывается плоской волной (*волновой функцией*), которая при нормировке, когда плотность потока в волне равна скорости частиц v , записывается в виде – $\psi_0 = \exp(ikx)$, где $k = 1/\tilde{\lambda}$ – *волновое число*. В общем случае $\psi_0(r) \sim \exp(ik_0 r)$, где $k_0 = P/\hbar$ – *начальный волновой вектор* (вектор падающей волны), определяемый импульсом налетающей частицы ($\hbar = h/2\pi$).

Рассеянные частицы вдали от центра рассеяния описываются расходящейся сферической волной вида $\psi_p \approx f(\theta)r^{-1}e^{ikr}$, где $f(\theta)$ – некоторая функция угла рассеяния θ (угол между осью x и направлением рассеянной частицы). Функцию $f(\theta)$ называют *амплитудой рассеяния*.

В квантовой механике налетающая частица с кинетической энергией $E_{\text{отн}} = P^2/2\mu$, рассеиваемая полем $U(r)$ закрепленного центра рассеяния, описывается волновой функцией $\psi(r)$, являющейся решением независимого от времени *уравнения Шредингера*, которое для частицы, движущейся в центрально-симметричном поле $U(r)$, имеет вид

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta\psi + [E_{\text{отн}} - U(r)]\psi = 0. \quad (12.124)$$

Поведение волновой функции на бесконечности, где $U(r)$ обращается в нуль, должно описываться стационарным асимптотическим решением вида

$$\psi(r) \approx A \left[\exp(ik_0 r) + \frac{f(\theta)}{r} \exp(ikr) \right], \quad (12.125)$$

где A – постоянная; первый член представляет собой бесконечную плоскую волну, описывающую свободную налетающую частицу; второй член – рассеянную волну, возникшую в центре рассеяния и

описывающую рассеянную частицу на очень больших расстояниях от центра рассеяния.

Знание волновой функции позволяет вычислить вероятности различных результатов и вообще всякого измерения.

Вероятность рассеянной частице пройти в единицу времени через элемент поверхности dS , определяемой телесным углом $d\Omega$, получается исходя из определения вектора квантовой плотности потока

$$\Phi(\mathbf{r}) = (\hbar/2mi) \{ \psi^* \text{grad } \psi - \psi \text{grad } \psi^* \}.$$

Для второго слагаемого функции $\psi(\mathbf{r})$ данная вероятность P равна

$$P = v r^{-2} |f(\theta)|^2 \cdot |A|^2 dS \quad \text{или} \quad P = v |f(\theta)|^2 \cdot |A|^2 d\Omega$$

и представляет собой плотность рассеянного потока.

Плотность падающего потока (из первого слагаемого функции $\psi(\mathbf{r})$) представляется в виде $\phi_0 = v |A|^2$. При получении этих выражений пренебрегают возможной интерференцией между падающей и рассеянной волнами.

Следовательно, дифференциальное сечение рассеяния внутри элемента телесного угла $d\Omega$ равно $d\sigma(\Omega) = |f(\theta)|^2 d\Omega$ или с учетом того, что $d\Omega = 2\pi \sin \theta \cdot d\theta$, для сечения рассеяния в интервале углов от θ до $\theta + d\theta$ получаем выражение

$$d\sigma(\theta) = 2\pi |f(\theta)|^2 \sin \theta \cdot d\theta. \quad (12.126)$$

Таким образом, задача определения дифференциального сечения рассеяния сводится к вычислению амплитуды рассеяния $f(\theta)$ для асимптотического решения уравнения Шредингера, определяющего волновую функцию $\psi(\mathbf{r})$.

К сожалению, нет общего метода решения уравнения Шредингера, позволяющего определить функцию $\psi(\mathbf{r})$. Однако, если потенциал $U(r)$ является лишь функцией абсолютной величины расстояния между частицами, т.е. рассматривается сферически симметричный потенциал, что справедливо для большинства задач при исследовании взаимодействия облучения с твердым телом, то переменные волновой функции в сферических координатах можно разделить и найти связь между таким представлением функции

$\psi(r)$ и ее асимптотическим выражением (12.125). Данную процедуру называют *методом парциальных волн*, который на практике наиболее подходит для относительно малых начальных энергий падающих частиц.

Если начальные энергии велики по сравнению с энергией взаимодействия (величиной рассеивающего поля), то $U(r)$ можно рассматривать как возмущение, и в этом случае используют *метод борновского приближения*. Это возможно, в частности, при выполнении условия $|U| \ll \hbar^2/ma^2$, где a – радиус действия поля $U(r)$, а U – порядок его величины в основной области его существования. Борном была получена следующая формула для сечения рассеяния в элемент телесного угла $d\Omega$:

$$d\sigma = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} \left| \int U e^{-i\mathbf{K}r} dV \right|^2 d\Omega, \quad (12.127)$$

где $\mathbf{K}$ – вектор рассеяния (дифракции) (см. (12.145)), dV – элемент объема рассеяния.

Метод парциальных волн. Используя известное выражение для оператора Лапласа в сферических координатах – $\Delta = \Delta_r + \Delta_\phi$,

где $\Delta_r = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$ – радиальная часть, Δ_ϕ – угловая часть оператора Лапласа, которая с точностью до множителя соответствует

оператору квадрата момента частицы $\left(\Delta_\phi = -\frac{\hat{I}^2}{r^2} \right)$, уравнение

Шредингера (12.124) можно записать как

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \frac{\hat{I}^2}{r^2} \psi \right] + [E_{\text{отн}} - U(r)]\psi = 0. \quad (12.128)$$

Для сферически симметричного потенциала $U(r)$ решение уравнения (12.128) может быть представлено в виде суперпозиции волновых функций непрерывного спектра, отвечающих движению в данном центрально-симметричном поле $U(r)$ частиц с заданной энергией $E_{\text{отн}} = \hbar^2 k^2 / 2\mu$, обладающих орбитальными моментами с

различными величинами l и их проекциями $l_z = m$ ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$). Заданием значений l и m определяется угловая зависимость волновой функции. Искомая волновая функция $\psi(r)$ может быть представлена в виде

$$\psi(r) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l P_{l_m}(\cos \theta) R_{kl}(r). \quad (12.129)$$

где A_l – постоянные, $R_{kl}(r)$ и $P_{l_m}(\cos \theta)$ – радиальные и сферические части волновой функции.

Коэффициенты A_l должны быть выбраны таким образом, чтобы функция $\psi(r)$ типа (12.129) на больших расстояниях для граничных условий – $U(r) = 0$ при $r \rightarrow \infty$ имела вид (12.125). Можно показать, что для этого A_l необходимо представить как

$$A_l = \frac{1}{2k} (2l+1) \cdot i^l \exp(i\delta_l), \quad (12.130)$$

где δ_l – фазовые сдвиги радиальной части $R_{kl}(r)$ волновой функции.

Постоянная фаза δ_l определяется граничным условием (конечность функции $R_{kl}(r)$ при $r \rightarrow 0$), при котором должно решаться точное уравнение Шредингера.

Функция $P_{l_m}(\cos \theta)$ представляет собой полином Лежандра порядка l , определяемый выражением $P_{l_m}(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l$. Используя факт, что действие оператора квадрата момента на полином Лежандра $\hat{I}^2 P_{l_m}(x) = l(l+1)P_{l_m}(x)$, в соответствии с уравнением (12.128) радиальные функции $R_{kl}(r)$ удовлетворяют уравнению

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{kl}}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R_{kl} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E_{\text{отн}} - U(r)] R_{kl} = 0$$

или с учетом того, что $2\mu E_{\text{отн}} / \hbar^2 = k^2$,

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{kl}}{dr} \right) + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2\mu U(r)}{\hbar^2} \right] R_{kl} = 0. \quad (12.131)$$

Асимптотический вид функции R_{kl} при $r \rightarrow \infty$ дается выражением

$$R_{kl} = \frac{2}{r} \sin \left(kr - \frac{\pi}{2} l + \delta_l \right), \quad (12.132)$$

которое определяется из общего решения типа $R_{kl} = \frac{2}{r} \sin \left(kr - \frac{\pi}{2} l \right)$

приближенного уравнения Шредингера вида

$$\frac{1}{r} \frac{d^2 (rR_{kl})}{dr^2} + k^2 R_{kl} = 0, \quad (12.133)$$

получаемого в результате пренебрежения на больших расстояниях в уравнении (12.131) как полем $[U(r) \equiv 0]$, так и центробежной энергией. При этом фазовый сдвиг δ_l l -ой парциальной волны представляет собой разность фаз между асимптотическими решениями общего точного уравнения (12.131) и этого уравнения в отсутствии поля $U(r)$, т.е. уравнения (12.133).

После разложения уравнения (12.132) радиальные функции R_{kl} представляются в виде

$$R_{kl} = \frac{1}{ir} \left\{ (-i)^l \exp[i(kr + \delta_l)] - i^l \exp[-i(kr + \delta_l)] \right\}. \quad (12.134)$$

Подставив выражение (12.130) для коэффициента A_l и (12.134) в уравнение (12.129), получим

$$\psi(r) = \frac{1}{2ikr} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) \left[(-1)^{l+1} e^{-ikr} + S_l e^{ikr} \right], \quad (12.135)$$

где $S_l = \exp(2i\delta_l)$.

С другой стороны, на больших расстояниях разложение плоской волны имеет асимптотическую форму и может быть представлено как

$$e^{ik_0 r} \cong \frac{1}{kr} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) \cdot P_l(\cos \theta) \cdot \sin \left(kr - \frac{\pi}{2} l \right)$$

$$\text{или} \quad e^{ik_0 r} \cong \frac{1}{2ikr} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) \left[(-1)^{l+1} e^{-ikr} + e^{ikr} \right]. \quad (12.136)$$

Из асимптотического решения (12.125) уравнения Шредингера для амплитуды рассеяния получаем выражение

$$f(\theta) = \frac{r}{\exp(ikr)} [\psi(r) - \exp(ik_0 r)],$$

из которого, с учетом уравнений (12.135) и (12.136), имеем

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) \cdot (S_l - 1). \quad (12.137)$$

Таким образом, амплитуда рассеяния может быть представлена в виде

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} f_l P_l(\cos \theta), \quad (12.138)$$

где $f_l = \frac{2l+1}{2ik} (S_l - 1) = \frac{2l+1}{2ik} [\exp(2i\delta_l) - 1]$ – *парциальные амплитуды рассеяния* для частиц с орбитальными моментами l .

Согласно полученному выше выражению (см. (12.126)) для дифференциального сечения рассеяния полное сечение рассеяния определяется следующим образом

$$\begin{aligned} \sigma_{\pi} &= 2\pi \int_0^{\pi} |f(\theta)|^2 \sin \theta \cdot d\theta \\ \text{или} \quad \sigma_{\pi} &= 2\pi \int_{-1}^1 |f(\theta)|^2 d(\cos \theta). \end{aligned} \quad (12.139)$$

Далее, используя факт, что полиномы Лежандра с различными значениями l взаимно ортогональны, т.е.

$$\int_{-1}^1 P_l(x) P_{l'}(x) dx = \begin{cases} 0, & l \neq l', \\ \frac{2}{2l+1}, & l = l', \end{cases}$$

для $x = \cos \theta$ получаем

$$\int_{-1}^1 P_l^2(\cos \theta) \cdot d(\cos \theta) = \frac{2}{2l+1},$$

а выражение для полного сечения рассеяния после подстановки в (12.139) полученной функции $f(\theta)$ имеет вид

$$\sigma_{\pi} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \cdot \sin^2(\delta_l). \quad (12.140)$$

При этом каждый из членов данной суммы представляет собой парциальное сечение σ_l для рассеяния частиц с заданным орбитальным моментом l , причем максимально возможное значение этого парциального сечения равно $(\sigma_l)_{\max} = \frac{\pi}{k^2} (2l+1)$.

Таким образом, полное сечение квантового рассеяния определяется через фазовые сдвиги δ_l , которые можно вычислить для заданного потенциала $U(r)$ непосредственным численным интегрированием уравнения Шредингера, или с помощью различных приближенных методов, что является, в общем, достаточно сложной задачей. При этом, если полагать, что $U(r)$ обращается в 0 за пределами расстояний $r > r_c$ (r_c – радиус обрезания), то можно показать, что существенный вклад в сечение рассеяния вносят лишь члены, соответствующие интервалу орбитальных моментов от $l=0$ до $l \cong kr_c$. Следовательно, чем меньше величина kr_c , тем удобнее применять данный метод. Поэтому, как отмечалось выше, метод парциальных волн оказывается наиболее полезным при малых энергиях $E_{\text{отн}}$, так как при этом волновое число k имеет меньшее значение: $k = \frac{\sqrt{2\mu E_{\text{отн}}}}{\hbar}$.

В случае, если для вычисления дифференциального сечения можно учитывать лишь члены с $l=0$ (при условии, что другие парциальные амплитуды рассеяния при $l \neq 0$ малы по сравнению с амплитудой при $l=0$), то сечение рассеяния $d\sigma(\theta)$ оказывается не зависящим от угла θ , так как $P_{l=0} \equiv 1$ и, следовательно, рассеянная волна обладает сферической симметрией. Это так называемое S – *рассеяние* или изотропное рассеяние по всем направлениям. При этом полное сечение рассеяния определяется как $\sigma_{\pi} = 4\pi\alpha^2$, где параметр α – постоянная величина, не зависящая от энергии

частиц, тождественно равная длине рассеяния и определяемая из уравнения Шредингера.

12.6. Влияние кристаллической решетки на процессы упругого взаимодействия

Атомная структура кристаллического вещества исследуется с помощью анализа картин дифракции, т.е. распределения интенсивности рассеяния объектом (мишенью) излучений с достаточно малой длиной волны. При этом при изучении кристаллической структуры эти методы дают сведения о характере правильного периодического расположения частиц, образующих кристаллическую решетку, и о нарушениях этой периодичности (дефектах кристаллического строения).

Сейчас широко используют дифракцию рентгеновских лучей, электронов, нейтронов и других видов излучения¹. Принципы формирования дифракционной картины для различных излучений одинаковы, так как опираются на общую теорию интерференции когерентно рассеянных лучей. При этом, хотя и наблюдаются существенные различия в интенсивностях образующихся дифракционных максимумов, связанные с величиной амплитуды рассеяния для каждого вида излучения одиночным рассеивающим центром, принцип вычисления интенсивности упругого рассеяния любого излучения группой центров с рассеивающей способностью $f_s(\theta)$ является общим.

В случае классического описания рассеяния влияние кристаллической решетки на процессы упругого взаимодействия проявляется в наличии *эффектов каналирования* при внешнем облучении, а также *каналирования* и *блокировки* для выбитых атомов мишени.

12.6.1. Кооперативные эффекты при рассеянии квантовых частиц

Кинематическая теория рассеяния. Рассмотрим случай квантового рассеяния в кинематическом приближении, которое исполь-

¹ Физическое материаловедение. – Т. 3. П. 9.

зуется для вычисления амплитуды рассеяния на множестве атомов кристаллической решетки (центрах рассеяния) с рассеивающей способностью $f_s(\theta)$. Данная теория использует ряд допущений.

1. Амплитуда рассеянной волны составляет лишь малую часть амплитуды падающей волны ($A_p \ll A_0$).

2. Пренебрегают взаимодействием рассеянных волн с падающей и ослаблением последней из-за рассеяния ($A_0 = \text{const}$).

3. Рассматривается только однократное рассеяние.

4. Пренебрегают поглощением в кристалле как падающей, так и рассеянной волны.

Данные допущения справедливы, если кристалл имеет малый объем (толщину) и (или) атомы (центры рассеяния) обладают малой рассеивающей способностью $f_s(\theta)$.

Волновая функция рассеяния на s -центре, находящемся в начале координат ($\mathbf{r}_s = 0$), определяется выражением (12.125). Если же центр рассеяния находится в точке с координатами, определяемыми радиусом-вектором $\mathbf{r}_s$, то волновая функция может быть описана уравнением

$$\Psi_s(\mathbf{r}) = e^{ik_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_s)} + f_s(\theta_s) \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}_s|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_s|}. \quad (12.141)$$

Учитывая, что фаза волны определена с точностью до постоянного множителя, удобно использовать (выбрать) дополнительную фазу $e^{ik_0\mathbf{r}_s}$ для падающей и рассеянной волн и представить волновую функцию (12.141) в виде

$$\Psi_s(\mathbf{r}) = e^{ik_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_s)+ik_0\mathbf{r}_s} + f_s(\theta_s) \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}_s|+ik_0\mathbf{r}_s}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_s|}$$

$$\text{или} \quad \Psi_s(\mathbf{r}) = e^{ik_0\mathbf{r}} + f_s(\theta_s) \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}_s|+ik_0\mathbf{r}_s}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_s|}. \quad (12.142)$$

Из выражения (12.142) следует, что падающая волна имеет одинаковую фазу независимо от координат центра рассеяния для любого значения $\mathbf{r}_s$. При этом по определению скалярного произведения векторов

$$\cos \theta_s = \mathbf{k}_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_s) / k_0 |\mathbf{r}-\mathbf{r}_s|.$$

При регистрации волны на бесконечности, т.е. при условии $|r| \rightarrow \infty$, можно считать, что $|r_s| \ll |r|$, и для данного допущения

$$|r - r_s| = \sqrt{r^2 + r_s^2 - 2rr_s} \approx r \left(1 - \frac{rr_s}{r^2} \right) = r - \frac{r}{|r|} r_s$$

или, введя единичный вектор $n = r / |r|$ в направлении радиуса-вектора r , получим

$$|r - r_s| \approx r - nr_s. \quad (12.143)$$

Следовательно,

$$\cos(\theta_s) \approx \frac{k_0 r - k_0 r_s}{k_0 r - k_0 nr_s} \approx \frac{k_0 r(1 - k_0 r_s / k_0 r)}{k_0 r(1 - k_r / k_0 r)}, \quad (12.144)$$

где $k = k_0 n$ – волновой вектор рассеянной волны ($|k| = |k_0|$).

Тогда с учетом принятого допущения $|r_s| \ll |r|$ из соотношения (12.144) имеем, что $\cos(\theta_s) \cong \cos(\theta_0)$, где θ_0 – угол между векторами k_0 и r в случае, когда центр рассеяния находится в начале координат. Таким образом, величина угла рассеяния падающей волны не зависит от положения центра рассеяния.

Далее волновую функцию $\Psi_s(r)$, определяемую выражением (12.142), с учетом соотношения (12.143) можно переписать в виде

$$\Psi_s(r) = e^{ik_0 r} + f_s(\theta_s) \frac{e^{ikr - ikr_s + ik_0 r_s}}{r - nr_s} \approx e^{ik_0 r} + \frac{e^{ikr}}{r} f_s(\theta_s) e^{i(k_0 - k)r_s}.$$

После суммирования данной функции по всем s -центрам рассеяния и деления ее второго слагаемого на общее число атомов (рассеивающих центров) N получим усредненную волновую функцию рассеяния на множестве атомов

$$\Psi_p(r) = e^{ik_0 r} + \frac{e^{ikr}}{r} \frac{1}{N} \sum_s f_s(\theta_s) e^{-iKr_s}, \quad (12.145)$$

где $K = k - k_0$ – вектор рассеяния (дифракции).

Из выражения (12.145) волновую функцию рассеянной волны формально можно записать как $\Psi_p(r) \sim \frac{e^{ikr}}{r} F(\theta)$, где $F(\theta) = f_s(\theta) \cdot S(\theta)$ – суммарная амплитуда рассеяния на множестве ато-

мов ($f_s(\theta)$ – амплитуда атомного рассеяния для s -атома (*атомный фактор*); $S(\theta) \sim e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}_s}$ – *структурный фактор* (структурная амплитуда)).

При определении амплитуды рассеяния от множества атомов путем суммирования по большому числу членов большинство из них будут в противофазе и останутся лишь те отражения, для которых фаза волны – скалярное произведение $\mathbf{K}\mathbf{r}_s = 2\pi n$, где $n = 0, 1, 2, \dots$ (так как при введении волновой функции была использована длина волны $\lambda = \lambda / 2\pi$, то приведенное условие имеет вид – $\mathbf{K}\mathbf{r}_s = n$).

Таким образом, для множества атомов, расположенных в кристаллической решетке (элементарной ячейке) в точках с координатами $\mathbf{r}_s$, суммарная волновая функция рассеянной волны от кристалла (элементарной ячейки) на расстояниях $|\mathbf{r}| \gg |\mathbf{r}_s|$ определяется выражением

$$\Psi_p = \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r} \sum_s f_s(\theta) \exp(-i\mathbf{K}\mathbf{r}_s)$$

$$\text{или} \quad \Psi_p = \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r} F(\theta). \quad (12.146)$$

При этом, если кристалл состоит из атомов только одного элемента, то атомный фактор $f_s(\theta)$ для всех суммируемых членов будет одним и тем же, и его можно вынести из под знака суммы. Обычно в выражениях для определения суммарной амплитуды рассеяния $F(\theta)$ от кристаллических решеток чистых металлов этот множитель опускают, а структурным фактором (амплитудой) называют функцию $F(\theta)$.

Представленные выражения были получены при рассмотрении рассеяния в рамках так называемого кинематического приближения с учетом вышеприведенных допущений. В случаях, когда рассеивающая способность атомов велика или рассматривается достаточно большой по размерам совершенный кристалл, то уже нельзя пренебречь взаимодействием падающей и рассеянных волн, их поглощением и ослаблением в кристалле. Такое взаимодействие учитывается динамической теорией рассеяния.

12.6.2. Обратная решетка и ее основные свойства

Рассмотрение и обработка (индирование) точечных дифракционных картин от монокристаллов всегда проводятся с помощью представлений об обратной решетке, впервые введенной и использованной Эвальдом и Лауэ¹.

Обратная решетка – совокупность точек (узлов), каждая из которых отвечает отражающей плоскости в кристалле и имеет те же индексы, что и данная плоскость.

Обратную решетку строят из прямой (атомной) решетки путем проведения из нулевого узла прямой решетки нормалей к соответствующим отражающим плоскостям кристалла, длина которых равна величине обратной межплоскостному расстоянию. Например, если d_{hkl} – расстояние от нулевого узла до плоскости (hkl) в прямой решетке, то соответствующее расстояние в обратной решетке равно $1/d_{hkl}$.

Таким образом, обратную решетку всегда можно представить как систему узлов, которые образуют соответствующую пространственную решетку. При этом, если a, b, c – длины ребер элементарной ячейки прямой решетки, образующие между собой углы α, β, γ , то соответствующие им длины ребер обратной решетки a^*, b^*, c^* определяются как

$$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{V_{\text{я}}}; \quad b^* = \frac{ac \sin \beta}{V_{\text{я}}}; \quad c^* = \frac{ab \sin \gamma}{V_{\text{я}}},$$

где $V_{\text{я}} = a(b \times c)$ – объем элементарной ячейки (a, b, c – единичные векторы трансляции прямой решетки).

В векторном представлении данные соотношения можно записать в виде

$$a^* = \frac{b \times c}{a(b \times c)}; \quad b^* = \frac{a \times c}{a(b \times c)}; \quad c^* = \frac{a \times b}{a(b \times c)}.$$

Следовательно, по определению скалярные произведения соответствующих векторов трансляции прямой и обратной решеток равны единице ($a \cdot a^* = b \cdot b^* = c \cdot c^* = 1$).

¹ Физическое материаловедение. – Т. 1. П. 1.2.4.

Если положение любого n -го узла (атома) в прямой пространственной решетке определяется вектором $\mathbf{r}_n = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$, то аналогично положение узла в обратной решетке $\mathbf{r}_{hkl}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$, причем вектор $\mathbf{r}_{hkl}^*$ перпендикулярен плоскости (hkl) прямой решетки и $|\mathbf{r}_{hkl}^*| = 1/d_{hkl}$. Обычно вектор $\mathbf{r}_{hkl}^*$ обозначают как $\mathbf{g}_{hkl}$ и называют *вектором обратной решетки* плоскости (hkl) . Более детально свойства кристаллических решеток изложены в книге¹.

12.6.3. Условия формирования дифракционного максимума

Условие образования дифракционного максимума, когда все рассеянные волны усиливаются, если каждый узел вносит свой вклад во вторичную (рассеянную) волну, определяется формулой (законом) Вульфа–Брэгга $2d \sin \theta = n\lambda$, где θ – угол падения волны, n – порядок отражения.

Данная формула может быть получена разными способами.

Геометрическое представление условия дифракции. При выводе формулы Вульфа–Брэгга рассеяние падающей волны атомами кристалла можно рассматривать как своего рода отражение от атомных плоскостей. Такие плоскости проходят через центры атомов кристалла, которые считают неподвижными, т.е. не участвующими в тепловых колебаниях. Рассмотрим кристалл как дифракционную решетку, на которую падает плоская волна, например, электронов или рентгеновских лучей (рис. 12.17).

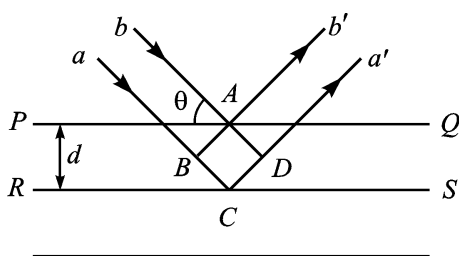


Рис. 12.17. Рассеяние падающей плоской волны на дифракционной решетке

Пусть a и b – нормали к фронту волны, падающей под углом θ по отношению к атомным плоскостям PQ и RS решетки, находящимся на расстоянии d друг от друга ($d = AC$). Отраженные под тем же углом параллельные лучи интерферируют,

¹ Физическое материаловедение. – Т. 1. П. 1.2.

т.е. усиливают или ослабляют друг друга в зависимости от разности хода между ними. Разность хода лучей, отраженных от одной и той же плоскости, например PQ , равна нулю, т.е. эти лучи находятся в одной фазе. Падающая волна усилится в направлении a' и b' , если разность путей L двух лучей aCa' и bAb' будет равна целому числу длин волн: $L = BC + CD = n\lambda$. Как видно на рис. 12.17, $BC + CD = 2d\sin\theta$, следовательно, условие дифракции (усиления волны) определяется соотношением $2d\sin\theta = n\lambda$.

Так как разность фаз волн, рассеянных в двух точках, пропорциональна разности пути между ними ($\varphi_2 - \varphi_1 = 2\pi L/\lambda$), условие отражения Вульфа–Брэгга с учетом соотношения $L = n\lambda$ можно сформулировать следующим образом: отражение Вульфа–Брэгга происходит при условии, если разность фаз между последовательно рассеивающимися волнами увеличивается на четное число величин π , т.е. $\varphi_2 - \varphi_1 = 2\pi n$.

Применение понятия обратной решетки. Формулу Вульфа–Брэгга можно получить из простых геометрических построений с использованием обратной решетки. Построим в определенном масштабе сетку обратной решетки, например, содержащую векторы a^* и b^* (рис. 12.18). Пусть на кристалл падает пучок в направлении k_0 по отношению к обратной

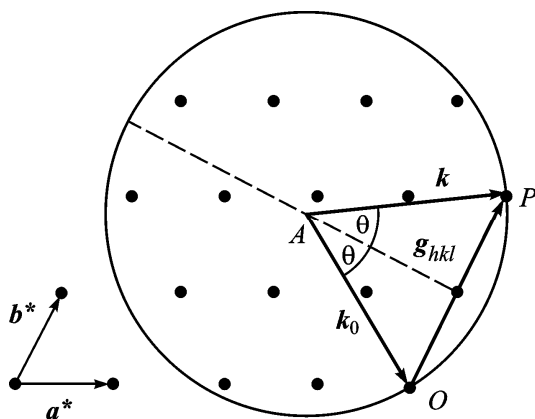


Рис. 12.18. Схематическое изображение интерференционного уравнения в обратном пространстве ($|k_0| = |k| = 1/\lambda$)

решетке. Примем любой узел обратной решетки за начальный и обозначим его O . В этом же масштабе отложим от начального узла отрезок длиной $1/\lambda$ и точку A примем за начало вектора k_0 . Опишем сферу радиусом $1/\lambda$ с ее центром в точке A . Данная сфера называется *сферой распространения* и всегда

проходит через начальный узел O . Иногда ее называют сферой Эвальда или *сферой отражения*.

Если сфера радиуса R , равного обратной длине волны падающего пучка, касается нулевого узла обратной решетки и пересекает какой-либо ее узел P , то соответствующая этому узлу плоскость реальной решетки будет отражающей.

Отражающей плоскости (hkl) прямой решетки отвечает узел g_{hkl} в обратной решетке (см. рис. 12.18). При этом условием того, что узел g_{hkl} лежит на сфере радиуса $R = 1/\lambda$, является $\sin \theta = g_{hkl} \lambda/2$ или

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = \lambda.$$

Использование кинематической теории рассеяния. Формулу Брэгга также можно получить из рассмотрения выражения (12.146), согласно которому максимальная суммарная амплитуда в точке регистрации лучей, рассеянных всем кристаллом, будет при условии, если разность фаз между любыми последовательно рассеивающимися волнами будет кратна четному числу значений π , т.е.

$$K r_s = 2\pi n. \quad (12.147)$$

При отражении (рассеянии) плоской волны на плоскости (hkl) , вследствие равенства углов падения и отражения, а также модулей векторов падающей и рассеянной волн, вектор рассеяния $\mathbf{K}$ параллелен нормали к плоскости (hkl) (рис. 12.19).

Следовательно, вектор рассеяния совпадает по направлению с вектором обратной решетки для семейства плоскостей HKL , который вычисляется как

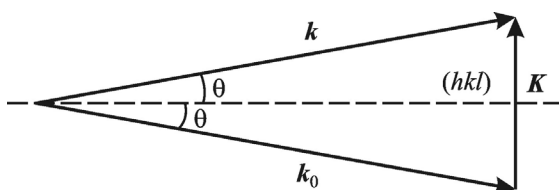


Рис. 12.19. Схема рассеяния плоской волны на плоскости (hkl)

$$g_{HKL} = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*,$$

где H, K, L – индексы интерференции, определяемые как индексами плоскости (hkl) , так и порядком (номером) интерференционных

максимумов, рассеянных данной системой параллельных плоскостей ($H = nh$, $K = nk$, $L = nl$).

В соответствии с определением

$$\mathbf{K}_{HKL} = h_1 \mathbf{a}^* + h_2 \mathbf{b}^* + h_3 \mathbf{c}^*,$$

где h_1, h_2, h_3 – текущие индексы данного вектора рассеяния в обратном пространстве.

В условии (12.147) вектор $\mathbf{r}_s$ определяет положение рассеивающего центра в прямой решетке и может быть записан в виде $\mathbf{r}_s = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$. Тогда, с учетом свойств обратной решетки ($\mathbf{a}\mathbf{a}^* = \mathbf{b}\mathbf{b}^* = \mathbf{c}\mathbf{c}^* = 1$) и использованного при получении волновой функции (12.146) значения $\tilde{\lambda} = \lambda / 2\pi$ имеем

$$\mathbf{K}_{HKL} \mathbf{r}_s = h_1 u + h_2 v + h_3 w = n.$$

Так как индексы u, v и w – целые числа, то максимальная амплитуда (и, соответственно, интенсивность) рассеяния будет при условии, если h_1, h_2, h_3 также являются целыми простыми числами.

Следовательно, вектор рассеяния $\mathbf{K}_{HKL}$ можно представить как

$$\mathbf{K}_{HKL} = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^* = \mathbf{g}_{HKL}. \quad (12.148)$$

Таким образом, в соответствии с выражением (12.148) для появления дифракционного максимума необходимо, чтобы вектор рассеяния для семейства плоскостей HKL был равен соответствующему вектору обратной решетки. Тогда из равенства модулей данных векторов получаем

$$|\mathbf{K}_{HKL}| = (2 \sin \theta) / \lambda = |\mathbf{g}_{HKL}| = \frac{n}{d_{hkl}} \quad (12.149)$$

или $2d \sin \theta = n\lambda$ – формула Брэгга, полученная аналитическим методом.

Полученное в векторном представлении уравнение $\mathbf{K}_{HKL} = \mathbf{g}_{HKL}$ носит название *интерференционного уравнения*.

12.6.4. Структурный множитель интенсивности

В экспериментальных исследованиях измеряется не амплитуда рассеянных волн, а их интенсивность $I_g = |A_g|^2$, поэтому в форму-

лу для вычисления интенсивности дифракционного максимума подставляют квадрат структурной амплитуды (F_{hkl}^2), называемый *структурным множителем интенсивности*.

Наличие определенной кристаллической решетки приводит к тому, что не все плоскости, удовлетворяющие формуле Брэгга, создают дифракционные максимумы. Для некоторых узлов обратной решетки (в зависимости от симметрии кристалла) структурный фактор (амплитуда) $S(\theta)$ равен нулю, и, следовательно, брэгговское отражение не наблюдается.

Действительно, суммарная амплитуда рассеяния $F(\theta)$ на атомах непримитивной элементарной ячейки с базисом $[[m_j, p_j, q_j]]$, где m_j, p_j, q_j – координаты j -го узла с рассеивающей способностью f_j , для ячейки, содержащей n узлов, определяется выражением

$$F_{hkl} \cong \sum_{j=1}^n f_j \exp(-2\pi i \mathbf{g}_{hkl} \mathbf{r}_j)$$

или с учетом свойств обратной решетки

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \exp[-2\pi i(hm_j + kp_j + lq_j)]. \quad (12.150)$$

Как отмечалось выше (см. п. 12.6.1), для кристаллов, состоящих из атомов с одинаковым атомным фактором $f_j(\theta)$, функция $F(\theta)$ является структурным фактором (амплитудой). Используя соотношение Эйлера ($e^{i\varphi} \approx \cos \varphi + i \sin \varphi$), структурную амплитуду (12.150) иногда удобнее представлять в тригонометрическом виде:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \cos[2\pi(hm_j + kp_j + lq_j)] - i \sum_{j=1}^n f_j \sin[2\pi(hm_j + kp_j + lq_j)].$$

Рассмотрим несколько примеров вычисления введенного структурного множителя интенсивности для простейших типов кристаллических решеток.

1. ОЦК решетка с базисом $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}$. Для одинаковых атомов структурная амплитуда от элементарной ячейки после под-

становки координат двух основных атомов в выражение (12.150) равна

$$F_{hkl} = f\{1 + \exp[-\pi i(h + k + l)]\}$$

или с учетом преобразований Эйлера структурный множитель интенсивности определяется как

$$F_{hkl}^2 = f^2\{1 + \cos[\pi(h + k + l)]\}^2. \quad (12.151)$$

Таким образом, из полученного выражения (12.151) следует, что для четной суммы индексов h, k и l $F_{hkl}^2 = 4f^2$, а для нечетной суммы индексов – $F_{hkl}^2 = 0$. Следовательно, при рассеянии излучения атомами ОЦК кристаллов наблюдаются только те отражения, которые соответствуют четным значениям суммы индексов h, k и l . Для других отражений, даже при соблюдении формулы Вульфа–Брэгга, дифракционные максимумы отсутствуют.

$$2. \text{ ГЦК решетка с базисом } \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}. \text{ По аналогии с вы-}$$

водом выражения (12.151), структурный множитель интенсивности для ГЦК решетки равен

$$F_{hkl}^2 = f^2\{1 + \cos[\pi(h + k)] + \cos[\pi(h + l)] + \cos[\pi(k + l)]\}^2. \quad (12.152)$$

Следовательно, если все индексы одновременно четные или нечетные (т.е. несмешанные), то структурный множитель интенсивности $F_{hkl}^2 = 16f^2$. Если один из индексов четный, а остальные два нечетные или если один нечетный, а два других четные (т.е. смешанные индексы), то $F_{hkl}^2 = 0$. В последнем случае дифракционные максимумы отсутствуют.

12.6.5. Расчет амплитуды пучков, рассеянных на кристалле

Ранее в п. 12.6.3 показано, что сильный дифракционный максимум возникает при условии, когда вектор рассеяния совпадает с вектором обратной решетки соответствующего семейства плоскостей, т.е. в случае, если $\mathbf{K}_{HKL} = \mathbf{g}_{HKL}$. Однако отражение происходит

в некоторой области углов, поэтому с точки зрения распределения рассеяния в обратном пространстве можно предположить, что максимум наблюдается, если $\mathbf{K} = \mathbf{g} + \mathbf{s}$, где $\mathbf{s}$ представляет собой незначительное отклонение вектора рассеяния от узла обратной решетки ($|\mathbf{s}|$ — мало по величине) (рис. 12.20).

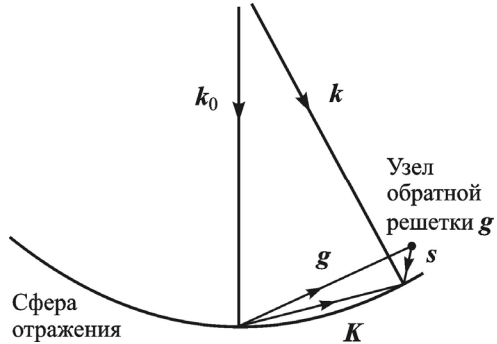


Рис. 12.20. Рассеяние излучения вокруг узла обратной решетки

Тогда с учетом представления суммарной волновой функции рассеянной волны от множества атомов в виде (12.146), опуская множитель $\frac{\exp(ikr)}{r}$, для амплитуды рассеяния от кристалла получим выражение

$$A_g = \sum_n F_g \exp[-2\pi i(\mathbf{g} + \mathbf{s})\mathbf{r}_n], \quad (12.153)$$

где F_g структурный фактор для отражения $\mathbf{g}$ на элементарной ячейке, положение которой определяется радиусом $\mathbf{r}_n$.

Так как $\mathbf{g}$ — вектор обратной решетки, а $\mathbf{r}_n$ — вектор прямой решетки, то скалярное произведение $\mathbf{g}\mathbf{r}_n$, с учетом свойств обратной решетки, есть целое число. Тогда, используя соотношение Эйлера, получаем, что $\exp(-2\pi i \mathbf{g}\mathbf{r}_n) = 1$. Следовательно, из выражения (12.153) амплитуда рассеяния для совершенного кристалла определяется как

$$A_g = \sum_n F_g \exp(-2\pi i \mathbf{s}\mathbf{r}_n). \quad (12.154)$$

Учитывая, что вектор $\mathbf{s}$ мал, фазовый угол волны при переходе от одной элементарной ячейки к следующей изменяется незначительно, и для кристалла произвольной формы амплитуду рассеяния A_g можно представлять в виде

$$A_g = \frac{F_g}{V_{\text{я}}} \int_V \exp(-2\pi i \mathbf{s} \mathbf{r}) dV, \quad (12.155)$$

где $V_{\text{я}}$ – объем элементарной ячейки, $\mathbf{r}$ – вектор, определяющий положение физически малого объема кристалла dV .

Рассмотрим в качестве примера расчет амплитуды пучков, дифрагированных (рассеянных) на идеальном кристалле, имеющем форму параллелепипеда.

Для кристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с ребрами длиной A , B и C вдоль направлений x , y и z соответственно из выражения (12.155) амплитуда дифрагированной волны определяется как

$$A_g = \frac{F_g}{V_{\text{я}}} \int_0^A \int_0^B \int_0^C \exp[-2\pi i(ux + vy + wz)] dx dy dz$$

или
$$|A_g| = \frac{F_g}{V_{\text{я}}} \frac{\sin(\pi A u)}{\pi u} \frac{\sin(\pi B v)}{\pi v} \frac{\sin(\pi C w)}{\pi w}, \quad (12.156)$$

где u , v и w – компоненты вектора $\mathbf{s}$ вдоль осей x , y и z соответственно.

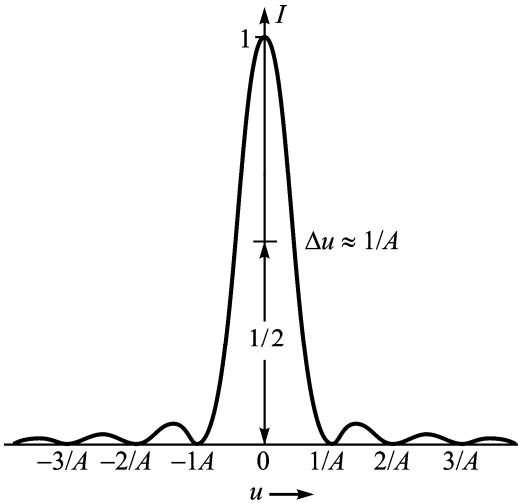


Рис. 12.21. Распределение интенсивности рассеянного излучения вдоль оси x

Выражение (12.156) в общем случае характеризует распределение амплитуд рассеянных волн в обратном пространстве. Распределение интенсивности I , регистрируемой в экспериментальных исследованиях, определяется величиной $I = |A_g|^2$ и, например, для случая, когда вектор отклонения $\mathbf{s}$ имеет компоненты $(u, 0, 0)$, представляется в виде

$$I \sim \frac{\sin^2(\pi A u)}{(\pi u)^2}. \quad (12.157)$$

Качественно зависимость распределения интенсивности типа (12.157) представлена на рис. 12.21. При этом ширина главного максимума, определяемая при значении $I = I_{\max}/2$ равна – $\Delta u \approx 1/A$, где A – длина кристалла вдоль оси x .

Следует отметить, что распределение интенсивности одинаково вокруг каждого узла обратной решетки, так как не зависит от индексов h , k и l . Однако характер распределения интенсивности вокруг узла зависит от формы облучаемого кристалла (рис. 12.22).

В частности, для кристалла, имеющего форму куба, в плоскости создается контур равной интенсивности (рис. 12.22,а). Для сферического кристалла диаметром D распределение интенсивности сферически симметрично относительно главного максимума, диаметр которого равен $1/D$ (рис. 12.22,б). Для пластинообразного кристалла (диска диаметром D и толщиной t) распределение интенсивности имеет форму стержня (острого шипа) (рис. 12.22,в). При этом диаметр стержня равен $1/D$, а его высота – $1/t$. Для игольчатых кристаллов (стержней диаметром D и длиной t) главный максимум имеет форму эллипсоида с осями длиной $1/D$ и $1/t$ (рис. 12.22,г).

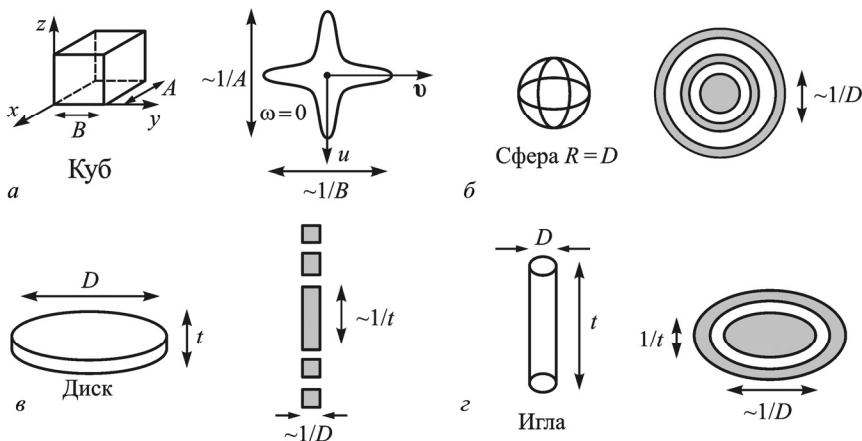


Рис. 12.22. Схематическое распределение интенсивности для кристаллов различной формы

Амплитуда волны, дифрагированной искаженным кристаллом. В общем случае в искаженном кристалле положение n -й элементарной ячейки можно обозначить как $\mathbf{r}'_n = \mathbf{r}_n + \mathbf{R}_n$, где $\mathbf{R}_n$ – вектор, задающий смещение элементарной ячейки из ее правильного положения, определяемого вектором $\mathbf{r}_n$.

Тогда, в соответствии с выражением (12.153), амплитуда волны, дифрагированной искаженным кристаллом, записывается в виде

$$A_g = \sum_n F_g \exp[-2\pi i(\mathbf{g} + \mathbf{s})(\mathbf{r}_n + \mathbf{R}_n)]. \quad (12.158)$$

Учитывая, что скалярное произведение $\mathbf{g}\mathbf{r}_n$ – целое число, $\exp(-2\pi i\mathbf{g}\mathbf{r}_n) = 1$. Следовательно, пренебрегая вследствие малости произведением $\mathbf{s}\mathbf{R}_n$, выражение (12.158) для амплитуды рассеяния можно переписать в виде

$$A_g = \sum_n F_g \exp(-2\pi i\mathbf{s}\mathbf{r}_n) \cdot \exp(-2\pi i\mathbf{g}\mathbf{R}_n)$$

или по аналогии с получением формулы (12.155)

$$A_g = \frac{F_g}{V_y} \int_V \exp(-2\pi i\mathbf{s}\mathbf{r}) \cdot \exp(-2\pi i\mathbf{g}\mathbf{R}_n) dV. \quad (12.159)$$

Таким образом, наличие несовершенства (искажения) в структуре кристалла проявляется в появлении дополнительного фазового множителя в виде $\exp(-2\pi i\mathbf{g}\mathbf{R}_n)$.

12.6.6. Тепловые колебания атомов

Амплитуды (интенсивности) рассеяния могут несколько изменяться вследствие процессов неупругого рассеяния, а также в результате тепловых колебаний атомов, которые приводят к смещению атомов из узлов идеальной решетки.

Тепловые колебания атомов являются частным случаем искажения идеальной кристаллической решетки. Следовательно, при наличии тепловых колебаний атомов появляется дополнительная разность фаз между лучами, рассеянными разными атомами (см. выражение (12.159)), что приводит к уменьшению амплитуды и интенсивности интерференционных максимумов.

При расчете такого ослабления необходимо учитывать, что:

1) частота тепловых колебаний атомов на несколько порядков меньше, чем частота используемого рассеиваемого излучения (обычно порядка 10^{12} и 10^{18} с^{-1} соответственно). Следовательно, для каждого отдельного акта рассеяния атом можно считать неподвижным;

2) время регистрации (наблюдения) рассеянного излучения велико по сравнению с периодом колебания отдельных атомов, поэтому необходимо усреднять интенсивность рассеянного излучения по разным конфигурациям атомов мишени, возникающих при колебаниях в процессе наблюдения.

С учетом тепловых колебаний (смещений) атомов амплитуда рассеяния кристаллом, состоящим из атомов одного типа, может быть представлена в виде

$$A_p = f \sum_{n=1}^N \exp[-2\pi i \mathbf{K}(\mathbf{r}_n + \mathbf{u}_n)],$$

где вектор $\mathbf{u}_n$ определяет мгновенное смещение n -го атома из своего узла в результате тепловых колебаний. При этом очевидно, что $|\mathbf{u}_n| \ll a$, где a – параметр кристаллической решетки.

Интенсивность рассеянных лучей можно оценить, умножив амплитуду A_p на сопряженную величину A_p^* :

$$\begin{aligned} I = A_p \cdot A_p^* &= |f|^2 \sum_n \sum_m \exp[-2\pi i \mathbf{K}(\mathbf{r}_n + \mathbf{u}_n - \mathbf{r}_m - \mathbf{u}_m)] = \\ &= |f|^2 \sum_n \sum_m \exp[-2\pi i \mathbf{K}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)] \cdot \exp[-2\pi i \mathbf{K}(\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_m)]. \end{aligned} \quad (12.160)$$

Очевидно, что каждый из N членов двойной суммы (12.160), для которых $n = m$, равен единице. Тогда с учетом этих N слагаемых

$$I = |f|^2 \left\{ N + \sum_n \sum_{m \neq n} \exp[-2\pi i \mathbf{K}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)] \cdot \exp[-2\pi i \mathbf{K}(\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_m)] \right\}. \quad (12.161)$$

Первая экспонента в выражении (12.161) не зависит от времени. Следовательно, чтобы найти сумму в уравнении (12.161) нужно рассчитать вторую экспоненту ($\exp[-2\pi i \mathbf{K}(\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_m)]$), усредненную по времени. Ее можно разложить в ряд (с учетом усреднения):

$$\langle \exp(-ip_{nm}) \rangle \approx 1 - i \langle p_{nm} \rangle - \frac{\langle p_{nm}^2 \rangle}{2!} + \frac{i \langle p_{nm}^3 \rangle}{3!} \dots, \quad (12.162)$$

где $p_{nm} = 2\pi \mathbf{K}(\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_m)$.

Полагая, что при тепловых колебаниях противоположные по направлению и одинаковые по величине смещения атомов равновероятны и одинаково часты, то также равновероятны противоположные по направлению (знаку) и одинаковые по величине разности векторов $\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_m$. Следовательно, усредненные по времени значения нечетных степеней величины p_{nm} равны нулю, и поэтому усредненное значение экспоненты (12.162) является действительным числом. Кроме того, с учетом малости величин тепловых смещений из положения равновесия более высокими членами разложения экспоненты (12.162) можно пренебречь. Таким образом,

$$\langle \exp(-ip_{nm}) \rangle \approx 1 - \frac{\langle p_{nm}^2 \rangle}{2!} \approx \exp\left(-\frac{\langle p_{nm}^2 \rangle}{2!}\right). \quad (12.163)$$

Учитывая, что $p_{nm} = 2\pi \mathbf{K}(\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_m)$ и $|\mathbf{K}| = 2 \sin \theta / \lambda$, получаем

$$p_{nm} = 4\pi \sin \theta (u_{nK} - u_{mK}) / \lambda, \quad (12.164)$$

где u_{nK} и u_{mK} являются проекциями смещений n -го и m -го атомов на направление вектора рассеяния $\mathbf{K}$.

Используя полученные выражения (12.163) и (12.164), интенсивность рассеянных лучей представляется в виде

$$I = |f|^2 \left\{ N + \sum_n \sum_{m \neq n} \exp[-\langle 16\pi^2 \sin^2 \theta (u_{nK} - u_{mK})^2 / 2\lambda^2 \rangle] \times \right. \\ \left. \times \exp[-2\pi i \mathbf{K}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)] \right\}$$

или с учетом, что $\langle (u_{nK} - u_{mK})^2 \rangle = 2 \langle u_K^2 \rangle$, где $\langle u_K^2 \rangle$ — среднее значение квадрата проекции смещения атома из положения равновесия на направление вектора рассеяния $\mathbf{K}$

$$I = |f|^2 \left\{ N + \exp(-2M) \cdot \sum_n \sum_{m \neq n} \exp[-2\pi i \mathbf{K}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)] \right\}, \quad (12.165)$$

где $M = 8\pi^2 \langle u_K^2 \rangle \sin^2 \theta / \lambda^2$.

Величина $\exp(-2M)$ меньше единицы и называется *температурным множителем интенсивности* (фактором Дебая или Дебая–Уоллера).

В приближении Дебая, что каждый атом (ион) колеблется независимо от соседей и совершенно изотропно, для кристаллов с кубической структурой $\langle u_K^2 \rangle = \langle u^2 \rangle / 3$, где $\langle u^2 \rangle$ – среднее значение квадрата полного смещения атома из положения равновесия.

Так как двойная сумма в выражении (12.165) есть ни что иное, как разность $L - N$, где L – интерференционная функция для неискаженной решетки (без тепловых колебаний атомов), то интенсивность рассеянных лучей можно записать как

$$I = |f|^2 \left[Le^{-2M} + N(1 - e^{-2M}) \right]. \quad (12.166)$$

Первое слагаемое в полученном выражении ($f^2 Le^{-2M}$) характеризует интенсивность основных максимумов (структурных линий) и свидетельствует о том, что тепловые колебания ослабляют интенсивность линий, уменьшая атомную амплитуду рассеяния в e^M раз ($f_T = fe^{-M}$). Второе слагаемое, монотонно возрастающее с увеличением температурного множителя интенсивности, описывает интенсивность диффузного фона, возникающего при смещении атомов из узлов кристаллической решетки. Таким образом, в результате тепловых колебаний атомов диффузный фон будет расти, а интенсивность дифракционных максимумов падать.

12.6.7. Экстинкционная длина

В рассмотренной кинематической теории рассеяния предполагается, что амплитуда падающей волны в каждой точке кристалла одинакова, а энергией, передаваемой дифрагированному пучку, можно пренебречь. Как отмечалось выше (см. п. 12.6.1), данные допущения справедливы, если кристалл имеет малый объем (толщину) и (или) атомы (центры рассеяния) обладают малой рассеивающей способностью. Оценим толщину кристалла (*экстинкционную длину*), для которой это приближение применимо.

Например, для металлических материалов и типичных отражений низкого порядка пучок электронов с энергией ~ 100 кэВ в усло-

виях брэгговского отражения плоской волны должен пройти приблизительно 25 атомных плоскостей, чтобы все электроны претерпели дифракцию.

В общем случае, если кристалл находится в точном брэгговском положении, за экстинкционную длину ξ_g принимают удвоенное расстояние между m плоскостями в кристалле, вносящими вклад в формирование дифрагированного пучка единичной амплитуды, т.е. $\xi_g = 2dm$, где d – межплоскостное расстояние, m – число атомных плоскостей, формирующих дифрагированный пучок единичной амплитуды.

Точное выражение для определения экстинкционной длины имеет вид

$$\xi_g = \frac{\pi V_y \cos \theta}{\lambda F_g}, \quad (12.167)$$

где V_y – объем элементарной ячейки, F_g – структурный фактор для отражения g на элементарной ячейке.

Для отражений низкого порядка величины ξ_g обычно составляют несколько сотен ангстрем. Данные значения рассчитаны для различных элементов и отражений и приводятся в таблицах для основных типов излучений, используемых в аналитических приборах для исследования материалов (электронных пучков, рентгеновского излучения и др.).

Следует отметить, что выражение (12.167) справедливо для случая точного брэгговского отражения, т.е. когда вектор отклонения $s = 0$. Для конечного значения вектора s используется эффективная экстинкционная длина ξ_g^w , величина которой меньше чем ξ_g .

В случаях, когда толщина облучаемого кристалла превышает экстинкционную длину ξ_g , нельзя пренебречь взаимодействием падающей и рассеянных волн, их поглощением и ослаблением в кристалле и для описания такого взаимодействия необходимо использовать динамическую теорию рассеяния.

12.6.8. Кооперативные эффекты при рассеянии классических частиц

В кристаллическом веществе атомы имеют регулярное расположение в виде определенного типа решетки. Рассмотрение различных моделей кристаллических решеток показывает, что кристалл образован параллельными рядами атомов – атомными рядами. При этом, чем меньше кристаллографические индексы направления атомного ряда, т.е. чем выше симметрия кристалла относительно этого направления, тем меньше расстояние между атомами внутри ряда. Если посмотреть вдоль таких направлений, то можно заметить другую особенность: так как для определенного вида кристаллической решетки число атомов в элементарной ячейке постоянно, то плотная упаковка атомов вдоль некоторых направлений (атомных рядов) обязательно сопровождается большими расстояниями между соседними рядами. Поэтому можно представить, что налетающая частица (НЧ), движущаяся вдоль таких открытых направлений («каналов»), будет относительно слабо взаимодействовать с атомами решетки, ограничивающими эти каналы (рис. 12.23,*а*).

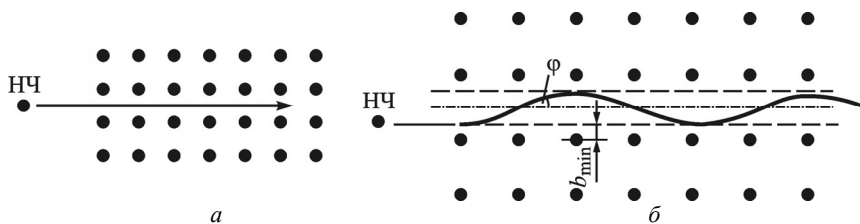


Рис. 12.23. Схематическое изображение движения атома вдоль открытых каналов: *а* – идеализированный случай, *б* – синусоидальное движение частицы

Слабое взаимодействие означает малые энергетические потери на единице длины, т.е. малую тормозную способность $\left(-\frac{dE}{dl}\right)$ и, следовательно, большие пробеги R_L частиц (см. выражение (12.20)) в кристаллическом веществе.

Данный эффект был предсказан И. Штарком еще в 1912 г. и обнаружен в действительности при машинном моделировании замедления быстрых налетающих частиц в кристаллической решетке в

начале 60-х годов прошлого столетия. Существование небольшого числа особенно длинных и практически прямолинейных траекторий движущихся в кристалле частиц явилось одним из принципиально новых результатов, полученных с помощью машинного моделирования. Кроме того, результаты модельных расчетов по аномально глубокому проникновению частиц в кристаллических материалах были также строго подтверждены экспериментально при исследовании явления физического распыления (т.е. выбивания атомов мишени при облучении высокоэнергетичными частицами) монокристаллов и при измерениях реальных профилей распределения бомбардирующих ионов по глубине мишени (наличие «хвоста» в профилях распределения частиц по глубине).

Результаты модельных расчетов показали, что увеличение R_L в кристаллическом твердом теле по сравнению с аморфными мишенями при одинаковых условиях облучения наблюдается также у налетающих частиц, движущихся не только точно в середине канала, но и немного в стороне от его оси, т.е. влетающих в канал под небольшим углом φ . При этом в последнем случае возникают последовательные скользящие (малоугловые) столкновения с граничными атомами, приводящие к синусоидальному движению частицы в канале (см. рис. 12.23,б).

Эффект аномально глубокого проникновения частиц в кристаллическом твердом теле вследствие их слабого взаимодействия с атомами, образующими стенки канала, и происходящими при этом малыми энергетическими потерями называется *каналированием*.

В наличии эффекта каналирования проявляется существенное отличие рассеяния в кристаллических материалах от случая рассеяния в неупорядоченной мишени. Образование каналов в кристаллической решетке определяется, как отмечалось выше, существованием в ней плотноупакованных атомных рядов, а также плоскостей, поэтому наиболее «открытые» каналы будут параллельны наиболее плотноупакованным кристаллографическим направлениям в решетке. Случай, изображенный на рис. 12.23,а – идеализированный случай, и вероятность такого каналирования практически равна нулю. Реальная траектория каналирования показана на рис. 12.23,б. При этом минимальное расстояние сближения ($r_{\min}$) движущейся частицы с атомами мишени и максимальный

угол между траекторией и осью канала ($\varphi_{\max}$) зависят от кинетической энергии налетающей частицы.

Особенностями эффекта каналирования являются сильная анизотропия по разным кристаллографическим направлениям и наличие нижней границы для прицельного параметра в столкновениях ($b > b_{\min}$).

Каналирование может происходить между атомными рядами – *аксиальное каналирование* и между атомными плоскостями – *плоскостное каналирование*.

Наиболее точные результаты по описанию каналирования дают численные расчеты, однако ряд важных свойств эффекта можно получить из приближенного аналитического рассмотрения.

Каналирование при внешнем облучении. Рассмотрим в Л-системе влетающую в канал под углом φ высокоэнергетичную частицу, имеющую скорость v_1 ($v_1 = (2E_1/m_1)^{1/2}$). Полагая, что скорость v_1 высока, а угол влета φ мал, можно считать, что компонента скорости движущейся частицы вдоль оси x (v_x) не изменяется в процессе ее движения. При этом, полагая, что атомы мишени покоятся, можно считать, что частица взаимодействует не с отдельными атомами, а с атомными рядами, или плоскостями атомов, следовательно, она испытывает действие некоторого среднего потенциала $\bar{U}_p(r)$ или $\bar{U}_\pi(r)$ (соответственно ряда или плоскости), обусловленного многими атомами.

Для аксиального каналирования (рис. 12.24) истинный (суммарный) потенциал ряда атомов с межатомным расстоянием D , действующий на налетающую частицу в точке с координатами (x, b) , определяется через статический потенциал $U_n(r)$ взаимодействия с отдельными n -ми атомами и равен

$$U_p(x, b) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} U_n(r) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} U \left\{ \left[(x - nD)^2 + b^2 \right]^{1/2} \right\}, \quad (12.168)$$

где $U_n(r)$ – статический потенциал отдельного n -го атома, находящегося в точке с координатой $x_n = nD$; x и b – координаты движущейся частицы вдоль оси ряда и в перпендикулярном ей направлении.

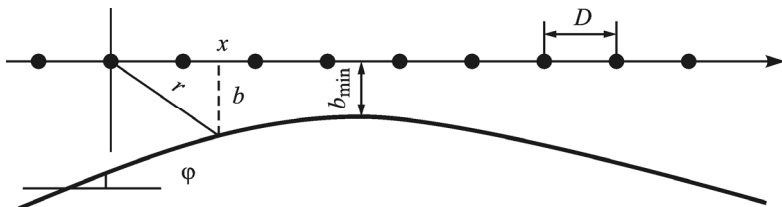


Рис. 12.24. Траектория налетающей частицы в поле линейной цепочки атомов

Усредняя потенциал (12.168) вдоль прямолинейного пути L движущейся частицы (по периоду D), получим усредненный непрерывный потенциал ряда $\bar{U}_p(b)$:

$$\bar{U}_p(b) = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} \sum_n U\{(x - nD)^2 + b^2\}^{1/2} dx$$

или с учетом замены переменных ($x' = x - nD$) для атомного ряда длиной $L = ND$, где N – число атомов в цепочке, имеем

$$\bar{U}_p(b) \approx \frac{1}{D} \int_{-\infty}^{\infty} U\left[(x^2 + b^2)^{1/2}\right] dx. \quad (12.169)$$

Аналогично можно получить усредненный потенциал плоскости $\bar{U}_n(b)$ для частиц, движущихся параллельно атомной плоскости. В этом случае усредненный потенциал является функцией расстояния z между частицей и атомной плоскостью

$$\bar{U}_n(b) = \frac{2\pi}{d_1 d_2} \int_0^{\infty} z U\left[(z^2 + b^2)^{1/2}\right] dz, \quad (12.170)$$

где d_1 и d_2 – периоды по двум направлениям, соответствующим расположению атомов в атомной плоскости.

Для частного случая, например, при использовании приближенного парного потенциала взаимодействия типа $U(r) = C/r^2$ для усредненного потенциала ряда получаем

$$\bar{U}_p(b) = \frac{\pi C}{bD}. \quad (12.171)$$

Полагая, что диаметр канала равен d , и обозначив отклонение частицы от оси канала через y ($y \ll d$), можно получить силу, действующую на движущуюся частицу ($F = -\text{grad} U(r)$). Замена истинного потенциала взаимодействия атомов решетки усредненным потенциалом атомного ряда вида (12.171) приводит к тому, что сила не зависит от координаты x ($F_x = 0$) и определяется как

$$F_y = -\frac{d}{dy} [\bar{U}_p(b) - \bar{U}_p(d-b)] = -\frac{32\pi C}{Dd^3} y, \quad (12.172)$$

где $y = d/2 - b$.

Таким образом, движение частицы в канале можно разделить на два независимых движения: вдоль оси канала с постоянной скоростью и перпендикулярно ей. При этом первое движение можно считать равномерным со скоростью $v_x \approx v_1$, а второе – гармоническим в соответствии с уравнением движения $m_1 \frac{d^2 y}{dt^2} = F_y$. Тогда с учетом формулы (12.172) получаем уравнение

$$\frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{32\pi C}{m_1 D d^3} y = 0,$$

из которого период гармонического движения равен

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{Dd^3 m_1}{32\pi C}}. \quad (12.173)$$

Суперпозиция данных двух движений дает периодическое (синусоидальное) движение частицы в канале (см. рис. 12.23, б), при этом эффективная длина волны λ этого периодического движения определяется как

$$\lambda = v_x T \approx v_1 T = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi D d^3 E_1}{C}}. \quad (12.174)$$

Величины λ и T являются основными характеристиками траектории движения частицы в канале.

Введем *угол каналирования* ϕ , определив его через тангенс отношения поперечного смещения частицы y от оси атомного ряда к

величине $\lambda/4$. Вследствие малости угла каналирования $\text{tg } \varphi \approx \varphi$ и с учетом выражения (12.174) для эффективной длины волны получаем

$$\varphi \approx \frac{4y}{\lambda} = 8y \sqrt{\frac{C}{\pi D d^3 E_1}}. \quad (12.175)$$

Критическое (максимально возможное) значение угла для каналирования ($\varphi_{\text{кр}}$) может быть оценено из условия, когда отклонение частицы $y \approx d/2$, то есть

$$\varphi_{\text{кр}} \approx 4 \sqrt{\frac{C}{\pi D d E_1}}. \quad (12.176)$$

Следовательно, каналирование возможно при выполнении необходимого условия для углов влета частиц в канал — $\varphi \leq \varphi_{\text{кр}}$.

Из выражения (12.176) видно, что *критический угол каналирования* уменьшается с увеличением энергии бомбардирующих частиц. При этом с ростом E_1 уменьшается вероятность эффекта каналирования (P), которая может быть определена, как отношение максимального телесного угла, в котором возможно каналирование к полному телесному углу:

$$P = \frac{\Omega(\varphi_{\text{кр}})}{4\pi} \approx \frac{\varphi_{\text{кр}}^2}{2} = \frac{8C}{\pi D d E_1}. \quad (12.177)$$

Полученное выражение (12.177) позволяет оценить значение верхнего энергетического предела налетающих частиц для осуществления аксиального каналирования. Численные оценки показывают, что для энергий E_1 выше 1 кэВ доля каналированных частиц составляет порядка и менее 1 % даже с учетом всех возможных направлений каналирования.

Налетающие частицы при влете в канал с углами $\varphi \leq \varphi_{\text{кр}}$ никогда не приблизятся к атомам ряда на расстояния меньше, чем b_{min} (см. рис. 12.24) — это так называемый *ориентированный пучок*. При углах влета $\varphi > \varphi_{\text{кр}}$ (*хаотический пучок*) частицы испытывают некоррелированные столкновения, рассеиваются на большие углы и выходят из канала.

Выражение (12.177) определяет верхний энергетический предел аксиального каналирования. Нижний энергетический предел суще-

ствования эффекта каналирования можно получить из условия, что длина проективного пробега частицы $R_p \approx R_L$ по приведенному выше определению каналирования должна быть больше или, в крайнем случае, равна эффективной длине волны λ .

Для скользящих соударений двигающейся частицы с атомами, окружающими канал, потеря ее энергии ΔE при прохождении участка канала длиной равной D определяется как $\Delta E(D) \approx NT$, где N – число атомов в окружающем канал кольце на длине D ; T – энергия, передаваемая атомам в скользящих соударениях, определяемая уравнением (12.99). Тогда для выбранного потенциала взаимодействия $U(r) = C/r^2$ после интегрирования уравнения (12.99) и подстановки значения $b = d/2$ получаем

$$\Delta E(D) = \frac{16\pi^2 C^2}{d^4 E_1} \frac{m_1}{m_2} N.$$

Полная потеря частицей энергии на длине волны λ равна

$$\Delta E_\Sigma = \frac{\Delta E(D)}{D} \lambda = 8N \sqrt{\frac{\pi^5 C^3}{D d^5 E_1}} \frac{m_1}{m_2}. \quad (12.178)$$

Как следует из (12.178) с уменьшением начальной энергии E_1 бомбардирующей частицы потери энергии при ее взаимодействии с атомами, окружающими канал, возрастают. В качестве нижнего предела энергии, необходимой для эффекта каналирования, для оценок можно взять значение, при котором потери энергии приблизительно соответствуют величине E_1 , т.е.

$$8N \sqrt{\frac{\pi^5 C^3}{D d^5 E_1}} \frac{m_1}{m_2} \approx E_1. \quad (12.179)$$

Оценка из уравнения (12.179) значения минимальной энергии $E_{\min}$ для каналирования частиц дает величину порядка 500 эВ. В ряде случаев (в частности, в монокристаллах) для осуществления каналирования интервал энергий $E_{\min} - E_{\max}$ достаточно велик.

Каналирование и блокировка при внутреннем облучении. Представленное выше рассмотрение эффекта каналирования про-

ведено для внешнего облучения мишени, т.е. когда частицы внедряются в кристалл извне. Однако при образовании в процессе облучения радиационных дефектов (каскада смещений) (см. п. 12.7) в каналировании могут участвовать выбитые атомы, первоначально находившиеся в узлах кристаллической решетки (рис. 12.25). В этом случае каналирование возможно при выполнении условия

$$\varphi + \varphi' = \psi \leq \varphi_{\text{кр}}, \quad (12.180)$$

где φ – угол вылета выбитого атома; φ' – угол рассеяния (отклонения) выбитого атома при его взаимодействии со следующим атомом атомного ряда, ψ – конечный угол влета выбитого атома в канал.

Угол φ' отклонения выбитого атома в результате его взаимодействия со следующим атомом ряда может быть рассчитан по приближенному выражению (12.98), полученному для углов рассеяния при скользящих соударениях в импульсном приближении (см. п. 12.3.2). При этом прицельный параметр взаимодействия $b = D \sin \varphi$ (см. рис. 12.25), а с учетом представляющих интерес для каналирования малых значений углов вылета $b \approx D\varphi$.

После интегрирования уравнения (12.98) и определения выражения для расчета φ' , условие (12.180) имеет вид

$$\varphi + \frac{\pi C}{E_2' D^2 \varphi^2} < \varphi_{\text{кр}}, \quad (12.181)$$

где E_2' – энергия выбитого атома, а угол $\varphi_{\text{кр}}$ определяется из выражения (12.176), в котором вместо значения энергии E_1 используется энергия E_2' .

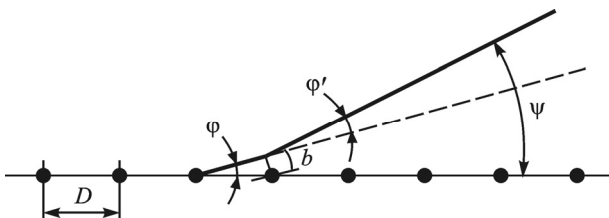


Рис. 12.25. Движение атома выбитого из атомного ряда (внутреннее облучение)

Решение неравенства (12.181) в общем случае дает два корня $\varphi_{\text{кр}}^1$ и $\varphi_{\text{кр}}^2$. Эффект каналирования выбитого атома возможен при условии, когда

$$|\varphi_{\text{кр}}^1| < |\varphi| < |\varphi_{\text{кр}}^2|.$$

В случае очень малых углов вылета атомов, когда $-\varphi_{\text{кр}}^1 < \varphi < \varphi_{\text{кр}}^1$ каналирование невозможно, так как плотноупакованный ряд атомов «блокирует» частицы, вылетающие под малыми углами. Такое явление носит название *эффект блокировки* (эффект теней). Величина минимального угла вылета $\varphi_{\text{мин}} \equiv \varphi_{\text{кр}}^1$ представляет собой *критический угол блокировки* (φ_c).

Частицы, вылетающие из узлов расположения атомов, в очень небольшом числе случаев распространяются в пределах углов $|\varphi| < |\varphi_c|$. Однако в реальных кристаллах всегда имеются тепловые колебания атомов решетки и примесей, что приводит к росту интенсивности I потока частиц, движущихся в пределах углов $\pm \varphi_c$ (рис. 12.26).

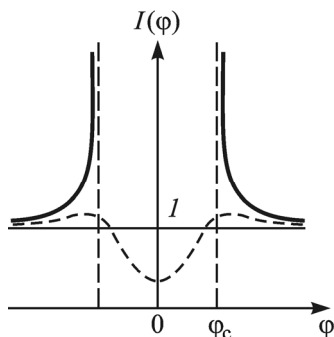


Рис. 12.26. Распределение интенсивности потока выбитых частиц

Данную интенсивность называют *минимальным выходом*, который увеличивается с ростом температуры облучения. В минимальный выход вносят вклад частицы, вылетающие с прицельными параметрами $b \leq a_{\text{ф}}$, а полное сечение процесса $\sigma_{\text{п}} = \pi a_{\text{ф}}^2$.

12.7. Действие облучения на материалы

Если энергия, передаваемая атомам твердого тела при взаимодействии с излучением, мала, то атомную структуру облучаемого материала можно считать неизменной. В случаях воздействия достаточно высокоэнергетических частиц результатом перераспределения полученного импульса между атомами (и электронами) мо-

жет являться выбивание последних из своих равновесных положений с образованием остаточных нарушений – *радиационных дефектов*. В неметаллах принципиальную роль в формировании дефектной структуры играют электроны, а в веществах с металлическим типом проводимости из-за сильного экранирования достаточно (с учетом, где это нужно, необходимых поправок) ограничиться рассмотрением только атомной подсистемы. Процесс радиационного воздействия можно представить как ветвящуюся последовательность соударений атомов, обычно называемую *каскадом столкновений*.

Основные процессы, протекающие в каскаде, охватывают весь малый в макроскопическом масштабе объем (линейные размеры типичного каскада составляют несколько нанометров) и заканчиваются через 10^{-12} – 10^{-11} с после первичного столкновения быстрой частицы, поэтому экспериментальное изучение образования каскадов при современном уровне техники невозможно. Единственный пока путь – теоретический анализ происходящих процессов и сравнение получаемых результатов с экспериментальными данными по структуре и свойствам облученных материалов. Понятно, что при этом остается относительно большая степень неопределенности в отношении правильности выбора тех или иных теоретических гипотез. Приняв во внимание еще и математические сложности (речь идет о рассмотрении временной эволюции ансамбля многих сильно взаимодействующих частиц), можно сделать вывод, что построение последовательной и полной теории каскадов атомных столкновений пока еще далеко не закончено.

Введем несколько общих определений, которые будут использованы в дальнейшем.

Первично-выбитый атом (ПВА) – атом, получивший избыточную энергию непосредственно от налетающей частицы (нейтрона, иона, электрона, γ -кванта и т.п.). Начальную энергию ПВА обычно обозначают как E . В дальнейшем, где это специально не оговорено, будем считать, что вся эта энергия расходуется только на упругие столкновения с атомами. В противном случае долю энергии, израсходованную на упругие столкновения, обозначают E_e , а идущую на возбуждение электронов (неупругие столкновения) – E_i .

Пара Френкеля – элементарный радиационный дефект, представляющий собой комбинацию из вакантного узла кристалличе-

ской решетки (вакансии) и межузельного атома. В расширительном смысле любое радиационное повреждение в объеме материала можно представить как совокупность некоторого числа френкелевских пар. Однако это, конечно, не означает, что повреждение обязательно состоит из связанных вакансий и межузельных атомов, а лишь указывает на равенство количеств межузельных атомов и вакантных узлов.

Каскадная область повреждения (КОП) – объем кристалла, охваченный каскадным процессом и содержащий радиационные дефекты, созданные данным каскадом. Поскольку в процессе развития каскада эта область увеличивается и внутри нее происходит рождение, перераспределение, а также уничтожение дефектов, данным термином пользуются главным образом для характеристики материала после завершения каскадного процесса.

Каскад столкновений имеет наиболее простой вид в случае, когда начальная энергия ПВА только незначительно (не более чем в 2–3 раза) превышает минимальную энергию $E_{\min}$, необходимую для выбивания атома из его равновесного положения. В качестве весьма грубой оценки $E_{\min}$ можно взять энергию связи (E_c) атомов в кристалле, типичное значение которой составляет несколько электронвольт. Грубость оценки объясняется тем, что процесс радиационного дефектообразования весьма далек от равновесного, поэтому реальные значения будут в несколько раз превышать эту величину), т.е. для большинства материалов окажутся в пределах $\sim(4-5)E_c$ (10–80 эВ). Радиус столкновения (эффективная длина рассеяния) для этого диапазона энергий, рассчитываемый как квадратный корень из полного сечения рассеяния, превышает межатомное расстояние в кристалле, поэтому в процесс дефектообразования существенным образом оказывается вовлечен не только сам ПВА, но и окружающие его атомы.

12.7.1. Образование элементарных радиационных дефектов

Возможные механизмы образования френкелевской пары. Вследствие сильной нелинейности процессов взаимодействия аналитическое рассмотрение динамики радиационного повреждения при относительно малых энергиях ПВА невозможно, и конкретные результаты получают численным моделированием. Однако пред-

ставляет определенный интерес хотя бы на полуколичественном уровне рассмотреть физику процесса дефектообразования, т.е. сформулировать основные механизмы создания элементарных радиационных дефектов.

На первый взгляд самым простым и естественным механизмом образования френкелевской пары является прямое выбивание атома из узла решетки в ближайшее межузельное положение (рис. 12.27,*а*). Однако, как показало непосредственное компьютерное моделирование, решетка, содержащая близко расположенные вакансию и межузельный атом, оказывается статически неустойчивой и возвращается в идеальное состояние, т.е. происходит так называемая *спонтанная рекомбинация* близких пар. Например, для металлов с ГЦК решеткой зона неустойчивости положения межузельного атома по отношению к такой спонтанной рекомбинации составляет около 50–100 ближайших к вакансии узлов. Другими словами, для образования устойчивой френкелевской пары межузельный атом должен быть удален от вакансии на достаточное расстояние (более нескольких параметров кристаллической решетки), и, следовательно, данный механизм не работает.

Можно было бы предположить, что устойчивая пара образуется, если выбитый атом выйдет из зоны неустойчивости вокруг своего вакантного узла (рис. 12.27,*б*). Однако элементарные численные оценки показывают, что этого не происходит. Действительно, как показано в п. 12.1.1, полный линейный пробег R_L выбитого атома зависит от его энергии E и тормозной способности кристалла (см. формулу (12.20)).

Воспользовавшись выражениями (12.21) и (12.18), получим

$$\left(-\frac{dE}{dl}\right)_{\text{ат}} = n\sigma_{\text{п}}E_{\text{ср}}, \quad (12.182)$$

где $E_{\text{ср}}$ – средняя энергия, передаваемая в одном столкновении.

Выберем в качестве потенциала межатомного взаимодействия наиболее простую в вычислительном смысле аппроксимацию – потенциал $U(r) = C/r^2$, для которого $\sigma_n \cong \pi^2 C/2 (EE_{\min})^{1/2}$, а средняя (геометрическая) передаваемая энергия $E_{\text{ср}} \cong \sqrt{(E_{\max} E_{\min})}$. После элементарных преобразований из формулы (12.182) получим, что

$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{am} \cong \pi^2 Cn/2$, т.е. тормозная способность не зависит от энергии E . Тогда из уравнения (12.20), вынося тормозную способность из под знака интеграла, получим

$$R_L = \frac{2E}{\pi^2 Cn}. \quad (12.183)$$

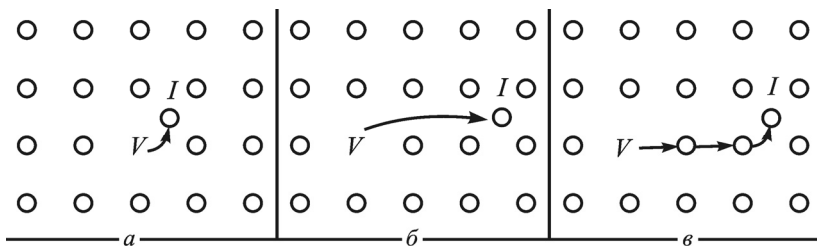


Рис. 12.27. Схемы возможных механизмов образования френкелевской пары:
 a – прямое выбивание атома в ближайшее межузельное положение,
 b – выход выбитого атома из зоны неустойчивости, c – создание цепочки последовательных замещений (V – вакансия, I – межузельный атом)

Оценки дают, что для энергии атомов порядка 10 эВ величина R_L составляет меньше 0,1 нм. Поэтому и вторым рассмотренным механизмом также невозможно объяснить образование френкелевских пар при малых энергиях ПВА.

Возникает вопрос: каким же образом обеспечивается нужное расстояние между вакансией и межузельным атомом при таком малом пробеге? Известно (см. п. 12.1.4), что при лобовых столкновениях двух частиц равных масс (а именно это характерно для первично-выбитого атома, который является одним из атомов решетки) вся энергия движущейся частицы при столкновении передается первоначально покоящемуся атому. В результате такого взаимодействия первая частица останавливается, а вторая начинает движение с той же скоростью и в том же направлении. Столкнувшись со следующим атомом, она также передаст ему всю свою энергию, тот – дальше и так далее. Данный процесс может закончиться «вытеснением» одного из атомов цепочки в междоузлие (рис. 12.27, c), что приведет к созданию стабильной пары Френкеля. При этом в междоузлии находится уже не ПВА, который ранее находился в вакантном узле. Радиационный дефект по данному механизму об-

разуется в результате последовательной цепочки замещающих соударений, причем при типичных радиусах зоны неустойчивости (2–3 межатомных расстояния) число замещенных атомов должно в несколько раз превышать число образующихся пар Френкеля.

Описанный выше механизм в принципе кажется реальным, однако для оценки его работоспособности необходимо иметь в виду, что приведенные рассуждения справедливы лишь в случае лобовых или почти лобовых соударений, когда энергия теряется в основном за счет взаимодействия с окружающими цепочку атомами. Увеличение прицельного параметра вызывает рост таких потерь, и существование сколько-нибудь длинных цепочек замещающих столкновений окажется невозможным. При случайной ориентации первичного импульса ПВА вероятность даже одного лобового столкновения достаточно мала, поэтому ожидать появления цепочки подобных столкновений можно лишь в том случае, если действует специальный механизм «удержания» ориентации импульса вдоль атомного ряда. Оказывается, такой механизм, называемый *фокусировкой*, существует на самом деле.

Фокусированные соударения и динамические краудины. Учитывая, что для реализации механизма замещающих столкновений представляют интерес соударения, близкие к лобовым, для описания подобных столкновений целесообразно воспользоваться приближением жесткой сердцевины. На рис. 12.28 схематично показана цепочка шаров (атомов) радиусом R , зависящим от кинетической энергии движущегося атома, разделенных расстоянием D^{hkl} , определяемым кристаллической структурой материала.

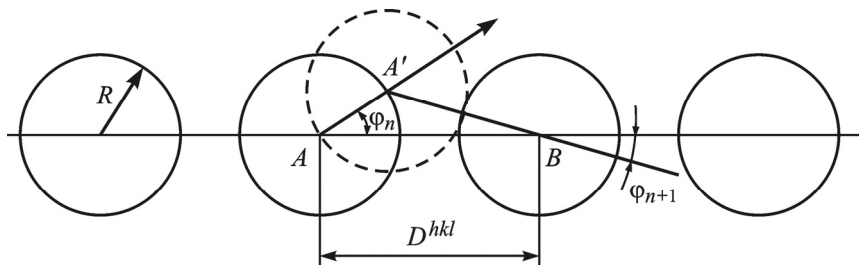


Рис. 12.28. Простая фокусировка атомов при последовательных столкновениях в приближении жесткой сердцевины

Предположим, что n -й атом получает импульс в направлении AA' , составляющем угол φ_n с направлением атомного ряда (линией AB , соединяющей центры ближайших атомов). Этот атом будет двигаться до тех пор, пока не произойдет его столкновение со следующим атомом, который при этом получит импульс в направлении $A'B$, составляющем угол φ_{n+1} с линией AB . Из треугольника $AA'B$ по теореме синусов имеем

$$\frac{AA'}{\sin \varphi_{n+1}} = \frac{A'B}{\sin \varphi_n} = \frac{2R}{\sin \varphi_n}.$$

Для малых величин углов φ_n и φ_{n+1} можно считать, что $AA' \approx AB - A'B = D^{hkl} - 2R$, $\sin \varphi_n \approx \varphi_n$, $\sin \varphi_{n+1} \approx \varphi_{n+1}$ и, следовательно, $(D^{hkl} - 2R)\varphi_n = 2R\varphi_{n+1}$ или

$$\frac{\varphi_{n+1}}{\varphi_n} = \frac{D^{hkl}}{2R} - 1. \quad (12.184)$$

Если отношение углов φ_{n+1}/φ_n больше единицы, то направление движения каждого следующего смещенного атома будет все больше отклоняться от линии цепочки, потери энергии будут непрерывно возрастать, и импульс быстро затухнет. Наоборот, если отношение φ_{n+1}/φ_n меньше единицы, то направление движения атомов будет приближаться к линии цепочки, и потери энергии в столкновениях будут уменьшаться. Именно последний случай является благоприятным с точки зрения максимального удаления будущего межузельного атома от вакансии. Это проявление так называемой *простой фокусировки* импульса. Величина $\frac{D^{hkl}}{2R} - 1$ называется *параметром фокусировки*.

Рассмотрим зависимость этого параметра от кристаллографической ориентации атомного ряда и энергии ПВА. Легко видеть, что параметр будет минимальным при наименьшем значении межузельного расстояния D^{hkl} , т.е. когда начальный импульс ориентирован по направлению плотнейшей упаковки. В частности, в ГЦК решетке такими направлениями будут $\langle 110 \rangle$, а в ОЦК решетке –

<111>. Величина R в приближении жесткой сердцевины определяется как эффективный радиус $R_{\text{эф}}$ жесткой сердцевины из уравнения (12.103).

Для выбранного потенциала взаимодействия $U(r) = C/r^2$ и одинаковых масс частиц $r_{\min}(0) = \sqrt{(2C/E)}$ и после интегрирования уравнения (12.103) получаем

$$R = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2C}{E}}. \quad (12.185)$$

Таким образом, с учетом необходимого условия для простой фокусировки $\left(\frac{D^{hkl}}{2R} - 1 < 1 \right)$, фокусировка может иметь место при энергиях ПВА, меньших критического значения (*энергии фокусировки*), определяемого как

$$E_{\text{ф}} = \frac{32C}{\pi^2 (D^{hkl})^2}. \quad (12.186)$$

Подстановка численных значений в формулу (12.186) дает для таких металлов, как медь и железо, величину $E_{\text{ф}} \sim 40\text{--}50$ эВ.

Однако только фокусировки импульса еще недостаточно для образования пары Френкеля. Кроме этого, также необходимо, чтобы атом,двигающийся из n -го узла цепочки, после столкновения в точке A' (см. рис. 12.28) не возвратился назад, а занял место своего следующего соседа. Если бы атомы действительно представляли собой твердые шары, то это могло произойти только в случае, если точка A' будет расположена правее плоскости, перпендикулярной к отрезку AB и делящей его пополам. Для этого необходимо выполнение неравенства $2R < D^{hkl}/2$, которое, как легко видеть, несовместимо с условием фокусировки. Следовательно, для твердых шаров с учетом формулы (12.185) замещение оказывается возможным только при относительно высоких энергиях, при которых еще не происходит фокусировка, и наоборот.

На самом деле при смещении n -го атома $(n+1)$ -й атом начинает двигаться раньше, чем произойдет непосредственное лобовое столкновение, поэтому в момент наибольшего сближения центр

тяжести $(n + 1)$ -го атома будет лежать правее точки B и соответственно сдвинется вправо и точка A' . Другими словами, замещение оказывается возможным и при больших величинах R (т.е. при меньших энергиях), чем это следует из модели твердых шаров. Как показывают численные оценки, нижняя энергетическая граница для замещающих столкновений ($E_{\text{зам}}$) для меди и железа составляет около 10 эВ. При энергиях атомов ниже $E_{\text{зам}}$ происходит только фокусированное распространение импульса – *фокусон* (без образования смещенных атомов). В интервале энергий от $E_{\text{зам}}$ до $E_{\text{ф}}$ распространяется цепочка фокусированных замещающих столкновений, или *динамический краудион*.

Образовавшаяся в результате распространения динамического краудиона пара Френкеля не обязательно будет устойчивой, так как необходимо, чтобы длина пробега краудиона была достаточно большой, и межузельный атом выходил из зоны (объема) спонтанной рекомбинации. Так как длина пробега движущегося атома определяется скоростью *диссипации* его энергии, рассмотрим основные механизмы этого процесса.

Возможны три основных способа диссипации энергии:

- 1) потери вследствие непосредственной передачи энергии при взаимодействии с атомами, окружающими цепочку;
- 2) рассеивание (превращение в тепло) за счет неупорядоченности в расположении атомов решетки в самой цепочки, обусловленной их тепловыми колебаниями;
- 3) рассеивание на структурных дефектах, которые могут случайно оказаться на пути распространения краудиона.

Последний механизм практически маловероятен (кроме случая высокодефектных, квазиаморфных твердых тел, для которых понятием кристаллической решетки нужно пользоваться достаточно осторожно). Потери энергии по первым двум механизмам можно довольно просто оценить.

Рассмотрим передачу энергии N атомам ближайшего окружения на участке цепочки длиной D . В соответствии с уравнением (12.99), для скользящих соударений атомов равных масс в импульсном приближении для потенциала C/r^2 имеем

$$\Delta E(D) \approx T \cdot N = \frac{4NC^2}{E} \left[b \int_b^{\infty} \frac{dr}{r^3 \sqrt{r^2 - b^2}} \right]^2,$$

где b – расстояние до ближайших соседей (прицельный параметр), T – передаваемая энергия.

После интегрирования получаем

$$\Delta E(D) \approx \frac{\pi^2 NC^2}{Eb^4}. \quad (12.187)$$

Численные оценки по формуле (12.187) для динамического краудииона, распространяющегося, например, в меди (ГЦК решетка) в направлении $\langle 110 \rangle$, при начальной энергии ПВА, равной 40 эВ, дают величину потери энергии около 0,2 эВ на каждое межатомное расстояние. Это достаточно малая величина, при которой длина пробега краудииона может достигать несколько десятков параметров кристаллической решетки, что значительно превышает размеры зоны неустойчивости.

При оценке потерь энергии по второму механизму следует учитывать, что амплитуда колебаний атомов $(\langle u^2 \rangle)^{1/2}$ при предплавильных температурах составляет около 5 % от межатомного расстояния, и даже при температуре около 0 К из-за нулевых колебаний не падает ниже половины этой величины. Приняв величину $(\langle u^2 \rangle)^{1/2}/2$ как среднее значение прицельного параметра, в модели твердых шаров убыль энергии $\Delta E(T)$ движущегося атома в одном столкновении может быть оценена как

$$\Delta E(T) = E - T = E[1 - \sin^2(\chi/2)] = E \cdot \cos^2(\chi/2).$$

Как показано в п. 12.1.6, для потенциала жесткой сердцевинки $\cos^2(\chi/2) = (b/R)^2$ или $\cos^2(\chi/2) = (\langle u^2 \rangle)/4R^2$, следовательно,

$$\Delta E(T) \approx \frac{\langle u^2 \rangle}{4R^2} E. \quad (12.188)$$

Для фокусированных столкновений $R > D/4$, поэтому даже при температуре мишени вблизи температуры плавления, когда $(\langle u^2 \rangle)^{1/2} \approx D/20$, убыль энергии в одном столкновении при $E = 40$ эВ составляет ~0,4 эВ, т.е. сравнима с потерями на передачу энергии окружающим цепочку атомам.

Таким образом, оба рассмотренных механизма диссипации энергии не препятствуют выносу межузельных атомов за зону спонтанной рекомбинации и, следовательно, образованию стабильных пар Френкеля.

Дополнительная фокусировка кольцом атомов. Из рассмотренных выше механизмов диссипации энергии можно было бы предположить, что кольца атомов вокруг цепочки только затрудняют процесс фокусированных соударений. Однако это не всегда так. Действительно, если первоначальный импульс, переданный атому, ориентирован не строго по направлению атомного ряда, то движущийся атом подойдет к одним атомам кольца, окружающим цепочку, ближе, чем к другим (см. рис. 12.29,а). Тогда импульсы P_i , получаемые им от соседних окружающих i -х атомов (например, атомов 1 и 2 на рис. 12.29,а) при прохождении кольца, не будут взаимно уничтожаться, и появится результирующий импульс $\Delta P = \sum P_i$, стремящийся приблизить атом ближе к оси цепочки, т.е. оказывающий дополнительное фокусирующее воздействие. Схема такого процесса приведена на (рис. 12.29,б).

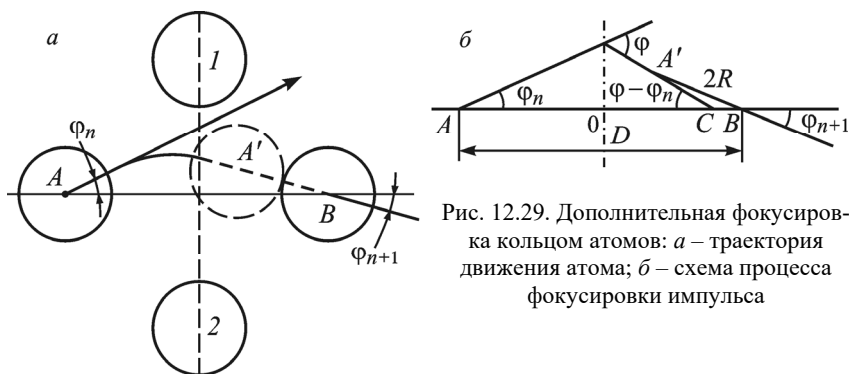


Рис. 12.29. Дополнительная фокусировка кольцом атомов: а – траектория движения атома; б – схема процесса фокусировки импульса

Будем считать, что взаимодействие атомов в цепочке описывается моделью жесткой сердцевинки, а для описания взаимодействия с атомами 1 и 2 кольца используем импульсное приближение и потенциал взаимодействия $U(r) = C/r^2$. Суммарный фокусирующий импульс $\Delta P = P_1 - P_2$ направлен вниз (к оси атомного ряда) и с учетом выражений (12.97) и (12.96) равен

$$\Delta P = 2C\sqrt{\left(\frac{2m}{E}\right)} \left[b_1 \int_{b_1}^{\infty} \frac{dr}{r^3 \sqrt{(r^2 - b_1^2)}} - b_2 \int_{b_2}^{\infty} \frac{dr}{r^3 \sqrt{(r^2 - b_2^2)}} \right], \quad (12.189)$$

где b_1 и b_2 – прицельные параметры (расстояния) до первого и второго атомов соответственно.

Полагая, что угол вылета атома $\varphi_n \ll 1$, прицельный параметр $b_1 = b - D\varphi_n/2$, а $b_2 = b + D\varphi_n/2$, где b – прицельный параметр при $\varphi_n = 0$. Тогда после интегрирования уравнения (12.189) получаем

$$\Delta P = \frac{4\pi CD\varphi_n}{b^3} \sqrt{\frac{2m}{E}}. \quad (12.190)$$

Действие результирующего импульса $\Delta \mathbf{P}$ приводит к отклонению начального направления импульса $\mathbf{P}$ движущегося атома на угол φ (рис. 12.29,б), величину которого можно оценить как отношение $\Delta P/P$. Тогда с учетом формулы (12.190) имеем

$$\varphi = \frac{4\pi CD\varphi_n}{Eb^3}. \quad (12.191)$$

По теореме синусов из треугольника $A'BC$ (рис. 12.29, б) следует, что

$$\frac{A'B}{CB} = \frac{\sin(\pi - \varphi + \varphi_n)}{\sin(\varphi - \varphi_n - \varphi_{n+1})},$$

где $A'B = 2R$, $CB = \frac{D}{2} - OC \approx \frac{D}{2} \frac{\varphi - 2\varphi_n}{\varphi - \varphi_n}$, или

$$4R(\varphi - \varphi_n - \varphi_{n+1}) = D(\varphi - 2\varphi_n). \quad (12.192)$$

Используя выражения (12.191) и (12.192), для выполнения условия фокусировки получаем следующее неравенство

$$\frac{\varphi_{n+1}}{\varphi_n} = \frac{4\pi CD}{Eb^3} - 1 - \left(\frac{4\pi CD}{Eb^3} - 2 \right) \frac{D}{4R} < 1,$$

которое эквивалентно неравенству

$$\left(\frac{4\pi CD}{Eb^3} - 2 \right) \left(1 - \frac{D}{4R} \right) < 0. \quad (12.193)$$

Неравенство (12.193) выполняется, если $\left(\frac{2\pi CD}{Eb^3}\right) > 1$ и $D > 4R$, т.е. когда, как следует из уравнения (12.184), отсутствует простая фокусировка. Противоположный случай $\left(\left(\frac{2\pi CD}{Eb^3}\right) < 1 \text{ и } D < 4R\right)$, как видно из рис. 12.29,а, представляет собой побочное решение неравенства (12.193).

Таким образом, дополнительная фокусировка кольцом атомов возможна при энергии ПВА, изменяющейся в интервале от E_ϕ до $E_{\text{дф}}$ (энергия дополнительной фокусировки), где

$$E_{\text{дф}} = \frac{2\pi CD}{b^3}. \quad (12.194)$$

При выбранном потенциале взаимодействия с атомами кольца для меди в направления $\langle 100 \rangle$ оценка дает величину $E_{\text{дф}}$ около 250 эВ, что несколько превышает экспериментальное значение (энергия простой фокусировки для этого направления примерно в 7 раз меньше).

Следует отметить, что дополнительная фокусировка всегда приводит к замещающим столкновениям, так как реализуется при условии $D > 4R$.

12.7.2. Анизотропия дефектообразования при малых энергиях первично-выбитого атома

Как следует из п. 12.7.1, при низких энергиях ПВА протекание процессов последовательного замещения атомов, заканчивающихся образованием пары Френкеля, сильно зависит от кристаллографической ориентации его импульса. При этом, так как при низких энергиях сечения рассеяния велики (см., например, формулы (12.84) и (12.88)), то взаимодействия атомов в процессе образования дефектов нельзя представить в виде последовательности парных соударений. Поэтому при рассмотрении динамики дефектообразования для произвольного направления импульса ПВА аналитические методы помогают слабо, и приходится использовать численные расчеты по специально разработанной для этой цели

методике динамического моделирования или метода молекулярной динамики.

На практике изучение радиационного повреждения при низких и умеренных энергиях проводится следующим образом. Рассматриваемый участок облучаемой кристаллической решетки моделируется микрокристаллитом, объем, форма и количество атомов которого выбираются такими, чтобы весь процесс дефектообразования заканчивался внутри этого кристаллита. Обычно для этого достаточно взять несколько сотен или тысяч атомов, заполняющих объем, превышающий объем спонтанной рекомбинации близких пар (*рекомбинационный объем*). Взаимодействие атомов внутри кристаллита описывается специально подобранным (как правило, достаточно короткодействующим) потенциалом $U(r)$, а взаимодействие с окружающей решеткой моделируется с помощью подходящих граничных условий.

Движение атомов в кристаллите может быть описано системой уравнений Ньютона

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i,$$

где $\mathbf{F}_i = \sum_{j \neq i} -\text{grad} U(\mathbf{r}_{ij})$ – сила, действующая на i -й атом со стороны

всех остальных j -х атомов выбранного микрокристаллита; $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$.

Полагая, что в начальный момент времени t_0 атомы имели положения, определяемые векторами $\mathbf{r}_i(t_0)$, и скорости $\mathbf{v}_i(t_0)$, то через некоторый интервал времени Δt (достаточно малый для обеспечения сходимости разностной схемы) соответствующие значения будут равны

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_i(t_0 + \Delta t) &\cong \mathbf{v}_i(t_0) + \frac{\mathbf{F}_i(t_0)}{m_i} \Delta t, \\ \mathbf{r}_i(t_0 + \Delta t) &\cong \mathbf{r}_i(t_0) + \mathbf{v}_i(t_0) \Delta t. \end{aligned} \tag{12.195}$$

Далее, используя полученные величины $\mathbf{v}_i$ и $\mathbf{r}_i$ в качестве исходных и подставляя их в уравнения (12.195), найдем положения и скорости атомов в момент времени $t_0 + 2\Delta t$. Повторяя эту процедуру

ру многократно, можно проследить траектории всех атомов рассматриваемого кристаллита вплоть до момента образования устойчивой пары Френкеля.

Чтобы определить минимальную энергию ($E_{\min}$) первично-выбитого атома, при которой происходит радиационное повреждение материала, для каждого выбранного направления в кристалле проводят цикл расчетов, варьируя начальную величину кинетической энергии, т.е. модуль начальной скорости ($v_i(t_0)$) ПВА. Вследствие сильной анизотропии механизмов дефектообразования $E_{\min}$ также зависит от ориентации (направления) импульса ПВА. При этом в качестве *пороговой энергии дефектообразования* T_d принимают минимальную энергию из определенных значений $E_{\min}(\theta, \phi)$, при которых образуется стабильная пара Френкеля, для всех возможных направлений импульса ПВА. Характер зависимости $E_{\min}(\theta, \phi)$ удобно представить изоэнергетическими линиями на стереографическом треугольнике (рис. 12.30).

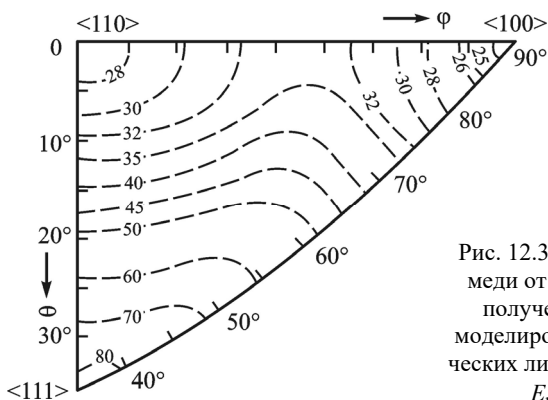


Рис. 12.30. Зависимости $E_{\min}(\theta, \phi)$ для меди от ориентации импульса ПВА, полученные методом машинного моделирования (цифры у изоэнергетических линий соответствуют значениям $E_{\min}$ в электронвольтах)

Как видно на рисунке, наименьшие значения энергии, примерно равные по величине (28 и 25 эВ), соответствуют направлениям $\langle 110 \rangle$ (механизм простой фокусировки для ГЦК решетки) и $\langle 100 \rangle$ (дополнительная фокусировка кольцом атомов).

Характеризуя направление импульса полярным углом θ и азимутальным углом φ , можно ввести вероятность образования одной устойчивой пары Френкеля

$$P_1(E_{\min}, \theta, \varphi) = \begin{cases} 0 & \text{при } E < E_{\min}(\theta, \varphi), \\ 1 & \text{при } E \geq E_{\min}(\theta, \varphi). \end{cases} \quad (12.196)$$

Учитывая, что при облучении образцов поликристаллических материалов точная кристаллографическая ориентация начального импульса ПВА не фиксируется, удобно использовать усредненную по полному телесному углу вероятность образования пары Френкеля

$$P_1(E) = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} P_1(E, \theta, \varphi) d\Omega, \quad (12.197)$$

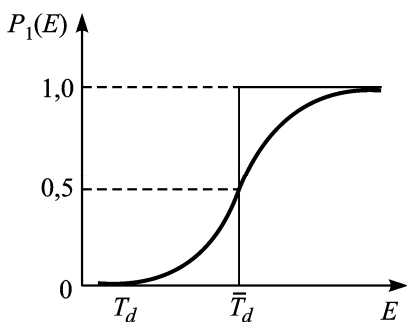


Рис. 12.31. Схематическая зависимость пороговой функции от энергии ПВА

которая часто называется полной вероятностью образования пары или *пороговой функцией*. Эта функция равна нулю при $E < T_d$ и монотонно растет при $E \geq T_d$ (рис. 12.31). При этом, хотя более или менее точный вид функции $P_1(E)$ можно определить из расчетов, в большинстве случаев такая детальная информация оказывается ненужной.

Действительно, если средняя энергия первично-выбитого атома значительно превышает T_d , что, как правило, имеет место при облучении высокоэнергетическими частицами и, в частности, нейтронами, то основная масса столкновений будет происходить с передачей энергии, значительно превышающей пороговую энергию дефектообразования. В таких случаях пороговую функцию $P_1(E)$ удобно аппроксимировать ступенчатой функцией (рис. 12.31)

$$P_1(E) = \begin{cases} 0 & \text{при } E < \overline{T_d}; \\ 1 & \text{при } E \geq \overline{T_d}, \end{cases} \quad (12.198)$$

где $\overline{T_d}$ – значение кинетической энергии, передаваемой атому, при которой функция $P_1(E) = 1/2$. Данная величина есть константа для каждого вещества, называемая *пороговой энергией смещения* (E_d), и является его важнейшей характеристикой, определяющей число образующихся при облучении радиационных дефектов.

Выражение (12.198) является полезным приближением для функции $P_1(E)$ при относительно малых энергиях, передаваемых ПВА, однако существует верхний энергетический предел его применения. Это связано с тем, что если пренебречь анизотропией пороговой энергии, то образование второй пары Френкеля невозможно в случаях, когда бомбардирующая частица передает атому мишени в одном столкновении энергию $E < 2E_d$. Вследствие этого выражение (12.198) принимает вид

$$P_1(E) = \begin{cases} 0 & \text{при } E < E_d, \\ 1 & \text{при } E_d \leq E < 2E_d. \end{cases} \quad (12.199)$$

Следует отметить, что значение энергии E , передаваемой в столкновениях, при котором типичная пороговая функция (см. рис. 12.31) достигает единицы, не обязательно соответствует наибольшей величине $E_{\min}(\theta, \varphi)$ внутри стереографического треугольника, поскольку ранее может наступить момент, когда в направлении с низкой $E_{\min}(\theta, \varphi)$ будет образовываться более одной пары Френкеля.

12.7.3. Каскады атомных столкновений

Рассмотрим особенности образования дефектов при передаваемой первично-выбитому атому энергии $E \gg E_d$, т.е. в случае, когда энергии ПВА достаточно для выбивания из узла решетки какого-либо другого атома, дальнейшего продолжения движения обоих атомов в решетке и создания новых смещений, т.е. образования *каскада столкновений*. Реальный каскад столкновений представляет собой весьма сложный физический процесс, для полного описа-

ния которого требуется знание временной эволюции структуры во всей каскадной области повреждения. Вместе с тем для многих приложений (в первую очередь, технических) такое знание оказывается избыточным: достаточно иметь одну интегральную величину, характеризующую в среднем степень повреждения, создаваемую одним первично-выбитым атомом. Такой удобной характеристикой является *каскадная функция*.

Каскадная функция $v \equiv v(E)$ определяет среднее число пар Френкеля, заключенное в каскадной области повреждения после быстрого отжига (спонтанной рекомбинации) образованных радиационных дефектов.

Наиболее просто ввести понятие каскадной функции при энергиях ПВА вблизи пороговой энергии радиационного повреждения. По аналогии с введенной в п. 12.7.2 вероятности образования одной устойчивой пары Френкеля $P_1(E, \theta, \varphi)$, принимающей значение единицы, когда пара образуется, и нуля – в противном случае, можно ввести вероятность $P_n(E, \theta, \varphi)$ образования точно n пар. Тогда, умножив эту вероятность на n и проинтегрировав по полному телесному углу, получим среднее число пар, образованных ПВА с данной энергией, т.е. каскадную функцию

$$v(E) = \frac{1}{4\pi} \sum_n \left[\int_{\Omega} n P_n(E, \theta, \varphi) d\Omega \right]. \quad (12.200)$$

Из выражения (12.200) следует, что в случае, если образуется одна пара, каскадная функция $v(E)$ совпадает с введенной в п. 12.7.2 пороговой функцией $P_1(E)$, но в отличие от последней имеет смысл во всем интервале энергий ПВА.

Поведение каскадной функции, как и функции $P_1(E)$, вблизи пороговой энергии смещения можно определить из расчетов или эксперимента, однако такая детальная информация часто оказывается ненужной. Действительно, если средняя энергия ПВА существенно выше энергии T_d , основная масса приводящих к дефектообразованию столкновений будет происходить при энергиях, значительно превышающих пороговую. В этом случае функцию $v(E)$ при малых энергиях ПВА достаточно аппроксимировать некоторой простейшей функцией, например, ступенчатой.

Ступенчатая аппроксимация базируется на следующих основных предположениях:

1) анизотропия порога дефектообразования отсутствует, т.е. для каждого материала можно ввести скалярную константу E_d – пороговую энергию смещения (радиационного повреждения);

2) покоившийся атом, получивший в результате столкновения энергию меньше E_d , не смещается из узла (не участвует в образовании новой устойчивой пары Френкеля);

3) если энергия движущегося атома после столкновения становится меньше E_d , он выбывает из каскада (не создает новых радиационных повреждений).

В случае, когда ПВА получает энергию в интервале от 0 до E_d , в соответствии с вышеприведенным предположением 1 он не может образовать ни одной устойчивой френкелевской пары, т.е. $v(E) = 0$. При энергиях $E_d \leq E < 2E_d$, как легко показать, может быть образована только одна устойчивая пара. Действительно, если смещенный из своего положения ПВА произведет соударение с покоящимся атомом мишени, то он либо отдает ему энергию больше E_d и выбывает из каскада (см. предположение 3) в то время, как второй атом, образует устойчивую пару, либо отдает энергию меньше E_d , сохранив достаточно энергии для образования устойчивой пары, но при этом второй атом в каскаде участвовать не будет.

Исходя из приведенных рассуждений, окончательно получаем

$$v(E) = \begin{cases} 0 & \text{при } 0 \leq E < E_d, \\ 1 & \text{при } E_d \leq E < 2E_d. \end{cases} \quad (12.201)$$

К сожалению, при энергиях ПВА, превышающих значение $2E_d$, подобные простые рассуждения неприменимы, поскольку невозможно однозначно предсказать количество образовавшихся френкелевских пар при более чем двух смещенных атомах.

Элементарная модель образования каскада (модель Кинчина–Пиза). В случаях, когда энергия ПВА значительно превышает пороговую энергию смещения, атомы, выбитые из узлов решетки, практически все оказываются способными продолжать движение внутри нее. При большой длине свободного пробега сумма всех участков

траекторий движения атомов будет иметь структуру ветвящегося дерева, причем из-за уменьшения энергии, приходящейся на один атом, ветви каждого последующего поколения будут все более коротче (рис. 12.32). Такое достаточно упрощенное представление о каскаде столкновений легло в основу модели, предложенной еще в 1955 году Кинчиным и Пизом и до сих пор сохраняющей важное

место в радиационной физике твердого тела.

Чтобы получить искомое выражение для каскадной функции, сделаем следующие допущения:

- каскад представляет собой совокупность соударений двух тел;
- соударения атомов независимы друг от друга (среда предполагается изотропной и не учитываются пространственные корреляции, вытекающие из периодичности кристаллической структуры);
- при каждом соударении кинетическая энергия сохраняется, т.е.

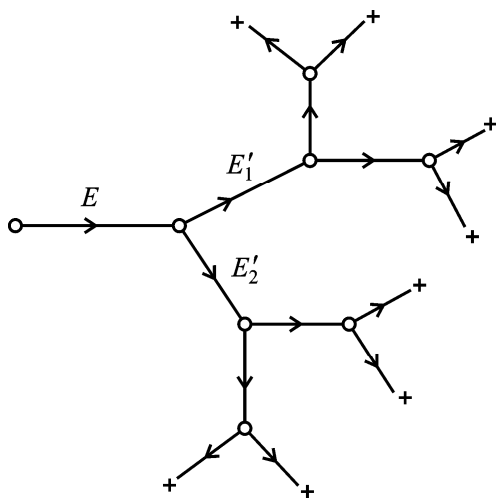


Рис. 12.32. Схематическое изображение образования каскада атомных столкновений при больших энергиях ПВА (модель Кинчина–Пиза): + – смещенные движущиеся атомы; ○ – вакантные узлы

не происходит передачи энергии другим атомам решетки, кроме смещаемого;

- потери энергии на возбуждение электронов отсутствуют.

Принятое предположение об изотропности среды позволяет упростить выражение (12.200) для каскадной функции, проинтегрировав $P_n(E, \theta, \phi)$ по углам θ и ϕ . Обозначив результат интегрирования, определяющий вероятность того, что в каскаде с энергией ПВА равной E образуется в точности n пар Френкеля, через $P_n(E)$ (см. для сравнения (12.197)), получим

$$v(E) = \sum_n [nP_n(E)]. \quad (12.202)$$

Рассмотрим одну из точек ветвления каскада. Пусть налетающий атом имеет энергию E , а атомы после столкновения – E'_1 и E'_2 соответственно (см. рис. 12.32). Полагая, что каждый из провзаимодействовавших атомов является родоначальником своего подкаскада, истинное число n дефектов в каскадах будет определяться как $n = n_1 + n_2$. Можно показать, что подобное равенство будет иметь место для средних значений n , т.е. для каскадных функций. Следовательно, $v(E) = v(E'_1) + v(E'_2)$. Тогда с учетом условия сохранения кинетической энергии ($E = E'_1 + E'_2$) получаем равенство

$$v(E'_1 + E'_2) = v(E'_1) + v(E'_2),$$

которое выполняется для любой функции вида $v(E) = kE$.

Постоянный коэффициент k зависит от потенциала межатомного взаимодействия и граничных условий вблизи пороговой энергии. К сожалению, при энергиях, незначительно превышающих пороговую, принятые в модели Кинчина–Пиза первые два допущения некорректны (это легко видеть, например, по нелинейности функции $P_1(E)$ на рис. 12.31) и такой простой вид функции $v(E) = kE$ справедлив лишь асимптотически при $E \gg E_d$. Тем не менее, можно формально сшить линейный участок каскадной функции в точке при $E = 2E_d$ со ступенчатой аппроксимацией (12.201) и получить коэффициент $k = 1/2 E_d$.

Таким образом, в описываемой модели Кинчина–Пиза при $E \geq 2E_d$ каскадная функция определяется как

$$v(E) = E/2 E_d. \quad (12.203)$$

Следует отметить, что полученное значение $v(E)$ находится практически посередине между максимально возможным при данной энергии E числе пар Френкеля, определяемом как E/E_d (т.е. когда в каждом соударении передается энергия равная E_d), и минимально возможным значением, равным единице (т.е. когда ПВА растрчивает всю свою энергию на подпороговые соударения и не создает новых дефектов). Следовательно, на образование радиаци-

онных дефектов по модели Кинчина–Пиза в среднем расходуется только половина энергии первично-выбитого атома.

Конечно, значение коэффициента $k = 1/2$ при отношении E/E_d не очень точно, и более детальные исследования асимптотического поведения каскадной функции показали, что при $E \geq 2E_d$, ее можно записать в более общем виде

$$\nu(E) = \xi \frac{E}{2E_d}, \quad (12.204)$$

где множитель ξ , называемый *эффективностью смещения*, при различных потенциалах межатомного взаимодействия изменяется в пределах от нуля до единицы. Меньшие значения ξ соответствуют более «мягким» потенциалам, для которых увеличивается доля столкновений с передачей малых (меньше E_d) количеств энергии, что уменьшает число образующихся дефектов. Справедливости ради следует отметить, что для большинства металлов вклад множителя ξ в коэффициент $1/2$ не превышает $\pm 10\%$.

Влияние неупругих потерь энергии на образование каскада. Одним из приближений описанной выше модели Кинчина–Пиза (как и других подобных моделей) является пренебрежение передачей части энергии ПВА электронной подсистеме твердого тела. Формально потери на электронные возбуждения в каскаде легко учесть, заменив в выражениях для каскадной функции полную энергию E первично-выбитого атома на упругую энергию $E_e = E - E_i$, где E_i – энергия, идущая на неупругие столкновения (возбуждение электронов). Однако чтобы понять, как при этом изменится энергетическая зависимость числа образующихся радиационных дефектов, необходимо рассмотреть неупругие (электронные) потери более подробно.

Известно, что поведение тяжелых атомов в интересующем диапазоне энергий можно описывать законами классической механики, а легкие электроны требуют квантовомеханического описания (см. п. 12.1.2). Все электроны в металлах можно разбить на две группы: коллективизированные валентные электроны, которые ведут себя практически как свободные, и электроны внутренних оболочек, локализованные вблизи соответствующего ядра. В случае, когда энергия, передаваемая электрону при соударении с атомом,

оказывается малой по сравнению с энергией связи внутренних оболочек (для металлов ее можно грубо оценить величиной энергии Ферми, E_F), возбуждаться будут только валентные электроны. Концентрация этих электронов (n_e) по порядку величины равна плотности атомов в металле, а распределение по скоростям подчиняется распределению Ферми–Дирака с максимальной скоростью

$v_F = \sqrt{\left(\frac{2E_F}{m_e}\right)}$, где m_e – масса электрона. Учитывая, что масса атомов (m) много больше массы электрона (m_e) изменение скорости электрона Δv_e в результате столкновения примерно равно скорости v движущегося атома ($v \ll v_F$).

Таким образом, можно представить себе «медленный» атом, бомбардируемый «быстрыми» электронами, плотность потока которых $\phi \sim n_e v_F$. Из-за наличия запрета Паули энергия при соударении может быть передана только электронам с импульсами, лежащими в узком слое толщиной v/v_F вблизи поверхности Ферми. Следовательно, число эффективных соударений в единицу времени, приводящих к изменению кинетической энергии атома, определяется как

$$N_{\text{эф}} \sim \phi \frac{v}{v_F} \sigma_{\Pi} = \sigma_{\Pi} n_e v, \quad (12.205)$$

где $\sigma_{\Pi} \sim \pi r_a^2$ – полное сечение, независящее от скорости атома (r_a – эффективный радиус атома).

Поскольку скорость $v \ll v_F$, средняя (эффективная) энергия, передаваемая электрону, равна

$$E_{\text{эф}} = \frac{m_e(v_F + \Delta v)^2}{2} - \frac{m_e v_F^2}{2} \sim m_e v v_F.$$

В результате скорость уменьшения кинетической энергии атома за счет электронного торможения в единицу времени может быть оценена из выражения

$$-\frac{dE}{dt} = N_{\text{эф}} E_{\text{эф}} \sim \pi r_a^2 m_e n_e v_F v^2,$$

а на единицу длины

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{эл}} = \frac{dE/dt}{dx/dt} = \frac{1}{v} \frac{dE}{dt} \sim 2\pi r_a^2 n_e \sqrt{\frac{m_e}{m}} E_F E, \quad (12.206)$$

т.е. растет как $\sqrt{E}$.

Вследствие того, что тормозная способность вещества на электронной подсистеме $\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{эл}}$ увеличивается с ростом энергии

ПВА, а на атомной $-\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ат}}$, как показано в п. 12.7.1, не зависит

от энергии E , то при некотором определенном значении энергии ПВА ($E = E_b$, где E_b – энергия возбуждения) электронные потери в каскаде превысят потери на атомные столкновения и эффективность дефектообразования резко уменьшится. При этом, хотя теперь передаваемую электронам энергию уже нельзя считать малой (на самом деле при $E = E_b$ она близка к энергии ионизации атомов E_i), полученная зависимость (12.206), как свидетельствуют эксперименты, приближенно сохраняется и в данной области энергий (при $E \geq E_b$).

Таким образом, для расчета неупругих потерь энергии в каскаде при высоких энергиях ПВА необходимо хотя бы приблизительно знать величину E_b . Учитывая, что при $m \gg m_e$ можно воспользоваться выражением $E_b \sim (m/4m_e)E_i$, и полагая последнюю энергию равной нескольким электронвольтам (это выполняется практически для всех твердых тел), получаем полезное соотношение для оценки величины энергии E_b : $E_b [\text{кэВ}] \approx A [\text{а.е.м.}]$.

Результаты настоящего раздела дают возможность уточнить энергетическую зависимость каскадной функции $v(E)$ вида (12.204) при высоких энергиях ПВА (рис. 12.33).

Как видно на рис. 12.33, при энергиях ПВА меньших, чем E_b , поправка на электронное возбуждение достаточно мала. Однако для энергий выше E_b количество радиационных дефектов заметно уменьшается по сравнению с простой линейной функцией (12.204), а при очень высоких энергиях ($E \sim 10E_b$) каскадная функция практически стремится к насыщению.

Полезное приближение для учета неупругих потерь было введено еще Кинчиным и Пизом. Они предположили, что при энергиях выше E_B вся энергия ПВА расходуется на возбуждение электронов, а при энергиях ниже E_B ее потери обусловлены только атомными столкновениями.

Следовательно, при $E \gg E_B$ каскадная функция должна выходить на постоянное значение, равное $E_B/2E_d$. Однако, как видно на рис. 12.33, это достаточно грубое приближение, хотя оно часто используется в оценочных расчетах. Комбинируя данное приближение с выражениями (12.201) и (12.203), получаем модифицированную каскадную функцию Кинчина–Пиза вида

$$v(E) = \begin{cases} 0, & 0 \leq E < E_d, \\ 1, & E_d \leq E < 2E_d, \\ \frac{E}{2E_d}, & 2E_d \leq E < E_B, \\ \frac{E_B}{2E_d}, & E_B \leq E < \infty. \end{cases} \quad (12.207)$$

Баланс энергии в каскаде. Важным вопросом является энергетический баланс каскадного процесса. В результате последовательных столкновений начальная кинетическая энергия ПВА перераспределяется между все большим и большим числом атомов, пока часть ее не перейдет в потенциальную энергию радиационных дефектов, а остальная часть релаксируется в виде колебаний атомов решетки, т.е. в конечном счете, тепла. Хотя детали перераспреде-

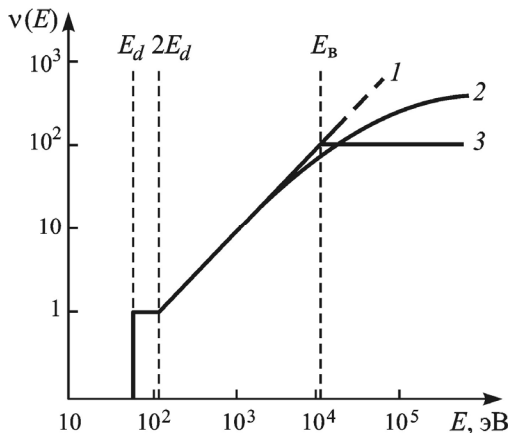


Рис. 12.33. Каскадная функция $v(E)$ для углерода, рассчитанная без учета (1) и с учетом (2) потерь на электронное возбуждение и модифицированная функция Кинчина–Пиза (3)

ления энергии достаточно сложны, конечный результат можно предсказать сразу. Действительно, из выражения (12.203) для каскадной функции следует, что в среднестатистическом каскаде половина энергии расходуется на подпороговые соударения и, следовательно, сразу идет на возбуждение колебаний. Так как радиационное дефектообразование – процесс термодинамически неравновесный, часть другой половины энергии, идущей на образование пар Френкеля, аккумулируется в виде связанных с дефектами статических искажений кристаллической решетки, а оставшаяся часть также дает вклад в энергию колебания атомов (см. рис. 12.34).



Рис. 12.34. Схема баланса энергии в каскаде атомных столкновений

Доля потенциальной энергии статических искажений в полном энергетическом балансе оказывается достаточно малой. В частности, потенциальную энергию искажений, обусловленную образованием одной пары Френкеля, можно принять равной 4–5 эВ, так как она складывается из энергии образования вакансии $E_v^F \approx 1$ эВ и

энергии образования межузельного атома $E_i^F \approx 3\text{--}4$ эВ. Если взять как типичное значение энергии смещения $E_d \approx 20\text{--}25$ эВ, то энергия искажений составит всего $\sim 20\%$ от энергии, переданной в столкновениях с образованием радиационных дефектов, и, следовательно, $\sim 10\%$ от всей энергии, растроченной на упругие соударения. Другими словами, с учетом неупругих потерь более 90 % энергии ПВА в конце концов перейдет в тепло, что приведет к нагреву облучаемой мишени. Этот нагрев носит название *радиационного нагрева* и может увеличить температуру облучаемого материала (без принудительного охлаждения) на несколько сотен градусов.

12.7.4. Виды каскадов и их описание

Введенная в предыдущем разделе каскадная функция позволяет вычислять полное количество смещенных атомов (см. п. 12.7.5.), что является весьма важной информацией о повреждаемости материала. Однако, это не может полностью охарактеризовать первичную дефектную структуру облученного материала, т.к. оценив число образующихся пар Френкеля, мы не имеем никакой информации о пространственном распределении этих дефектов, которое на самом деле в большинстве случаев оказывается весьма далеким от равномерного. Если отбросить как тривиальный случай ПВА с энергиями $E \sim E_d$, когда каждый ПВА в каскаде образует в среднем одну пару, при каскадообразующем облучении ($E \gg E_d$), дефекты в большом количестве будут заполнять ограниченные по объему каскадные области повреждения, в то время, как между областями концентрация их будет пренебрежимо мала. Иными словами, флуктуации числа дефектов оказываются большими по сравнению с усредненной по всему облучаемому участку кристалла концентрацией. Как хорошо известно, пользоваться в этой ситуации только средними величинами некорректно.

Высокие концентрации дефектов и, как следствие, сильное взаимодействие между ними, одновременное протекание процессов образования и уничтожения дефектов, наличие переменных во времени и пространстве температурных полей и полей внутренних напряжений – все это делает описание распределения радиационных дефектов внутри каскадной области повреждения весьма не-

простой и не до конца решенной проблемой. Учитывая это, ограничимся рассмотрением лишь достаточно простых предельных случаев. Для того чтобы выделить эти случаи и определить полезную классификацию высокоэнергетических каскадов, целесообразно сначала проанализировать длины свободного пробега атомов в каскаде.

Длины свободного пробега движущихся атомов. Длина свободного пробега l частицы с энергией E относительно столкновений с неподвижными атомами-мишенями вычисляется по формуле (12.18). Оценивая плотность атомов величиной $n \sim 1/a^3$ (a – параметр решетки кристалла) и используя вместо σ_{π} эффективный радиус взаимодействия (длину рассеяния) $r_0 \sim \sqrt{\sigma_{\pi}(E)}$, выражение (12.18) можно преобразовать к виду $l(E)/a \sim [r_0(E)/a]^{-2}$, легко интерпретируемому геометрически (рис.12.35).

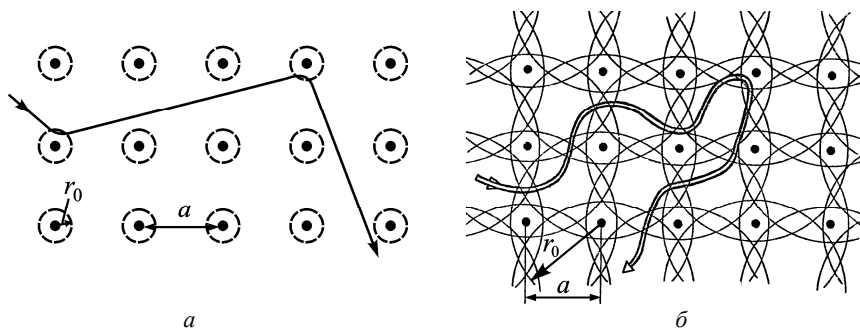


Рис.12.35. Траектории движения частиц (жирные линии со стрелкой) для больших (а) и малых (б) длин свободного пробега

Если длина рассеяния меньше расстояния между атомами (рис. 12.35,а), внутрикристаллическое пространство оказывается достаточно свободным для движения частицы, и длина ее свободного пробега может значительно превышать параметр решетки. Наоборот, при большой длине рассеяния ($r_0 \geq a$) частица будет испытывать соударения со всеми атомами на своем пути, и ее траектория вообще не будет содержать участков без столкновений (рис. 12.35,б). В первом случае движение частицы будет похоже на

поведение атомов газа, во втором – жидкости. Вышеприведенные рассуждения можно перевести на более формальную основу, введя так называемый *параметр газовости* $\varepsilon = nr_0^3 \sim (l/a)^{-3/2}$. Как известно, в статистической физике системы с $\varepsilon \ll 1$ относятся к разреженным газам, а системы с $\varepsilon \geq 1$ – к плотным газам или жидкостям. Такое разделение позволило разработать и соответствующий математический аппарат – кинетическую теорию газов для первого случая и гидродинамику для второго.

Следует отметить, что поведение атомов в каскаде столкновений существенно сложнее поведения их в классическом газе или жидкости, поскольку величина r_0 зависит от энергии конкретного атома. В обычных изучаемых статистической физикой объектах, находящихся не очень далеко от состояния термодинамического равновесия, такой зависимостью пренебрегают. Тем не менее, оказывается удобным выделить два идеализированных объекта для изучения: *разреженный каскад* с малым параметром газовости ($\varepsilon \ll 1$) и большой длиной свободного пробега и *плотный каскад* с большим параметром газовости ($\varepsilon \geq 1$) и малой длиной свободного пробега. В первом случае $r_0 \ll a$, что может иметь место для легких элементов при высоких энергиях, а во втором – $r_0 \sim a$, что характерно для тяжелых элементов при умеренных энергиях. При этом необходимо отметить, что реальные каскады могут сочетать в себе признаки как разреженных, так и плотных каскадов.

Разреженные каскады. Учитывая, что разреженный газ является в статистической физике одной из наиболее простых и хорошо изученных систем, рассмотрение деталей каскадного процесса проще начать с разреженного каскада.

Как уже отмечалось выше, траектории атомов в таком каскаде в значительной своей части представляют отрезки прямых и только при очередном соударении резко изменяют направление. Если обозначить время одного столкновения через t_c , а время движения между столкновениями через t_l , то в масштабе времен имеем $t_l \gg t_c$. Движущиеся частицы можно считать практически все время следующими по непрерывным прямолинейным траекториям, т.е. охарактеризовать положениями $\mathbf{r}(t)$ и импульсами $\mathbf{P}(t)$. При этом, поскольку весь процесс статистический, более удобно гово-

речь о вероятности нахождения какой-либо частицы в некоторый выбранный момент времени t в положении, определяемом вектором $\mathbf{r}$, и наличии у нее импульса $\mathbf{P}$. Такая вероятность носит название *функции распределения* ($f(\mathbf{r}, \mathbf{P}, t)$). В физической кинетике она называется *одночастичной*. Основные свойства функции распределения легко понять из следующих интегральных соотношений:

$$\int_{V_{\text{коп}}} d^3\mathbf{r} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\mathbf{P} [f(\mathbf{r}, \mathbf{P}, t)] \right\} = N(t) \quad - \text{ полное число атомов в кас-}$$

каде в момент времени t ;

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d^3\mathbf{P} [f(\mathbf{r}, \mathbf{P}, t)] = n(\mathbf{r}, t) \quad - \text{ плотность движущихся атомов в}$$

точке $\mathbf{r}$;

$$\int_{V_{\text{коп}}} d^3\mathbf{r} [f(\mathbf{r}, \mathbf{P}, t)] = N(\mathbf{P}, t) \quad - \text{ число атомов с импульсом } \mathbf{P} \text{ во}$$

всем каскаде;

$$\int_{V_{\text{коп}}} d^3\mathbf{r} \left\{ \int_{|\mathbf{P}| > P_0} d^3\mathbf{P} [f(\mathbf{r}, \mathbf{P}, t)] \right\} = N(E_0, t) \quad - \text{ число атомов с энер-}$$

гией, превышающей энергию $E_0 = P_0^2/2m$.

Из приведенных выше соотношений следует, что знание функции $f(\mathbf{r}, \mathbf{P}, t)$ позволяет определить все интересующие характеристики каскада в их временной эволюции, т.е. практически решить поставленную задачу.

Для вычисления функции распределения необходимо получить кинетическое уравнение, которому она должна удовлетворять. Если бы в каскаде не было никаких столкновений, траектории атомов представляли бы собой непрерывно дифференцируемые кривые. В таком случае при движении полная производная df/dt должна равняться нулю:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{P}} = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{P}} = 0. \quad (12.208)$$

Наличие мгновенных в рассматриваемом масштабе времен столкновений нарушает равенство и в правой части уравнения (12.208) возникает член, определяющий «переброс» частиц с одной дифференцируемой траектории на другую. Этот член является функционалом самой функции $f(\mathbf{r}, \mathbf{P}, t)$ и носит название *интеграл столкновений*.

Каскад отличается от классического газа тем, что движущиеся атомы в основном сталкиваются не между собой (их слишком мало), а с неподвижными атомами кристаллической решетки. В результате этого, во-первых, в движение включаются («рождаются») новые атомы, получившие энергию больше E_d , и, во-вторых, из каскада исключаются («уничтожаются») атомы, энергия которых уменьшается ниже этой величины. Скорость «рождения» атома с импульсом $\mathbf{P}$ в точке $\mathbf{r}$ определяется интегралом

$$n \int d^3 P_1 \{v_1 f(\mathbf{r}, \mathbf{P}, t) [d\sigma(\mathbf{P}_1, \mathbf{P}) + d\sigma(\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_1 - \mathbf{P})]\}. \quad (12.209)$$

Второй член в квадратных скобках описывает случай, когда сам движущийся атом с импульсом $\mathbf{P}_1$ в результате соударения приобрел импульс $\mathbf{P}$. Подобный вид столкновительного члена обусловлен тем, что используется дифференциальное сечение σ в зависимости не от энергий, а от импульсов, а произведение скорости атома на функцию распределения представляет собой просто поток налетающих частиц. Скорость «уничтожения» атомов в каскаде может быть записана аналогичным образом (со знаком минус)

$$-n \int d^3 P_1 \{v_1 f(\mathbf{r}, \mathbf{P}, t) d\sigma(\mathbf{P}_1, \mathbf{P})\}. \quad (12.210)$$

Суммируя выражения (12.209) и (12.210), и используя уравнение (12.208), после интегрирование по $\mathbf{P}_1$ получаем *кинетическое уравнение*, или *линеаризованное уравнение Больцмана*

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{P}} = \\ & = n \int d^3 P_1 \{v_1 f(\mathbf{r}, \mathbf{P}, t) [d\sigma(\mathbf{P}_1, \mathbf{P}) + d\sigma(\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_1 - \mathbf{P})]\} - \\ & - n v f(\mathbf{r}, \mathbf{P}, t) \sigma_{\Pi}(\mathbf{P}). \end{aligned} \quad (12.211)$$

Входящий в левую часть уравнения (12.211) третий член описывает действие на движущуюся частицу внешнего поля. В каскаде в качестве такого поля может выступать взаимодействие с электронами, тогда тормозящая сила будет пропорциональна скорости частицы. Как правило, на практике при решении кинетического уравнения этот член опускается.

Некоторые результаты линейной теории каскадов. Наиболее полное исследование линейных каскадов на основе уравнения, эквивалентного (12.211), было проведено П. Зигмундом, который для описания межатомного взаимодействия, пригодного в широком диапазоне энергий и масс (зарядов) атомов, использовал потенциал вида $r^{-1/m}$, где m – безразмерный параметр, медленно изменяющийся от значения $m \rightarrow 1$ при высоких энергиях частиц (кулоновское взаимодействие) до $m \rightarrow 0$ при малых энергиях, а также приближение малых углов.

Если считать, что происходят только упругие столкновения и пренебречь связанностью атомов в кристаллическую решетку, число атомов с энергией, превышающей величину E_0 , в каскаде с начальной энергией ПВА равной E ($E \gg E_0$), описывается следующим асимптотическим (при $t \rightarrow \infty$) выражением

$$N(E_0) \sim \xi_m \frac{E}{2E_0}, \quad (12.212)$$

где коэффициент ξ_m вычисляется по формуле $\xi_m = 2m / [\psi(1) - \psi(1-m)]$, $\psi(x) = d[\ln \Gamma(x)]/dx$ – логарифмическая производная гамма-функции). Величина коэффициента ξ_m изменяется в пределах от 0,72 при $m = 0,5$ до 1,22 при $m \rightarrow 0$.

Строго учесть взаимодействие с электронами в рамках кинетического уравнения довольно трудно, поэтому пользуются приближением, аналогичным применяемому в элементарной теории образования каскадов, т.е. заменяют энергию E на E_e .

Можно показать из совместного учета законов сохранения импульса и энергии, что при большом числе столкновений в каскаде (при $t \gg t_c$) распределение выбитых атомов по направлениям (углам) с точностью до членов порядка $\sqrt{(E_0/E)}$ изотропно, поэтому

распределение атомов в каскаде по импульсам получается простым дифференцированием выражения (12.212) по P :

$$n(P) = \frac{\xi_m}{2\pi} \frac{mE}{P^3} dP d\Omega. \quad (12.213)$$

Что касается пространственного распределения выбитых атомов, то поскольку их общее число пропорционально энергии ПВА (или доле упругой энергии), разумно предположить аналогичное соотношение и для дифференциальных величин, т.е., что распределение атомов $n(\mathbf{P}, \mathbf{r})$ подобно распределению энергии $e_E(\mathbf{r})$, выделившейся в упругих столкновениях (энерговыведения в каскаде):

$$n(\mathbf{P}, \mathbf{r}) = \frac{\xi_m}{2\pi} \frac{m e_E(\mathbf{r})}{P^3} dP d\Omega \quad (12.214)$$

(при этом, естественно, $\int_V e_E(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = E_e$).

Справедливость уравнения (12.214) в случае чисто упругих столкновений была показана П. Зигмундом, хотя доказательство, проведенное с использованием пространственных моментов функции распределения, оказалось весьма громоздким. Физический смысл полученной зависимости состоит в том, что общая пространственная протяженность каскада определяется частицами с максимально высокой энергией, а вся «тонкая структура» должна определяться одночастичной функцией распределения.

Приведенные результаты показывают, что разреженный каскад, как и его прототип в статистической физике – разреженный газ, представляет собой относительно простой объект. Полное число смещенных атомов в нем достаточно хорошо описывается каскадной функцией вида (12.204). Это легко видно из формулы (12.212) после замены в ней величины E_0 на E_d . При этом получается, что каскадная эффективность в меньшей степени зависит от энергии ПВА.

Внутри каскадной области повреждения смещенные атомы распределены практически однородно, а следовательно, однородным должно быть и послекаскадное распределение радиационных дефектов. Последнее, в свою очередь, означает, что большинство пар

Френкеля будут изолированными, а сложные комплексы точечных дефектов могут образоваться лишь при случайном наложении различных ветвей каскада друг на друга, поэтому их доля будет мала.

Такие предсказания линейной теории подтверждаются прямым моделированием разреженных каскадов на ЭВМ в приближении парных столкновений (метод Билера), хотя экспериментальные исследования показывают, что дефектная структура каскадной области повреждения оказывается более сложной. Поскольку хорошее согласие с экспериментами по физическому распылению подтверждает применимость описанной модели для описания высокоэнергетической части реальных каскадов в большинстве твердых тел, остается предположить, что низкоэнергетическая часть на самом деле ведет себя скорее как плотный каскад.

Плотные каскады. Как было отмечено выше, плотные каскады характеризуются малой длиной пробега движущихся частиц, поэтому приписывать каждой отдельной частице свои характеристики (положение и импульс) бессмысленно, так как столкновения происходят настолько часто, что на временах $t \gg t_c$ никаких непрерывных траекторий проследить не удастся. В таких случаях требуется принципиально новый подход описания каскада, базирующийся на рассмотрении ансамбля сильно взаимодействующих частиц как некой непрерывной среды или континуума.

Континуальный подход, как альтернатива атомистическому, широко применяется в физике твердого тела. В частности, упругие свойства, теплопроводность, электропроводность, диффузию и многие другие явления наиболее удобно анализировать, не рассматривая в явном виде атомную структуру вещества, т.е. заменяя разностные уравнения уравнениями в частных производных.

Попытки описать каскад столкновений с континуальных позиций предпринимались еще в 50-е годы прошлого века в начале становления физики радиационных повреждений. В качестве примера можно отметить широко использовавшиеся в литературе для обсуждения результатов экспериментов модели *термического пика* и *пика смещения* Бринкмена, а также *пика пластического течения* Зейтца. Однако отсутствие высокоразрешающих экспериментальных методов изучения структуры каскадных областей повреждения не позволило полностью проверить предсказания этих моделей и интерес к ним постепенно угасал. К более серьезному анализу про-

цессов в плотных каскадах приступили практически четверть века спустя, в начале 80-х годов.

Условия образования плотных каскадов. Естественный критерий перехода в режим плотного каскада дает соотношение $l(E)/a \sim [r_0(E)/a]^{-2}$ или записанное в эквивалентном виде с использованием введенного параметра газовости ($\varepsilon \geq 1$)

$$n\sigma_{\Pi}^{3/2}(E) \geq 1. \quad (12.215)$$

Главной трудностью применения критерия (12.215) является правильный учет всех столкновений, приводящих к смещению атомов из устойчивых положений. Бринкмен, впервые использовавший этот критерий в своих расчетах, в качестве нижней энергетической границы смещающих столкновений брал пороговую энергию смещения E_d , которая соответствует (и то приближенно) образованию одной устойчивой пары Френкеля в идеальной решетке, поэтому не может служить правильным критерием смещения. Более оправданным представляется использование некоторых макроскопических характеристик материала, например, энергии связи атомов в кристалле, хотя строго обосновать выбор универсального критерия вряд ли удастся.

В настоящее время более употребителен критерий, основанный на расчете плотности энергии e , выделяемой в упругих столкновениях. Эта величина представляет собой среднюю энергию, приходящуюся на один атом каскадной области повреждения к моменту установления локального термодинамического равновесия, и может быть вычислена по формуле

$$e = \frac{E_e}{nV_{\text{коп}}(E)}. \quad (12.216)$$

Входящую в знаменатель величину объема каскадной области повреждения на момент установления термодинамического равновесия ($V_{\text{коп}}$) трудно точно определить как экспериментально, так и теоретически. Тем не менее, учитывая, что начальная стадия каскада является кинетической, можно записать $V_{\text{коп}}(E) \sim [R_p(E)]^3 \sim E^{6m}$ (последнее соотношение справедливо для потенциала

$U(r) \sim r^{-1/m}$). Таким образом, под величиной $V_{\text{кон}}(E)$ понимается объем, включающий в себя сотни и тысячи атомов, и именно он используется в качестве «начального» объема каскада в континуальном приближении.

Так же, как и при использовании критерия на основе параметра газовости, для определения типа каскада необходимо сравнить рассчитанную величину плотности энергии e с некоторым критическим значением e_0 , которое отвечает потере устойчивости кристаллической решетки внутри каскадной области повреждения, когда начнут сказываться нелинейные эффекты, отличающие плотный каскад от разреженного. В качестве такой критической величины часто используют удельную теплоту плавления материала, хотя возможен и другой подобный критерий.

Оба вышеприведенных критерия предсказывают, что переход в режим плотного каскада происходит с понижением энергии ПВА, причем для тяжелых (с большим z) элементов он происходит быстрее, чем для легких. Хотя численные оценки являются не очень точными из-за больших неопределенностей в вычислении входящих в каждый из критериев параметров, разные авторы сходятся в том, что практически во всех материалах, за исключением самых легких, режим образования плотных каскадов должен доминировать вплоть до энергий ПВА в десятки килоэлектронвольт. Таким образом, можно сделать вывод, что для большинства встречающихся в практике случаев облучения характерны именно плотные каскады.

Гидродинамические переменные и законы сохранения. Способ описания плотных каскадов принципиально отличается от рассмотренного выше описания разреженных каскадов тем, что, абстрагируясь от рассмотрения отдельных атомов (как движущихся, так и связанных в кристаллическую решетку), изучаемую систему представляют непрерывной (сплошной) средой, каждой точке или, лучше сказать, физически бесконечно малому объему которой можно приписать определенные значения термодинамических переменных. Возможность такого представления основывается на двух предположениях: во-первых, в каждом таком объеме должно успеть установиться локальное термодинамическое равновесие и, во-вторых, движущиеся атомы не должны иметь возможность покинуть «свой» объем, предварительно не обменявшись импульсом

и энергией со своими соседями. Первое условие ограничивает начальный момент континуального рассмотрения временами, когда ПВА уже успел совершить несколько столкновений, т.е. концом кинетической стадии ($t = 10^{-14} - 10^{-13}$ с); второе требует малости длины свободного пробега по сравнению с размерами бесконечно малого объема, что для плотных каскадов, безусловно, выполняется, так как по определению $l \leq a$.

Рассматриваемая среда описывается массовой плотностью $\rho(\mathbf{r}, t)$, гидродинамической скоростью $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$, давлением $p(\mathbf{r}, t)$ и температурой $T(\mathbf{r}, t)$ (как видно из обозначений, все величины могут изменяться в пространстве и во времени). Оказывается, что, используя только законы сохранения, можно получить систему дифференциальных уравнений, определяющих эволюцию введенных гидродинамических параметров.

Закон сохранения массы – полная масса вещества, содержащаяся в некотором произвольном (не обязательно бесконечно малом) объеме V может измениться только из-за «втекания» или «вытекания» вещества через окружающую объем замкнутую поверхность S . Следовательно,

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int \rho dV = \int_S (\rho \mathbf{u}) dS,$$

где $\rho \mathbf{u}$ – импульс единицы массы.

После преобразования интеграла по поверхности в интеграл по объему получаем уравнение

$$\int \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{u}) \right] dV = 0. \quad (12.217)$$

Поскольку равенство (12.217) имеет место для любого объема, подынтегральное выражение должно обращаться в нуль, т.е.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{u}) = 0. \quad (12.218)$$

Уравнение (12.218) представляет собой так называемое *уравнение непрерывности*.

Несколько сложнее уравнение, описывающее закон сохранения импульса. Кроме конвекции, оно должно учитывать изменение импульса за счет внешней силы (давления p), действующей на по-

верхность, $-\int_S p dS$. Поступая аналогично тому, как это было сделано при выводе уравнения (12.218), имеем

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{u} : \mathbf{u}) = -\nabla p.$$

Выполнив в левой части операции дифференцирования, получаем

$$\mathbf{u} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla(\rho \mathbf{u}) + \rho(\mathbf{u} \nabla) \mathbf{u} = -\nabla p$$

или

$$\mathbf{u} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{u}) \right] + \rho \left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \nabla) \mathbf{u} \right] = -\nabla p. \quad (12.219)$$

Первая скобка в уравнении (12.219) обращается в нуль вследствие выполнения уравнения непрерывности (12.218). С учетом этого, из уравнения (12.219), разделив обе части на ρ , получим хорошо известное в гидродинамике невязкой жидкости *уравнение Эйлера*

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \nabla) \mathbf{u} = -\frac{\nabla p}{\rho}. \quad (12.220)$$

При рассмотрении закона сохранения энергии следует иметь в виду, что вследствие большой скорости протекания процессов в каскаде и относительно низкой величины решеточной теплопроводности (полагаем, что электронная подсистема на таких малых временах может рассматриваться практически независимо) теплообменом между различными участками среды можно пренебречь (условие адиабатичности), т.е. энтропия S сохраняется:

$$dS = \frac{[de + p d(1/\rho)]}{T} = 0, \quad (12.221)$$

где e – внутренняя энергия на единицу массы вещества.

Уравнение (12.221) можно переписать в виде

$$\frac{de}{dt} - \frac{p}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt} = 0, \quad (12.222)$$

и после замены полных производных частными ($d/dt \equiv \partial/\partial t + \mathbf{u}\nabla$) получаем

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \mathbf{u}\nabla e = -\frac{p}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{u}\nabla \rho \right).$$

Далее, выражая $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ в соответствии с уравнением непрерывности (12.218), после преобразований окончательно получим

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \mathbf{u}\nabla e = -\frac{p}{\rho} \nabla \mathbf{u}. \quad (12.223)$$

Уравнения (12.218), (12.220) и (12.223) совместно образуют хорошо известную из литературы систему уравнений гидродинамики идеальной сжимаемой жидкости, которой в дальнейшем и будем пользоваться для изучения особенностей эволюции плотных каскадов.

В реальных условиях облучению подвергаются не жидкости, а твердые тела, поэтому возникает естественный вопрос о возможности и правомерности такого гидродинамического описания поведения вещества внутри каскадной области повреждения. Для ответа на этот вопрос вспомним, что если отвлечься от кристаллической структуры твердого тела (на что мы, следуя общей тенденции рассмотрения каскадов при высоких энергиях, не будем обращать внимания), главное отличие твердого состояния от жидкого заключается в наличии у него сопротивления сдвигу. Однако если сдвиговые напряжения превысят некоторую критическую величину, свою для каждого твердого тела, последнее начинает вести себя подобно текучей жидкости. Для идеального кристалла вследствие малости масштабов каскада никакие дислокационные механизмы пластической деформации не работают, поэтому такой критической величиной является теоретический предел текучести, определяемый, как $10^{-1}G$, где G – модуль сдвига. Это величина очень большая, однако появление в каскаде огромных градиентов давления позволяет достичь нужного для пластического течения уровня сдвиговых напряжений. Момент времени, когда напряжения упадут ниже значения теоретического предела текучести (т.е. когда уже нельзя использовать гидродинамические уравнения), будет считаться завершением каскадного процесса.

Уравнение состояния. Система гидродинамических уравнений состоит, как легко видеть, из пяти независимых уравнений (расписанное в компонентах уравнение Эйлера (12.220) дает три независимых уравнения), что на единицу меньше, чем число неизвестных (плотность ρ , три компоненты вектора скорости $\mathbf{u}$, давление p и внутренняя энергия e). Следовательно, для получения однозначного решения системы нужно дополнить ее еще одним уравнением, связывающим внутреннюю энергию с плотностью, давлением и температурой. Такое уравнение, называемое *уравнением состояния*, включает в рассмотрение свойства конкретной среды.

Как известно, и давление, и внутреннюю энергию конденсированной среды можно представить в виде суммы двух частей. Одна из них (в дальнейшем обозначаемая индексом «х») связана исключительно с межатомными силами и совершенно не зависит от температуры, другая (с индексом «т»), наоборот, проявляется при нагревании тела. Таким образом, можно записать

$$p(\rho, T) = p_x(\rho) + p_t(\rho, T), \quad e(\rho, p, T) = e_x(\rho, p) + e_t(\rho, p, T).$$

В качестве исходного уравнения возьмем играющее важную роль в физике твердого тела уравнение состояния Ми–Грюнайзена, имеющее следующий вид

$$e = e_x + \frac{1}{\Gamma \rho} p_t, \quad (12.224)$$

где Γ – безразмерная постоянная Грюнайзена, имеющая для большинства металлов значение около двух.

Второй член в правой части уравнения (12.224) есть не что иное, как тепловая составляющая, которая может быть выражена через температуру, однако более удобно представить p_t как разность давлений p и p_x . Тогда, используя для p_x степенную аппроксимацию, имеем

$$p_x = \frac{K}{2\Gamma + 1/3} \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{2\Gamma + 1/3} - 1 \right], \quad (12.225)$$

где K и ρ_0 – модуль всестороннего сжатия и плотность вещества при нулевых давлении и температуре.

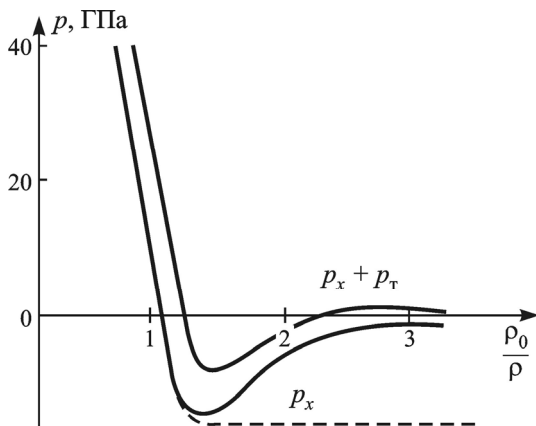
Из термодинамического соотношения $de = TdS - pdV$ непосредственно следует, что при нулевой температуре $p_x = -de_x/dV$, поэто-

му для получения e_x интегрируем уравнение (12.225) по объему и в результате получаем

$$e_x = \frac{1}{\Gamma \rho} \left\{ p - \frac{K}{2\Gamma + 1/3} \left[\frac{\Gamma - 2/3}{2\Gamma - 2/3} \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{2\Gamma + 1/3} - (\Gamma + 1) \right] \right\}. \quad (12.226)$$

Следует отметить, что хотя экспериментальные данные по изотермической сжимаемости твердых тел при давлениях до 10 ГПа достаточно хорошо описываются уравнениями (12.225) и (12.226), эти уравнения нельзя использовать в области $\rho \ll \rho_0$, когда свойства вещества приближаются к свойствам газа. Действительно, с увеличением удельного объема энергия e_x должна пройти через минимум, величина которого определяется энергией связи атомов, в то время как степенная функция (12.226) такого минимума не имеет. Для получения уравнения, более адекватно описывающего истинную зависимость, нужно либо при интегрировании по объему считать постоянной Грюнайзена зависящей от объема, либо использовать какие-либо подходящие модельные формулы для составляющей давления. Зависимости давлений $p_x(\rho/\rho_0)$ и $p(\rho/\rho_0) = p_x(\rho/\rho_0) + p_t(\rho/\rho_0, T)$, полученные с помощью уравнения состояния с переменной величиной Γ , показаны на рис. 12.36 (сплошные кривые); пунктирной линией для сравнения приведена зависимость (12.225).

Рис.12.36. Зависимости давления «холодной деформации» (p_x) и полного давления ($p_x + p_t$), рассчитанные для меди при температуре 1000 К с параметром Грюнайзена, зависящим от плотности вещества



Эволюции плотного каскада на «гидродинамической» стадии. Решение дифференциальных уравнений в частных производных

существенным образом зависит от поставленных начальных и граничных условий, поэтому сначала рассмотрим эти условия. Исходной точкой для гидродинамической стадии эволюции каскада является начальное энерговыделение (см. (12.216)), причем его распределение по объему каскадной области будем считать однородным, а сам объем – сферическим. Поскольку к данному моменту локальное термодинамическое равновесие уже установилось, наличие избыточной энергии ведет к локальному повышению температуры (первичный тепловой пик) над температурой окружающей среды. Учитывая, что речь идет о тысячах и десятках тысяч градусов (плотность энергии 1 эВ/ат соответствует температуре 11600 К), последнюю в большинстве случаев можно считать равной нулю.

Итак, мы имеем следующую картину начального состояния: в центре первичного теплового пика мгновенно (за время порядка $t_c \rightarrow 0$) возникает нагретая до высокой температуры сферическая область с достаточно резкой границей, а вокруг – невозмущенная среда с нулевой температурой. Вследствие изотропности среды (текущая среда всегда практически изотропна) по мере развития каскада он должен оставаться сферически симметричным. Как будет показано далее, распространение границы каскада происходит со сверхзвуковой скоростью, поэтому непосредственно перед границей среда так и будет оставаться невозмущенной.

Наличие сферической симметрии позволяет значительно упростить задачу, так как зависимость гидродинамических переменных от углов исчезает и существенной оказывается только одна координата – r . В таком случае уравнения (12.218) и (12.220) примут более простой вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_r)}{\partial r} + 2 \frac{\rho u_r}{r} = 0, \quad (12.227)$$

$$\frac{\partial u_r}{\partial t} + u_r \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} = 0. \quad (12.228)$$

Для представления третьего уравнения системы нужно конкретизировать уравнение состояния среды. Используем уравнение (12.226) и введем следующие обозначения:

$$\gamma = 2\Gamma + 1/3, \quad p_0 = \frac{K}{2\Gamma + 1/3}, \quad p' = p + p_0.$$

В новых обозначениях условие адиабатичности (см. уравнение (12.222)) приобретает вид

$$\frac{p_0}{\rho_0} \frac{d}{dt} \left\{ \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{(\gamma-5/3)/2} \left[\frac{p'}{p_0} \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^\gamma - 1 \right] \right\} = 0. \quad (12.229)$$

Интегрирование уравнения (12.229) дает

$$\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{(\gamma-5/3)/2} \left[\frac{p'}{p_0} \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^\gamma - 1 \right] = \text{const}. \quad (12.230)$$

Так как в невозмущенном состоянии $p' = p_0$, $\rho = \rho_0$ и правая часть равенства равна нулю, константа также должна быть равна нулю. Следовательно, уравнение (12.230) эквивалентно равенству $p'/\rho^\gamma = p_0/\rho_0^\gamma$ или в дифференциальной форме

$$\frac{d}{dt} [p'/\rho^\gamma] = 0. \quad (12.231)$$

Уравнение (12.231) есть обычное уравнение адиабаты идеального газа с показателем γ . Таким образом, задача об эволюции плотного каскада становится очень похожей на хорошо известную задачу о взрыве в газе, начальное давление которого равнялось p_0 .

Хотя даже для такой упрощенной модели существует только численное решение, можно сразу сделать главный качественный вывод, который играет важнейшую роль в физике плотных каскадов, а именно: на границе горячей и холодной областей возникает резкий скачок термодинамических величин (рис. 12.37) – *ударная волна*, которая со сверхзвуковой скоростью распространяется в радиальном направлении и захватывает все новые области твердого тела (крутые участки на периферии показывают положение фронта ударной волны). Огромный градиент давления на фронте волны (по грубым оценкам ширина фронта должна быть порядка межатомного расстояния) инициирует в этой области структурные перестройки, сопровождающиеся образованием точечных дефектов, и происходит радиационное повреждение материала.

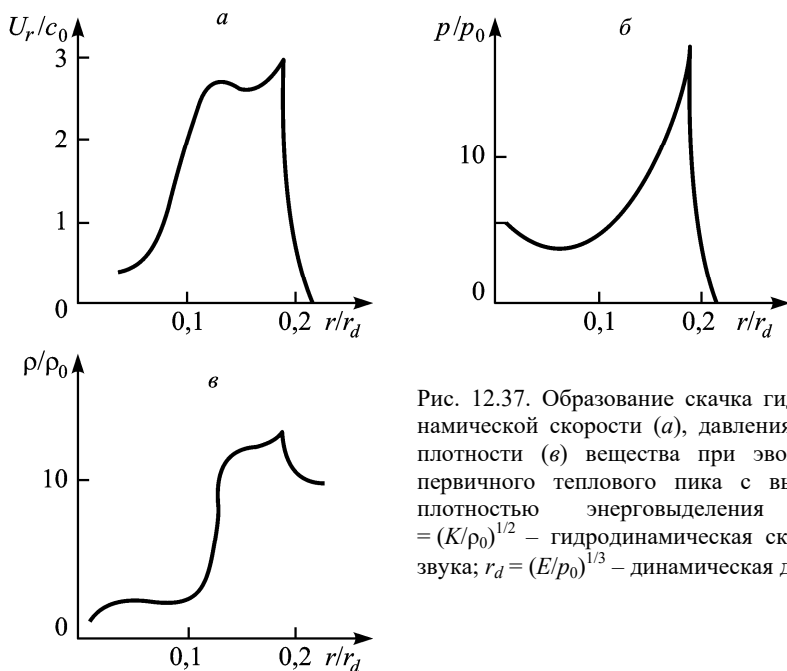


Рис. 12.37. Образование скачка гидродинамической скорости (а), давления (б) и плотности (в) вещества при эволюции первичного теплового пика с высокой плотностью энерговыделения ($c_0 = (K/\rho_0)^{1/2}$ – гидродинамическая скорость звука; $r_d = (E/p_0)^{1/3}$ – динамическая длина)

Можно убедиться прямыми численными расчетами, что с течением времени положение фронта волны R увеличивается, а скорость его движения (точнее, отношение ее к так называемой *гидродинамической скорости звука* $c_0 = \sqrt{K/\rho_0}$) уменьшается. Истинное давление на фронте волны также уменьшается, и, естественно, при этом снижаются сдвиговые напряжения. Поэтому в отличие от случая реального газа, распространение ударной волны в твердом теле происходит не бесконечно долго. Как только максимальная компонента напряжений сдвига на фронте волны, определяемая как $[(1-2\nu)/2(1+\nu)]p_1$, где ν – коэффициент Пуассона, упадет ниже теоретического предела текучести, равного

$$\sigma_1 \cong 0,1G = 0,1 \frac{3(1-2\nu)}{2(1+\nu)} K,$$

среда мгновенно станет «твердой», и пластическое течение материала в ударной волне прекратится. Именно данный момент и будет

соответствовать концу радиационного дефектообразования, т.е. времени окончания каскадного процесса. Распределение массовой плотности вещества в каскадной области $\rho(r)$, которое будет при этом зафиксировано, может служить качественной характеристикой состояния повреждений (дефектов) в плотном каскаде.

Классификация плотных каскадов. На рис. 12.38 приведены результаты прямых численных расчётов по изменению плотности вещества в каскадной области повреждения в плотных каскадах в зависимости от расстояния от точки начального энерговыделения.

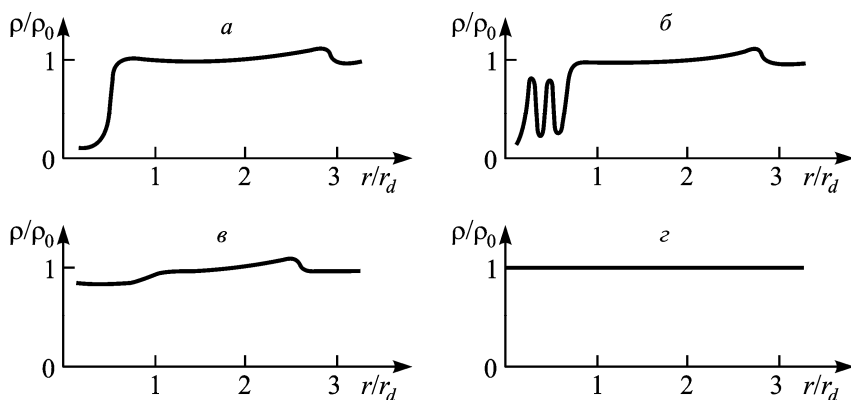


Рис. 12.38. Рассчитанные распределения плотности вещества в каскадной области повреждения после завершения пластического течения при различных значениях начального энерговыделения: *а* – высокоплотный каскад, *б* – плотный каскад, *в* – низкоплотный каскад, *г* – разреженный каскад

Как видно на рис. 12.38, *а–в*, плотность $\rho(r)$ в каскадной области повреждения оказывается существенно неоднородной, а именно: пониженной по сравнению с исходной в центральной части и повышенной по ее краям. Для сравнения на рис. 12.38, *г* представлено распределение плотности для разреженного каскада, которая не зависит от расстояния. При этом проведенные расчеты показали, что характер распределения плотности определяется величиной начального энерговыделения в каскаде. В частности, если оно превышает ~ 10 эВ/атом (такие величины достигаются в тяжелых элементах при энергиях ПВА порядка нескольких килоэлектронвольт или при облучении тяжелыми молекулярными ионами) в центре образуется компактная область с плотностью менее 20 % от исход-

ной (см. рис. 12.38,а). Вещество в этой области находится в виде газа, нагретого до высокой температуры. Такой каскад называется *высокоплотным*. При уменьшении плотности энергии ниже данной величины решение начинает «разваливаться», т.е. на зависимости $\rho(r)$ ближе к началу координат в процессе эволюции каскада появляются сильные неустойчивости, так что после завершения каскадного процесса плотность в центре каскадной области повреждения сильно осциллирует (см. рис. 12.38,б) и формируется так называемый *плотный каскад*. Дальнейшее снижение величины e до ~ 1 эВ/атом приводит к еще одной перестройке решения: неустойчивости полностью исчезают, однако теперь уменьшение плотности вещества находится на уровне $\sim 15\%$ от исходной величины (см. рис. 12.38, в). В результате образуется *низкоплотный каскад*. Наиболее радикально характер каскадного процесса изменяется при понижении плотности начального энерговыделения до значения $\sim 0,3$ эВ/атом, так как при таких условиях уровень возникающих касательных напряжений на границе первичного теплового пика и невозмущенной среды недостаточен, чтобы вызвать пластическое течение материала. Соответственно ударная волна в таком каскаде не образуется, и необратимые изменения плотности отсутствуют (см. рис. 12.38,г). Этот последний тип каскадов, конечно, относится уже к *разреженным каскадам*.

Объяснение причин такого поведения плотности материала в центре плотных каскадов можно провести на основе рассмотрения некоторых основных представлений физики фазовых переходов. Как известно, конденсированную и газовую фазы вещества можно представить областями *фазовой диаграммы* давление – температура (p – T – диаграммы) (рис. 12.39).

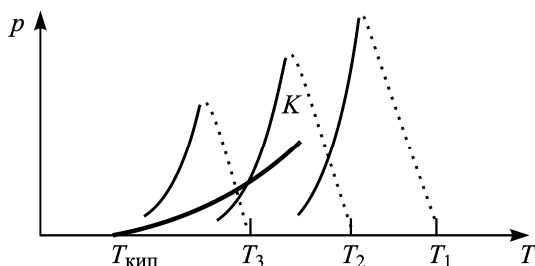


Рис. 12.39. Схема, иллюстрирующая возможность перехода из конденсированной в газовую фазу при эволюции плотного каскада

Если в процессе эволюции каскада точка на диаграмме, отображающая изменение давления и температуры в некотором объеме вещества, переходит из одной области в другую, то можно заключить, что в этом объеме вещество испытывает фазовый переход, в противном случае оно останется в том же фазовом состоянии. Фактически рассматриваются только жидкая и газообразная фазы, так как в бесструктурном приближении, используемом в применяемых уравнениях состояния, реальное твердое тело заменяется аморфной средой, структурно-эквивалентной переохлажденной жидкости. Поскольку жидкость и газ разделяет граница, заканчивающаяся в *критической точке* K (жирная линия на рис. 12.39), в зависимости от начального энерговыделения изменяется начальная температура в области теплового пика, определяемая просто как $T = e/3k$, и в каскаде возможно существование трех различных классов траекторий.

В случае, когда энерговыделение велико (см. рис. 12.39, температура T_1), траектория при адиабатическом расширении плотного вещества пройдет левее критической точки K , т.е. вещество перейдет в газ без пересечения линии раздела фаз. Такой *закритический переход* происходит сразу во всем объеме без образования зародышей, и в результате центральная область каскада будет представлять собой каверну, заполненную горячим газом.

При умеренном энерговыделении (см. рис. 12.39, температура T_2) переход в газ также будет происходить, но при этом траектория пересечет линию раздела жидкость–газ, и фазовое превращение начнется с образования зародышей (пузырьков газа). Как следует из теории, в таком случае вблизи точки перехода флуктуации термодинамических величин резко возрастают (именно этим объясняется неустойчивость решения). Из-за высокой скорости охлаждения зародыши не успевают заметно вырасти, и в результате после окончания каскадного процесса центральная часть каскадной области повреждения будет представлять собой конденсированную среду с вкраплениями газовой фазы (микропор).

Наконец, при относительно низком энерговыделении (см. рис. 12.39, температура T_3) вещество в центральной области так и останется в конденсированном состоянии, и фазового перехода не произойдет.

Указанные изменения характера повреждения носят достаточно принципиальный характер и могут служить основанием для более детальной классификации каскадов (помимо уже упоминавшегося разделения на разреженные и плотные). В частности, как отмечено выше, каскады с самым высоким энерговыделением называются высокоплотными (см. рис. 12.38,*а*), с умеренным энерговыделением – просто плотными (см. рис. 12.38,*б*), а с малым – низкоплотными (см. рис. 12.38,*в*). К сожалению, провести однозначные численные оценки для границ между различными видами плотных каскадов нельзя. Единственная простая аналитическая формула для оценки – это критерий перехода от разреженного каскада к плотному. Действительно, приравнивая возникающие на границе начальной нагретой сферической области и холодной матрицы сдвиговые напряжения к величине теоретического предела текучести, можно получить условие перехода к плотным каскадам:

$$e \geq 0,07G/Gn. \quad (12.232)$$

Оценка по формуле (12. 232) для большинства металлов дает величину критической плотности энергии около 0,3 эВ/атом.

Кроме того, используется эмпирический критерий перехода из режима низкоплотного каскада к плотному – $e \approx 0,4K/Gn$.

Особенности радиационного повреждения в плотных каскадах. Рассмотренное выше описание плотных каскадов проведено в приближении сплошной среды. Однако полезно интерпретировать полученные результаты с использованием традиционных для радиационной физики твердого тела эффектов – создания радиационных дефектов кристаллической решетки. Действительно, локальное повышение плотности материала означает увеличение концентрации межузельных атомов, а ее уменьшение – повышение концентрации вакансий. Поэтому можно сразу сделать качественный вывод, что принципиальное различие характера повреждений в режимах образования разреженного и плотного каскадов проявляется как раз в распределении разных видов дефектов в каскадной области повреждения. В первом случае создаваемые вакансии и межузельные атомы равномерно распределены (перемешаны) по всему объему, а во втором – пространственно разделены: вакансии предпочтительно находятся в центре, а межузельные атомы – на периферии каскадной области повреждения. В подобной ситуации говорят о

сегрегации радиационных дефектов. С учетом сферической геометрии поврежденной области легко показать, что средний объем, приходящийся в плотном каскаде на одну вакансию, должен быть гораздо меньше, чем на один межузельный атом, и, следовательно, вакансии должны иметь тенденцию к образованию скоплений (*вакансионных кластеров*).

Структура в центральной области каскада, как следует из рис. 12.38, различна в плотных каскадах разных типов. В низкоплотном каскаде понижение плотности незначительно (см. рис. 12.38,в), поэтому обедненная зона должна содержать, в основном, одиночные вакансии и вакансионные кластеры малого размера. Плотный каскад характеризуется достаточно крупными вакансионными кластерами (см. рис. 12.38,б), не имеющими плотного контакта между собой. При этом, в целом, центральную область все же можно считать непрерывным продолжением твердого материала. Наконец, в центре высокоплотного каскада твердая фаза отсутствует совсем. Если рассматривать момент времени, в который температура этой области понижается за счет процессов теплопроводности до температуры окружающей среды, в ней образуется *вакансионная пора*, что приводит к значительному уменьшению плотности вещества (см. рис. 12.38,а).

Вынос вещества на периферию каскадной области повреждения с образованием там слоя повышенной концентрации межузельных атомов является еще одной особенностью образования плотных каскадов. Первоначально, когда сегрегация дефектов была только обнаружена, перенос атомов пытались объяснить краудионным механизмом (см. п. 12.7.1). Однако, как следует из экспериментальных и расчетных данных, для каскадов с достаточно высокой энергией ПВА наблюдаемые размеры каскадной области повреждения существенно превышают возможные пробеги краудионов. Вместе с тем, предложенная континуальная модель непосредственно предсказывает при постоянной величине ϵ пропорциональность геометрических размеров каскада в виде $R_{\text{коп}} \sim E^{1/3}$. Следовательно, увеличение энергии ПВА в тысячу раз по сравнению с E_d дает повышение размеров КОП на порядок. Этот результат можно интерпретировать как пример действия нелинейных эффектов – кооперативное движение соседних атомов как бы «помогает» переносу массы отдельной цепочкой замещений.

Процессы после завершения каскада. Процессы, происходящие после окончания радиационного дефектообразования можно трактовать как релаксацию каскадной области повреждений. К этим процессам относятся установление равновесия по температуре и давлению, а также частичная релаксация измененного структурного состояния в КОП.

Температура. Как уже отмечалось в разделе 12.7.3, заметная доля (более 90 %) энергии ПВА идет на возбуждение колебаний атомов, т.е. выделяется внутри каскадной области повреждения в виде тепла. Для разреженного каскада, в котором «гидродинамический» массоперенос отсутствует, а время электрон-ионной релаксации порядка 10^{-11} с на ранних стадиях охлаждения практически единственным механизмом диссипации избыточной тепловой энергии является атомная теплопроводность. В связи с этим, тепловой пик имеет относительно невысокую начальную температуру. При этом по атомным меркам он будет существовать достаточно долго (10^{-9} – 10^{-10} с). В высокоплотном каскаде, напротив, начальная температура в КОП может быть очень высока, однако, из-за адиабатического расширения вещества за фронтом ударной волны она быстро (не более чем за 10^{-12} – 10^{-11} с) уменьшается практически до нуля. Хотя внутри образовавшейся поры (каверны) к этому моменту времени еще остается горячий газ, его малая по сравнению с конденсированным веществом масса позволяет повысить температуру всей каскадной области только на величину ~ 10 К. Другие виды создаваемых плотных каскадов представляют собой промежуточные случаи.

Давление. Выше уже отмечалось, что к моменту завершения развития плотного каскада давление на фронте ударной волны падает, и его величина не достаточна, чтобы вызвать пластическое течение материала. Однако по обычным меркам металловедения остаточное давление еще достаточно большое, и релаксация локальной области повышенного давления будет происходить путем образования и распространения продольной упругой волны. При этом от упругих волн, возбуждаемых в твердом теле другими способами, например, механическим воздействием, ее отличает большая амплитуда и малая длина волны. С учетом нелинейности межатомного взаимодействия и дискретности атомной структуры оказывается, что распространяющийся головной упругий импульс

обладает рядом признаков, характерных для уединенной волны, или солитона.

В начальный момент солитон уносит из каскада практически всю избыточную энергию, оставшуюся после образования радиационных дефектов (именно поэтому, как отмечено выше, нагрев каскадной области повреждения оказывается таким небольшим), и даже при своем распространении генерирует «нормальные» тепловые колебания. Как показывают численные оценки, скорость затухания амплитуды упругой волны достаточно мала, поэтому эффекты, связанные с существованием импульса, могут проявляться достаточно далеко от породившего его каскада. Подобный эффект возможен и для разреженных каскадов, но энергия, уносимая нелинейной волной, оказывается гораздо меньше (порядка нескольких процентов).

Релаксация структуры. Как отмечалось в п. 12.7.1 и следует из физики дефектов¹, вследствие наличия зоны неустойчивости (рекомбинационного объема) оказавшиеся достаточно близко друг к другу вакансии и межузельный атом рекомбинируют, что уменьшает число создаваемых «выживших» устойчивых пар Френкеля. В разреженном каскаде распределение образующихся дефектов по объему каскадной области повреждения равномерное, поэтому можно получить простую оценку количества оставшихся после спонтанной рекомбинации пар, т.е. поправку к каскадной функции.

Будем считать, что объем каскадной области повреждения равен V , объем зоны неустойчивости вокруг каждой вакансии v_r , а полный рекомбинационный объем V_r . Тогда, если число вакансий n_v увеличить на величину dn_v , то объем V_r возрастет на величину

$$dV_r = v_r \left(1 - \frac{V_r}{V} \right) dn_v.$$

Выражение в круглых скобках представляет вероятность того, что новые вакансии образуются вне уже существующей зоны неустойчивости. Из последнего выражения получаем дифференциальное уравнение

¹ Физическое материаловедение. – Т. 1. П. 2.1.

$$\frac{dV_r}{dn_v} = v_r \left(1 - \frac{V_r}{V} \right),$$

решением которого является функция,

$$V_r = V \left[1 - \exp \left(-\frac{v_r}{V} n v_r \right) \right]. \quad (12.233)$$

Отношение V_r/V дает долю рекомбинировавших межузельных атомов, а, следовательно, и вакансий, поэтому, если в отсутствие спонтанной рекомбинации полное число таких атомов в каскаде было равно n_i , то после рекомбинации оно уменьшится до величины

$$n_i \left(1 - \frac{V_r}{V} \right) = n_i \exp \left(-\frac{V_r}{V} n_v \right).$$

Так как $n_i = n_v = v(E)$, скорректированная с учетом спонтанной рекомбинации каскадная функция $v'(E)$ равна

$$v'(E) = v(E) \cdot \exp \left[-\frac{V_r}{V} v(E) \right]. \quad (12.234)$$

Для типичного разреженного каскада данная поправка составляет около 10 %. Для плотных каскадов рассмотренный выше континуальный подход не позволяет так же просто оценить этот эффект. Однако можно ожидать, что наличие сегрегации дефектов в объеме каскадной области повреждения существенно снижает роль процессов рекомбинации и гораздо существеннее может оказаться взаимодействие вакансий между собой, что скажется на размерах облучающихся вакансионных кластеров.

12.7.5. Количественная оценка степени радиационного воздействия на материалы

Введение каскадной функции (даже в таком упрощенном виде, как это было сделано Кинчином и Пизом, а также другими авторами) позволило сделать важный шаг к решению задачи количественной оценки степени воздействия облучения высокоэнергетическими частицами на твердые тела. Действительно, представим ситуацию, когда, например, необходимо сравнить результаты по степени повреждаемости материалов при облучении в двух различ-

ных реакторах, или более того, в реакторе и в ускорителе заряженных частиц. Такие стандартно употребляемые экспериментаторами величины, как плотность потока (флакс) или интегральный поток (флюенс), неоднозначно характеризуют результат воздействия облучения. Это обусловлено тем, что разные реакторы имеют различную спектральную плотность потока нейтронов $\varphi(E)$, а во втором случае повреждаемость материалов зависит еще и от типа бомбардирующих частиц. По этой причине экспериментальные результаты, полученные в одной лаборатории, часто не могли быть воспроизведены другими исследователями.

Можно было бы предложить при рассмотрении повреждаемости материалов использовать не одну, а целый комплекс характеристик, в частности, тип частиц, которыми производилось облучение, их энергетический спектр, флюенс облучения. Однако это не очень удобно, так как в таком случае для сравнения результатов различных экспериментов требуются достаточно трудоемкие расчёты. Более перспективным представляется такая обработка исходных параметров облучения, которая непосредственно дает количественную характеристику воздействия излучения на материал мишени, в минимальной степени зависящую от особенностей облучательных устройств. Такая обработка может основываться на формуле

$$\dot{C}_{\text{ПВА}}(E')dE' = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} [\varphi(E)d\sigma(E, E')]dE, \quad (12.235)$$

задающей прирост в единицу времени атомной концентрации ПВА (скорость образования ПВА) с энергиями от E' до $E' + dE'$ под действием излучения со спектральной плотностью потока частиц $\varphi(E)$. Используемое в выражении (12.235) дифференциальное сечение рассеяния $d\sigma(E, E')$ содержит в себе всю информацию о характеристиках бомбардирующих частиц и потенциале их взаимодействия с атомами твердого тела; $E_{\max}$ определяет верхнюю границу энергетического спектра частиц для конкретного экспериментального облучательного устройства; $E_{\min}$ рассчитывается из условия, что максимальная переданная атомам мишени энергия должна быть не ниже энергии смещения E_d .

Умножив скорость образования ПВА на каскадную функцию и проинтегрировав по энергии E' в интервале от E_d до максимальной энергии $E'_{\max}(E)$, передаваемой ПВА, получим выражение для скорости прироста концентрации смещенных атомов (радиационных дефектов)

$$\dot{C}_d = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} dE \left[\varphi(E) \int_{E_d}^{E'_{\max}} v(E') d\sigma(E, E') dE' \right]. \quad (12.236)$$

Формула (12.236) непосредственно показывает интенсивность воздействия излучения на вещество, измеряемую в единицах – число смещений на атом в секунду (сна/с) (в англоязычной научной литературе – dpa/s). Для реакторного облучения типичные значения скорости прироста концентрации смещенных атомов составляют $10^{-6} \div 10^{-4}$ сна/с, а сильноточные ионные ускорители позволяют получить интенсивности на несколько порядков больше. Интегральное воздействие излучения определяется еще и временем воздействия и может варьироваться от 10^{-6} сна (в экспериментах по облучению низкими флюенсами) до нескольких сотен смещений на атом.

Использование величины $\dot{C}_d$ вместо традиционных параметров облучения ($\varphi(E)$, Φ и др.) обладает рядом весьма существенных преимуществ. Однако, к сожалению, эта характеристика не определяет однозначно действительное состояние поврежденного материала. Это обусловлено следующими причинами. Во-первых, простейшие каскадные функции вида (12.207) и ей подобные даже при малых флюенсах облучения и даже при предельно низких температурах мишени (для устранения термической миграции дефектов) в большинстве материалов почти на порядок завышают количество образовавшихся пар Френкеля, причем ни одна из предложенных разными авторами ее модификаций не смогла устранить это расхождение при сохранении простоты физических посылок. Этот результат является, скорее всего, следствием сильного взаимного влияния друг на друга образующихся радиационных дефектов, сосредоточенных в относительно малом объеме каскадной области повреждения. Во всяком случае, наилучшего согласия с экспери-

ментальными результатами удалось добиться лишь при выборе специальных эмпирических зависимостей (типа используемого так называемого TRN стандарта для сплавов на основе железа).

Во-вторых, рассчитываемая с помощью формулы (12.236) величина концентрации дефектов не учитывает последующие диффузионные перестройки дефектной структуры в облучаемом материале. При этом в реальной ситуации облучение, как правило, проводится при температурах, когда и межузельные атомы и вакансии могут мигрировать.

Наконец, в-третьих, не учитываются эффекты насыщения концентрации радиационных дефектов при больших флюенсах облучения. Согласно выражения (12.236), при непрерывном облучении концентрация смещенных атомов должна постоянно возрастать, тогда как из экспериментальных результатов следует, что концентрация радиационных дефектов стремится к постоянной величине. Эксперименты показывают, что даже в случаях, когда $C_d \gg 1$, твердое тело сохраняет свое кристаллическое состояние, причем реальная концентрация дефектов составляет менее 1 %.

Вследствие указанных ограничений, вычисляемое число смещений на атом правильно считать лишь характеристикой условий облучения, которая через каскадную функцию приближенно учитывает некоторые свойства облучаемого материала. Выбираемый конкретный вид функции $\nu(E)$ играет вспомогательную роль, если все расчеты ведутся с одним типом каскадной функции, при этом точность получаемых численных значений невелика (не лучше 20–30 %).

Выше были описаны различия между разреженными и плотными каскадами. Однако, для объективности необходимо отметить и их сходство. В частности, было показано, что каскадная функция для разреженных каскадов практически линейно зависит от отношения E/E_d (см. выражения (12.204) и (12.212)). Рассмотрение процессов образования плотных каскадов в приближении сплошной среды также позволяет получить линейную зависимость $\nu(E)$. С учетом изменения плотности начального энерговыделения при увеличении энергии первично-выбитого атома (для степенных потенциалов типа $U(r) \sim r^{-1/m} - e \sim E^{(1-6m)}$) при высоких энергиях ПВА каскадная эффективность должна несколько снижаться. При

этом, говоря о сходстве в изменении каскадной функции от энергии ПВА, нельзя не отметить такого важного факта, что по абсолютной величине каскадная функция (эффективность образования радиационных дефектов) для плотных каскадов оказывается в 1,5–2 раза выше, чем для разреженных. Следовательно, бомбардирующие частицы, создающие в мишени плотные каскады, сильнее повреждают материал, чем те, которые создают разреженные каскады.

Контрольные вопросы

1. Назовите основные характеристики описания процесса взаимодействия «излучение – твердое тело»?
2. Какие виды сечений рассеяния используют для описания взаимодействия излучения с веществом?
3. Какие основные процессы происходят при воздействии заряженных частиц на твердое тело?
4. Каковы условия и критерии применимости классического, квантового и релятивистского описания взаимодействия?
5. В чем разница упругих и неупругих процессов взаимодействия?
6. Какие законы сохранения используют для описания «самопроизвольного» распада частиц и упругих столкновений двух тел?
7. Как оценить максимальную передаваемую энергию в классическом случае?
8. В чем принципиальное отличие для максимальной передаваемой энергии в релятивистском случае?
9. Каким уравнением описывается траектория движения частицы в центрально-симметричном поле?
10. Как определяется минимальное расстояние сближения двух взаимодействующих частиц?
11. Какие потенциалы позволяют получать аналитическое решение характеристик взаимодействия двух тел?
12. Чем определяется выбор потенциалов ион-ионного взаимодействия?
13. Какие приближенные потенциалы взаимодействия используют для описания рассеяния?
14. Каковы условия выбора приближенного потенциала взаимодействия?
15. Какие приближенные методы используют для решения классической задачи взаимодействия частиц?
16. Как строится диаграмма рассеяния в релятивистском случае?

17. В чем суть метода парциальных волн при описании рассеяния квантовых частиц?
18. Каковы основные допущения кинематической теории рассеяния квантовых частиц?
19. Как записывается условие дифракции (закон Вульфа–Брэгга)?
20. Что такое структурный множитель интенсивности?
21. Как влияют тепловые колебания решетки на рассеяние?
22. Что такое эффект каналирования и блокировки?
23. Какие виды каналирования возможны в твердом теле?
24. Каковы необходимые условия образования радиационных дефектов при малых энергиях ПВА?
25. В чем суть эффекта простой фокусировки?
26. Назовите условие реализации дополнительной фокусировки?
27. Что такое пороговая энергия радиационного повреждения?
28. Каковы основные допущения модели Кинчина–Пиза?
29. Как рассчитывается каскадная функция в модели Кинчина–Пиза?
30. Как оценить степень радиационного повреждения материалов?
31. Какие типы каскадов возможны при облучении твердых тел?
32. Каковы критерии определения типа каскада?
33. В чем различие процессов образования дефектов в разреженных и плотных каскадах?
34. Как распределяются дефекты в каскадной области повреждения для различных каскадов?
35. Каким образом релаксируется энергия ПВА в каскаде?

Список использованной литературы

1. Физическое материаловедение: Учебник для вузов / Под общей ред. Б.А. Калина. Т.4 Радиационная физика твердого тела. Компьютерное моделирование / М.Г. Ганченкова, Е.Г. Григорьев, Б.А. Калинин, Г.И. Соловьев, А.Л. Удовский, В.Л. Якушин. – М.: МИФИ, 2012. – 624 с.
2. Лейман К. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов / Пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1979. – 296 с.
3. Иванов Л.И., Платов Ю.М. Радиационная физика металлов и ее приложения. – М.: Интерконтакт Наука, 2002. – 300 с.
4. Кирсанов В.В., Суворов А.Л., Трушин Ю.В. Процессы радиационного дефектообразования в металлах. – М.: Энергоатомиздат, 1985.
5. Оцуки Ё.-Х. Взаимодействие заряженных частиц с твердыми телами / Пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 280 с.

6. Диденко А.Н., Лигачев А.Е., Куракин И.Б. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 184 с.
7. Соловьев Г.И., Жуков В.П. Действие облучения на металлы и сплавы (Образование радиационных дефектов). – М.: МИФИ, 1990. – 72 с.
8. Жуков В.П. Каскады атомных столкновений в металлах. – М.: МИФИ. 1990. – 68 с.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Учеб. пособие. В 10-ти т. Т.1. Механика. – М.: Наука, 1988. – 216 с.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Учеб. пособие для вузов. – В 10-ти т. Т.3. Квантовая механика (нерелятивистская теория). – М.: Наука, 1989. – 768 с.
11. Электронная микроскопия тонких кристаллов / Хирш П., Хови А., Николсон Р. и др. / Пер. с англ./ Под ред. Л.М. Утевского. – М.: Мир. 1968. – 574 с.
12. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой: Физическое распыление одноэлементных твердых тел / Пер. с англ. / Под ред. Р. Бериша. – М.: Мир. 1984. – 336 с.

Введение

Создание и интенсивное развитие научного направления *радиационная физика твердого тела* во многом обусловлены развитием атомной энергетики. Первый в мире ядерный реактор на тепловых нейтронах, названный «Чикагской поленицей» (Chicago Pile-1, *CP-1*), был создан в декабре 1942 года группой физиков Чикагского университета (США), возглавляемой Э. Ферми. Он состоял из графитовых блоков, между которыми были расположены шары из природного урана и его оксида. Быстрые нейтроны, появляющиеся после деления ядер ^{235}U (см. п.13.1), замедлялись графитом до тепловых энергий, а затем вызывали новые деления ядер урана. Первый советский реактор *Ф-1* был построен в Москве под руководством академика И.В. Курчатова и выведен в критическое состояние 25 декабря 1946 года. Результаты исследований на реакторе *Ф-1* стали основой проектов более сложных по конструкции промышленных реакторов, и в 1954 году в Обнинске была запущена первая в мире атомная электростанция электрической мощностью 5 МВт.

Первые экспериментальные результаты по поведению материалов активной зоны ядерных реакторов под действием нейтронного облучения были представлены на международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве (1955 г.), и с этого времени начались интенсивные исследования по изучению воздействия ядерных излучений на материалы. Это, в первую очередь, можно объяснить тем, что именно поведение материалов в реакторах оказывается тем главным фактором, который определяет надежность и безопасность их эксплуатации и часто ограничивает применение многих конструкций ядерных реакторов, оптимальных с точки зрения современной энергетики.

На начальных стадиях исследований проводились испытания различных материалов, известных, как наиболее стойких в условиях действия температурных полей, напряжений и среды, близких к ожидавшимся в ядерных реакторах. Однако имеющегося инженерного опыта и экспериментальных данных оказалось недостаточно

для надлежащего прогноза поведения этих материалов – не только топливных, основной функцией которых было деление (разрушение) в реакторе, но и конструкционных, испытывающих повреждения под действием бомбардировки нейтронами и продуктами деления. Положение осложнялось тем, что по конструктивным особенностям ядерных установок нельзя допускать больших запасов прочности за счет увеличения размеров отдельных узлов, так как количество балластных материалов необходимо максимально сокращать. Поэтому материалы должны работать на пределе своих возможностей. Это требует точно знать все свойства материалов, включая и те их изменения, которые будут иметь место в реакторе при воздействии облучения и среды. Чтобы разработать и выбрать такие материалы во всех странах, развивающих атомную энергетику, проводятся многочисленные исследования всевозможных перспективных материалов. Для этого, в частности, были специально созданы исследовательские ядерные реакторы, предназначенные для предварительного испытания материалов и конструкций в условиях нейтронного облучения.

Однако накопление экспериментальных данных с помощью простого опробирования выбранных материалов в исследовательских реакторах часто недостаточно, так как реальные условия их эксплуатации, как правило, не воспроизводятся полностью условиями испытаний, и поэтому результаты подобных испытаний не могут быть однозначными. С другой стороны, трудно представить, что все необходимые материалы и конструкции можно испытать при всех возможных режимах их работы в реакторе. В связи с этим необходимо установить достаточно общие закономерности поведения материалов при облучении. Это, в свою очередь, требует необходимости исследования образцов в различных условиях в зависимости от режимов облучения, спектра нейтронов, окружающей среды, температуры мишени, напряженного состояния и т.д.

В ходе выполнения подобных исследований в последние десятилетия были открыты и интенсивно исследуются различные физические явления, протекающие в твердых телах под действием высокоинтенсивных потоков корпускулярных частиц и электромагнитных излучений, существенно влияющие на их структуру и свойства. Основными из них являются: *радиационный рост, радиационное распухание, радиационно-стимулированные и радиацион-*

но-индуцированные процессы, низкотемпературное и высокотемпературное радиационное охрупчивание, радиационная ползучесть, радиационное легирование, эрозия поверхности и др. Рассмотрению физических основ и закономерностей данных явлений и посвящена настоящая глава. Во всех перечисленных явлениях определяющую роль играют процессы смещения атомов из узлов кристаллической решетки с образованием точечных *радиационных дефектов* и их комплексов (кластеров, пор и др.) и продукты ядерных реакций – новые элементы (*трансмутанты*). Радиационные повреждения, возникающие в твердых кристаллических телах под действием облучения, вызывают нарушения кристаллической решетки и разрушают правильную структуру кристалла (см. п. 12.7).

Бомбардировка ядерными частицами является мощным способом воздействия на внутреннюю структуру кристалла. Характер повреждения решетки и его результат – атомные перегруппировки – существенно зависят от сил атомного взаимодействия, проявляющихся при атомных столкновениях. Следовательно, результаты действия облучения на материалы могут быть использованы для установления особенностей законов, по которым взаимодействуют частицы (атомы) твердого тела.

Управление свойствами твердого тела – механическими (статические и динамические характеристики) и теплофизическими (теплопроводность, температуропроводность и др.) требует установления соответствия между реальной структурой материала и этими свойствами. Облучение является способом одновременного значительного изменения и структуры, и свойств материалов, которое легко поддается дозированию, качественному и количественному изменению.

Как известно, материалы, используемые в современной технике, являются сложными как по составу, так и по разнообразию структуры, фазового состояния, текстуры и т.д. Облучение существенно влияет на эти факторы, определяющие эксплуатационные свойства материалов. Например, создание избытка атомных дефектов ускоряет диффузионные процессы, создает центры выделения новых фаз в сплавах, склонных к старению или распаду твердых растворов. В других случаях наблюдается противоположное действие – растворение и переход в твердый раствор мелкодисперсных фаз под влиянием бомбардировки нейтронами или осколками деления.

Еще большие изменения во внутреннем строении происходят, если под действием облучения возникают ядерные реакции, приводящие к образованию новых атомов. При значительном накоплении продукты распада могут выделиться в виде отдельной фазы, например, в виде газовых пузырьков. Таким образом, облучение можно использовать как метод воздействия на структурно-фазовое состояние (СФС) материалов для целенаправленного получения нужных свойств.

Многие радиационные явления обнаружены непосредственно в условиях работы ядерных реакторов, а затем воспроизведены при облучении пучками высокоэнергетических частиц (ионов, электронов, нейтронов). Учитывая это, в настоящее время многие радиационные эффекты экспериментально исследуются в имитационных экспериментах при облучении в ускорителях, плазменных установках и нейтронных генераторах.

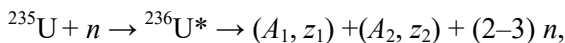
Основными направлениями исследования влияния нейтронного облучения на материалы являются:

- изучение изменения структурно-фазового состояния и свойств при облучении практически используемых реакторных материалов;
- исследование радиационных повреждений в материалах с целью разработки новых радиационно-стойких композиций;
- использование облучения как инструмента для регулируемого введения в материалы элементов и различного типа дефектов.

13.1. Особенности облучения нейтронами делящихся материалов

Так как наличие дефектов определяет многие важные свойства твердого тела, то очевидно, что любой процесс, изменяющий их концентрацию, должен влиять на физические свойства материалов. Облучение различными высокоэнергетическими частицами как раз и является одним из таких процессов. В качестве типичного случая можно рассмотреть облучение делящегося материала *нейтронами* и образующимися *осколками деления*.

Как известно, в процессе деления урана (^{235}U) освобождается много вторичных нейтронов: в среднем образуется 2–3 новых нейтрона на каждый акт деления



где A_i и z_i – атомная масса (массовое число) и номер образующихся осколков деления соответственно.

На рис. 13.1 представлено распределение образующихся нейтронов по энергиям. Энергия нейтронов деления лежит в широком интервале – от тепловой энергии ($\sim 0,025$ эВ) до ~ 10 МэВ. Однако основная масса нейтронов имеет энергию порядка 1–2 МэВ (средняя энергия мгновенных нейтронов близка к 2 МэВ, а энергия максимума распределения составляет около 0,7 МэВ).

При каждом делении образуются два осколка, выход которых в зависимости от массового числа показан на рис. 13.2. Сумма массовых чисел парных осколков равна 234 (при фактическом делении нуклида $^{236}\text{U}^*$). Наибольший выход ($\sim 6\%$) имеют продукты деления с массовыми числами 95 (Sr) и 139 (Xe). Наиболее легкое и самое тяжелое ядра-продукты из зарегистрированных осколков при делении ^{235}U имеют массовые числа 72 и 161 соответственно.

В среднем можно считать, что в процессе деления урана выделяется энергия порядка 195–200 МэВ. Большая часть этой энергии (порядка 168 МэВ) выделяется в виде кинетической энергии осколков деления. Часть энергии (порядка 24 МэВ) выделяется при дальнейшем радиоактивном распаде в виде β -частиц, γ -излучения и нейтрино. Остальная часть энергии уносится нейтронами деления.

При нейтронном облучении делящихся материалов главную роль играет воздействие на материал *осколков деления*. В начале движения осколки, имеющие высокую, порядка 100 МэВ кинетическую энергию ($E_{\text{Sr}} \approx 97$ МэВ, $E_{\text{Xe}} \approx 65$ МэВ), ионизируют (возбуж-

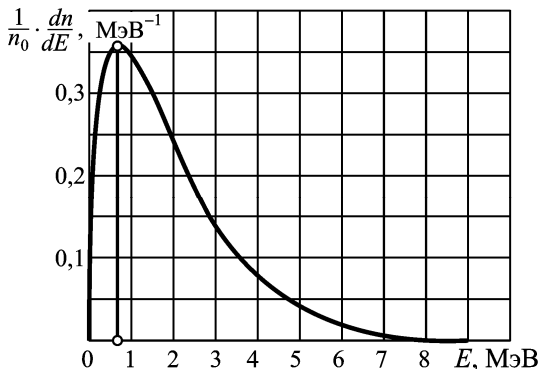


Рис. 13.1. Характерный спектр нейтронов деления

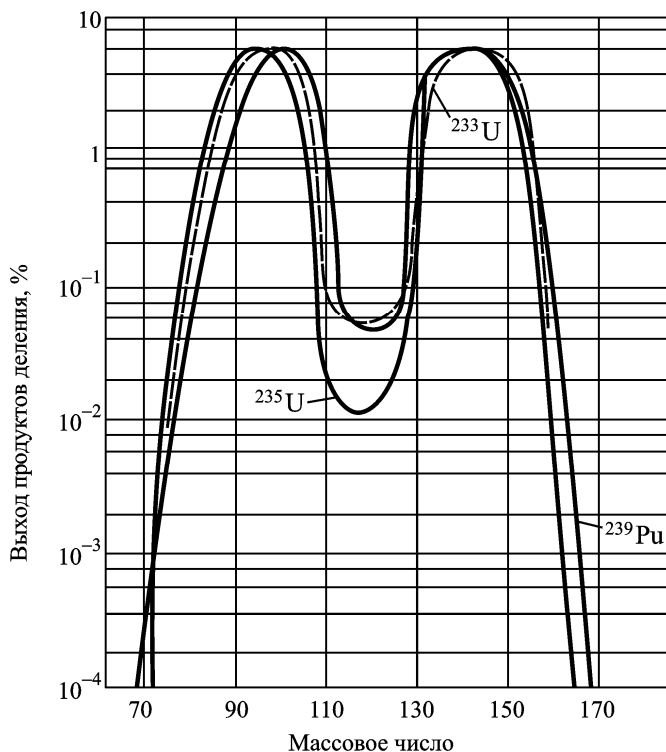


Рис. 13.2. Выход продуктов деления атомов ^{233}U , ^{235}U и ^{239}Pu при облучении тепловыми нейтронами в зависимости от массового числа

дают) окружающие атомы и оставляют при движении трек, нагретый до температуры порядка 1000°C . Вместе с тем, столкновения осколков с атомами вызывают появление большого числа элементарных радиационных дефектов – смещенных атомов и вакансий. Расчеты показывают, что образуется до 50 000 пар радиационных дефектов на одну пару осколков деления. Когда осколки замедляются, и их энергия снижается до величины порядка одного или нескольких мегаэлектронвольт, пробеги осколков между последовательными столкновениями становятся настолько малыми, что вся их энергия быстро распределяется между атомами ограниченной области, включающей в себе 10^6 – 10^7 атомов. Хаотичное движение атомов, быстро устанавливающееся в этой области, эквивалентно повышению в ней температуры на несколько тысяч

градусов. Полезным является использование макроскопического приближения, в котором рассматривается передача энергии в больших группах атомов, обладающих не очень большими скоростями. Объекты этих исследований называют *термическими (температурными) пиками* (клиньямы).

Рассмотрим атом, движущийся в кристаллической решетке, или атом, который получил достаточно сильный импульс, чтобы колебаться с очень большой амплитудой вокруг своего положения равновесия в решетке. Такой атом будет быстро передавать энергию своим соседям, которые при этом становятся возбужденными. Эти возбужденные атомы передают энергию окружающим атомам, создающим «местное возбуждение» в кристаллической решетке, исчезающее через некоторое время. Это явление очень похоже на быстрый нагрев ограниченной области решетки до высокой температуры. Таким образом, распространение и исчезновение возбуждений рассматривается как одна из форм распространения тепла. Данная модель является очень полезной потому, что дает возможность произвести простой количественный расчет чрезвычайно сложного явления. В действительности возбужденная область никогда не находится в равновесии и поэтому не может быть охарактеризована определенной температурой. Расстояния и интервалы времени, которые здесь рассматриваются, очень малы, так что нельзя строго применять макроскопические законы теплопроводности. Кроме того, среда, в которой происходят эти процессы, фактически не гомогенна, а имеет атомное строение, что приходится игнорировать.

Если движущийся атом или бомбардирующая частица передают атому решетки кинетическую энергию E , то согласно этой модели следует считать, что эта энергия мгновенно освобождается в виде тепловой энергии Q в небольшой области непрерывной среды, а затем распространяется по законам теплопроводности. При этом среде приписывается коэффициент температуропроводности (коэффициент термической диффузии) a и температура $T(r, t)$ в каждой точке r в момент времени t . Коэффициент a связан с теплопроводностью λ , удельной теплоемкостью c и плотностью ρ материала соотношением

$$a = \frac{\lambda}{c\rho}. \quad (13.1)$$

В металлах обычная теплопроводность складывается из теплопроводности решетки и электронов проводимости. Исследования показывают, что возбуждение, возникающее только в решетке, не передается электронам проводимости в течение существенной части времени жизни пика. Следовательно, в вышеприведенном выражении (13.1) величина λ обозначает только теплопроводность решетки.

После возникновения термического пика температура подчиняется уравнению теплопроводности

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (13.2)$$

Решение этого уравнения, соответствующее выделению тепла Q в момент времени $t = 0$ в точке, лежащей в начале координат ($r = 0$), при начальной температуре в любой точке мишени $T(r, 0) = T_0$, имеет вид

$$T(r, t) = T_0 + \frac{Q}{(4\pi)^{3/2} c\rho} \frac{1}{(at)^{3/2}} e^{-r^2/4at}, \quad (13.3)$$

где r – расстояние от начала координат.

В любой точке на расстоянии r от центра выделения тепла температура $T(r, t)$ сначала повышается, достигает максимальной величины $T_{\max}$, а затем спадает. Значение $r(T_{\max})$ можно найти из условия

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0, \quad (13.4)$$

которое дает решение – $r = \sqrt{6at}$. Произведя подстановку полученного значения в уравнение (13.3), получим

$$T(r, t) = T_0 + \frac{Q}{c\rho} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-3/2} \frac{1}{r^3}. \quad (13.5)$$

Таким образом, если какой-либо физико-химический процесс (разупорядочение твердого раствора, выравнивание локальной концентрации и т.п.) требует повышения температуры $T(r, t)$ до величины $T_{\max}$, то из формулы (13.5) можно определить размеры той

области (сферы) около места торможения частицы, внутри которой такое превращение произойдет.

Образующиеся при нейтронной бомбардировке тяжелых металлов выбитые атомы с большой энергией производят столкновения, которые расположены значительно ближе друг к другу. Эти выбитые атомы можно рассматривать как источники цилиндрических температурных пиков. При этом осколки деления урана, движущиеся в уране, образуют предельный случай цилиндрического температурного пика. В частности, осколок деления с энергией ~ 100 МэВ имеет пробег около 4 мкм. Если бы такой осколок терял свою энергию на данном пути равномерно и если бы все электронное возбуждение превращалось в тепловые колебания решетки, то цилиндрический объем длиной 4 мкм и радиусом ~ 10 нм нагрелся бы до температуры примерно 4000°C .

На рис. 13.3 представлено распределение температуры в α -уране вокруг термического пика в зависимости от времени. Видно, что в течение очень коротких интервалов времени (порядка 10^{-11} с) микрообъемы с поперечным размером до 10 нм нагреваются до нескольких сотен и тысяч градусов. Очевидно, что в этих зонах атомы обладают огромной энергией и не удерживаются в узлах решетки и, следовательно, возможно их перемещение.

Помимо модели термических пиков, Бринкманом была разработана теория *пиков смещения*, в которой траектория движения бомбардирующей частицы (в частности, нейтрона) делится на два участка. На первом высокоэнергетичном участке создаются лишь единичные радиационные дефекты (межузельные атомы и вакансии), относительно мало обменивающиеся энергией с атомами решетки, тогда как на втором этапе такие одиночные дефекты не образуются. Это обусловлено тем, что когда движущаяся частица теряет большую часть своей энергии, длина ее пробега между последовательными атомными столкновениями сильно уменьшается, и создаются условия для быстрой передачи оставшейся кинетической энергии атомам окружающей среды (см. п. 12.7). В этом случае преобладают хаотические движения атомов, вносящие полный беспорядок в упорядоченную структуру вещества. Этот беспорядок нельзя интерпретировать как появление в решетке отдельных дефектов, так как самой решетки уже не существует. При этом о материале в области, окружающей место остановки бомбардирующей

частицы, вследствие существования здесь высокой температуры и давления можно говорить скорее как о находящемся в состоянии жидкости или плотного газа. Это состояние вещества условно можно назвать «атомной плазмой». После охлаждения в данной области вновь образуется кристаллическая решетка, однако, при этом все атомы занимают новые позиции, т.е. происходит их новое размещение. Отсюда и происходит название явления – «пик смещения».

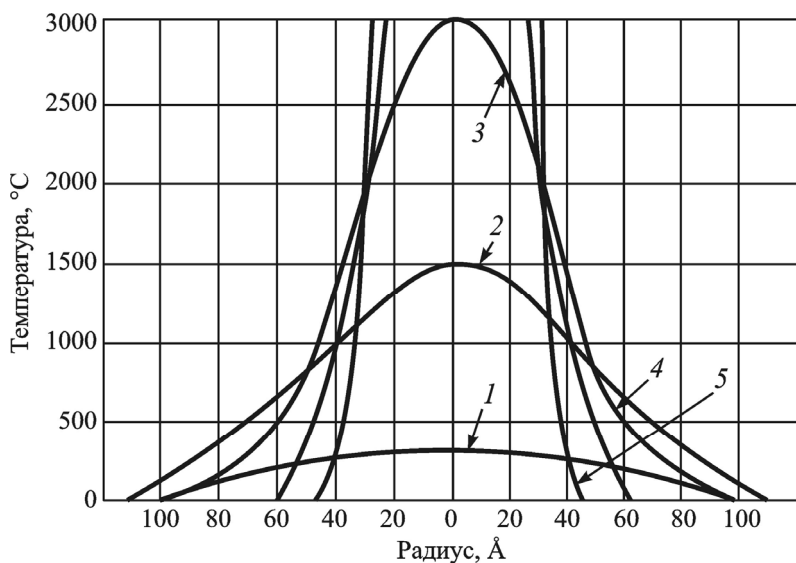


Рис. 13.3. Распределение температуры в α -уране вокруг термического пика во времени и по радиусу:
 1 – $5 \cdot 10^{-10}$ с, 2 – $1 \cdot 10^{-10}$ с, 3 – $5 \cdot 10^{-11}$ с, 4 – $2,5 \cdot 10^{-11}$ с, 5 – $1 \cdot 10^{-11}$ с

Экспериментальные данные достоверно свидетельствуют о том, что после прохождения пика смещения возникновения новых кристаллических ориентаций и измельчения зерен не происходит. Окружающая область пика среда оказывает сильное влияние на ориентацию кристаллизующейся области, которая восстанавливает свою первоначальную кристаллическую структуру почти полностью. Главное отличие пика смещения от теплового пика состоит в том, что в первом случае движения атомов можно считать динами-

ческими, а в тепловом пике – статическими. Поэтому атомные перемещения в первом случае происходят с большими скоростями и на большие расстояния, чем когда их движение обусловлено лишь случайными блужданиями и взаимодействием с ближайшими соседями, что характерно для теплового статического процесса. Собственно выделение тепла, т.е. переход динамических атомных движений в хаотическое, является последующей стадией пика смещения. Однако температура пика смещения оказывается при этом существенно выше, чем температура теплового пика.

Были вычислены размеры и энергия пиков смещения. Считая, что взаимодействие атомов описывается посредством потенциала Бора с экспоненциальной функцией экранирования (см. (12.90)), определили длину свободного пробега атома в среде тех же атомов, как функцию его кинетической энергии. Полагая, что пик смещения возникает тогда, когда рассчитанный пробег атома сопоставим с одним межатомным расстоянием, можно оценить энергию, которая релаксируется в пике смещения. Величина этой энергии определяется атомным номером z элемента (как правило, возрастает с увеличением z) и для металлических материалов изменяется в широком интервале от ~ 180 эВ до 110 кэВ.

В отношении размеров пика смещения исходят из того, что областью собственно плавления и последующей кристаллизации следует считать цилиндрическую область вдоль конечного отрезка пути движения атома диаметром от двух до четырех атомных расстояний. Эта область содержит от 4 до 12 атомов в решетке на каждое межатомное расстояние вдоль пути.

Необходимо отметить, что значительного различия между пиками смещения и тепловыми пиками проводить не следует. Было показано, что в области собственно тепловых пиков, возникающих из-за осколков деления, где энергия передается твердому телу путем непосредственной передачи импульса атомам или путем рекомбинации электронов с ионами, также вероятны высокие (более 1000 °C) температуры, которые могут вызывать эффекты интенсивного атомного перемещения.

13.2. Радиационный рост материалов

13.2.1. Закономерности радиационного роста монокристаллов, изотропного и текстурированного поликристаллического урана

Радиационный рост наблюдается как для делящихся, так и для конструкционных материалов. В настоящее время под радиационным ростом подразумевают изменение размеров кристаллов при облучении без приложения внешней нагрузки, не сопровождающееся заметным изменением объема. Следовательно, применительно к урану и его сплавам радиационный рост превалирует при относительно низком выгорании (флюенсе облучения), когда еще не наблюдается существенного увеличения объема образцов, т.е. *радиационного распухания*.

Способность «расти» под облучением является одним из наиболее своеобразных свойств урана. Впервые рост урана был обнаружен на холоднотянутых проволоках и прокатанных лентах. Как те, так и другие удлиняются в направлении вытяжки или прокатки и в то же время сокращаются в направлении, перпендикулярном к первому. При этом, если в проволоках все направления в поперечном сечении сокращаются одинаково, то в прокатанных фольгах сокращается только толщина фольги, а ее ширина не изменяется. Кристаллы α -урана под облучением увеличиваются в размере по направлению оси [010] и укорачиваются по оси [100]. В направлении оси [001] их размер не изменяется.

Особенностью холоднотянутых и прокатанных образцов урана является наличие в них *текстуры*, т.е. предпочтительной кристаллографической ориентации зерен¹. Было установлено, что радиационный рост урана прекращается при нарушении текстуры, созданной предварительным деформированием. Для этого облучаемые образцы можно нагреть до температуры $T > 660^\circ\text{C}$ с переводом их в β -фазу, что уничтожает исходную текстуру². В таком состоянии рост образца в целом прекращается, хотя рост отдельных зерен

¹ Физическое материаловедение. – Т. 1. П. 1.6.2.

² Физическое материаловедение. – Т. 7. П. 30.1.

происходит. Это проявляется в том, что поверхность облученной фольги становится неровной (шероховатой).

Явление радиационного роста количественно характеризуется коэффициентом радиационного роста G_i – безразмерной величиной, представляющей собой относительное удлинение образца за одно деление атома урана

$$G_i = \frac{1}{l_0} \frac{dl}{dN} \approx \frac{\ln l / l_0}{\beta}, \quad (13.6)$$

где $\beta = \Delta N / N$ – отношение числа атомов (ΔN), испытавших деление, к общему числу (N) атомов, l и l_0 – конечная и исходная длина образца, i – индекс кристаллографического направления. Если принять за единицу распада одну миллионную долю всех атомов, то G_i может быть представлен как деформация, выраженная в миллионных долях на единицу распада (1 г или 1 МВт · сут./кг U). В тех случаях, когда изменения длины образца малы, может применяться следующее приближенное выражение

$$G_i = \% \text{ изменения длины} / \% \text{ выгорания}. \quad (13.7)$$

Вначале, когда был обнаружен рост под облучением урановых изделий, полученных деформированием, полагали, что это своеобразное явление происходит благодаря взаимодействию отдельных зерен поликристаллического металла, так как подобное явление роста наблюдается в текстурированном поликристаллическом уране при многократном циклическом изменении температуры (термоциклировании). Благодаря значительному различию коэффициентов термического расширения урана по разным кристаллографическим направлениям (табл. 13.1) при термоциклировании возникают большие напряжения между зернами, способные вызвать локальную пластическую деформацию и рост образцов. Были созданы теории, которые объясняли явление роста при термоциклировании за счет смены чередующихся в результате охлаждения и нагрева процессов кристаллографического сдвига и двойникования, с одной стороны, и вязкого межзеренного течения (релаксации) по границам – с другой.

Таблица 13.1

Влияние кристаллографической ориентации монокристаллического урана на коэффициенты термического расширения и радиационного роста

Кристалло- графическое направление	Коэффициент термического расширения, $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$		Коэффициент радиационного роста, G_i
	$T = 300 \text{ K}$	$T = 800 \text{ K}$	
[100]	26,0	46,6	– 420 (сжатие)
[010]	0,4	– 17,2	+ 420 (рост)
[001]	18,0	41,6	0

Однако вскоре было показано, что явление радиационного роста свойственно также и монокристаллам α -U, тогда как циклические колебания температуры в свободном (ненагруженном) монокристалле никакого изменения формы не вызывают. Следовательно, первоначальная теория радиационного роста урана оказалась ошибочной.

Коэффициенты радиационного роста G_i для образцов монокристаллического α -U различной ориентации, облученных при нормальной температуре, имеют примерные значения, приведенные в табл. 13.1. Однако рост монокристаллов урана различной степени совершенства также различен: чем выше степень совершенства монокристалла, тем ниже коэффициент радиационного роста (табл. 13.2).

Таблица 13.2

Значения коэффициентов радиационного роста образцов монокристаллического α -U различной степени совершенства

Тип монокристалла	Коэффициенты радиационного роста	
	G_i	Среднее значение G_i
Совершенный монокристалл [010]	260	318
	340	
	260	
	290	
	440	
Несовершенный монокристалл [010]	480	625
	850	

Как видно из данных, приведенных в табл. 13.2, значения G_i сильно изменяются от образца к образцу, поэтому усреднение величин для малого числа кристаллов не вполне оправдано.

В поликристаллическом уране, имеющем хаотичное расположение зерен, т.е. при отсутствии текстуры, поверхность изделий под действием облучения становится шероховатой, жеванной (так называемый «*эффект жеванности*» или апельсиновой корки). До настоящего времени нет единой методики количественной оценки степени жеванности. Наиболее часто используется так называемый «*параметр жеванности*» (W), представляющий собой суммарное относительное отклонение от среднего диаметра цилиндрического образца независимо от знака (при измерениях диаметра образца через 1 см).

Поверхностная жеванность поликристаллического металла является результатом различного роста отдельных зерен под действием облучения и величина поверхностных неровностей (жеванности) образцов урана зависит от размеров зерна и температуры мишени. Металлографический анализ показал, что чем крупнее исходное зерно, тем больше жеванность поверхности.

На рис. 13.4. приведены результаты по изменению параметра жеванности в зависимости от степени выгорания и температуры облучения (значения $W=2$ соответ-

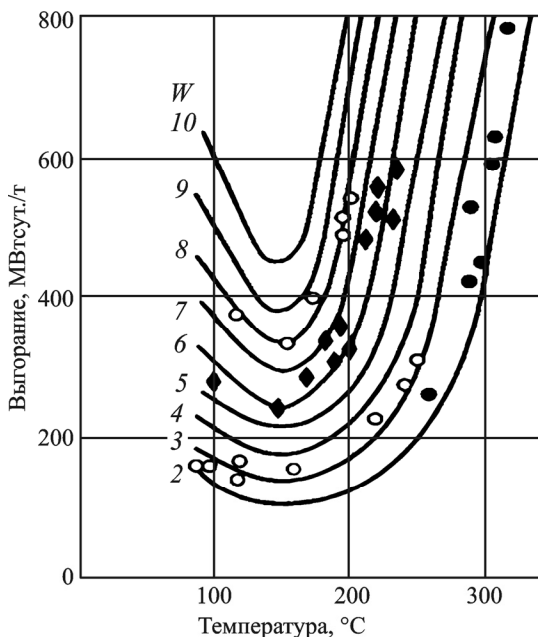


Рис. 13.4. Изменение параметра жеванности при различных температурах облучения и степенях выгорания

ствует относительно гладкой поверхности, а $W = 10$ – грубой поверхности). Как видно на рисунке, наибольшая жеванность появляется при температурах облучения в интервале 150–200 °С, а при температурах выше 350 °С значение параметра жеванности резко уменьшается (для получения одной и той же величины W необходимо значительно большее выгорание).

Борьба с этим нежелательным явлением на поверхности урана осуществляется главным образом путем уменьшения размеров кристаллических зерен и получения мелкокристаллической разноориентированной структуры.

Величина коэффициента G_i для образцов поликристаллического текстурированного урана зависит от нескольких технологических факторов и, в первую очередь, от характера и степени совершенства структуры. Поскольку кристаллы α -урана растут в направлении [010] и сокращаются в направлении [100], рост вдоль продольной оси прутка будет зависеть от того, насколько доля зерен, ориентированных в направлении [010] параллельно этой оси, превышает число зерен, ориентированных в кристаллическом направлении [100]. На рис. 13.5 показано влияние различных технологических обработок на изменение длины образцов под облучением при различных степенях выгорания.

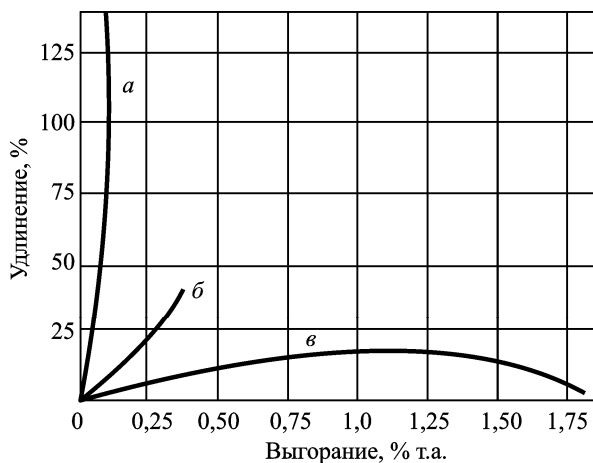


Рис. 13.5. Влияние различных технологических обработок на рост урана под облучением: *a* – прокатка при $T = 300$ °С; *б* – прокатка при $T = 600$ °С; *в* – прокатка при $T = 300$ °С и закалка из β -фазы

В случае обработки образцов урана в области α -фазы при температуре 300 °С прокаткой или волочением кристаллы урана располагаются кристаллографическим направлением [010] в направлении прокатки металла, т.е. уран приобретает определенную текстуру. По мере повышения температуры прокатки выше температуры начала рекристаллизации ($T_p \sim 400$ °С) в текстуре появляется компонента [110], а при более высоких температурах и компонента [100]. В то же время компонента [010] исходной текстуры постепенно ослабевает. Изменение соотношения компонент текстуры в уране, деформированном при различных температурах α -фазы, приводит к изменению скорости радиационного роста под действием облучения и даже к изменению его направления в зависимости от температуры прокатки. Например, при отношении компонент текстуры [010] к [110], равном примерно 0,25, длина образца под облучением остается неизменной.

На рис. 13.6 приведена зависимость коэффициента радиационного роста урана от температуры облучения.

Как видно на рисунке, при возрастании температуры облучения от комнатной до 300 °С радиационный рост урана несколько увеличивается, хотя причины этого еще недостаточно изучены. Гораздо более точно установлен факт значительно ускорения роста, происходящего при уменьшении температуры ниже комнатной. Эксперименты показали,

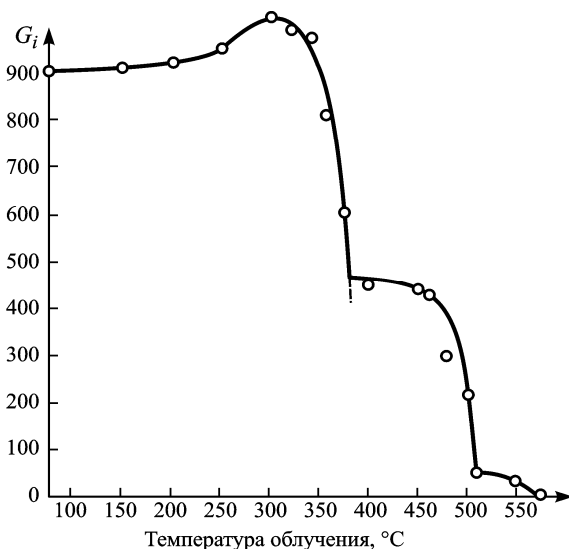


Рис. 13.6. Влияние температуры облучения на коэффициент радиационного роста урана

что коэффициент радиационного роста, измеренный при температуре равной $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ на текстурированных поликристаллических образцах как со структурой рекристаллизованного, так и со структурой холоднодеформированного урана, оказался очень высоким – 6800 и 23300 соответственно. В области температур $450\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ радиационный рост резко ослабевает как у монокристаллов, так и у поликристаллов (см. рис. 13.6).

Как известно, из экономических соображений желательно, чтобы выгорание ядерного топлива в сердечниках тепловыделяющих элементов (ТВЭлов) достигало оптимальной величины перед их выгрузкой и происходило бы при возможно более высоких температурах. Степень выгорания или срок жизни топлива в реакторе обычно ограничивается одним из следующих факторов:

- падением реактивности ниже допустимого уровня из-за изменения в изотопном составе (выгорании делящегося изотопа);
- сильным повреждением топлива из-за радиационного воздействия и накопления продуктов деления.

Естественно, что одной из причин снижения работоспособности ТВЭлов в реакторе может являться радиационный рост ядерного топлива. Применительно к эксплуатации атомных реакторов отклонение от первоначальных размеров тепловыделяющих элементов может быть столь значительным, что приведет к нарушению подачи охладителя в канал.

13.2.2. Представления о причинах радиационного роста

Для объяснения явления роста образцов α -урана под действием облучения выдвигалось несколько моделей, которые основаны в большей степени на анизотропии его структуры и, как следствие, анизотропии свойств.

Как известно¹, уран имеет три аллотропические модификации (α -, β - и γ -фазы): α -фаза (устойчива до $T = 662\text{ }^{\circ}\text{C}$), β -фаза (устойчива в интервале температур от 662 до $769\text{ }^{\circ}\text{C}$) и γ -фаза (устойчива при температурах от 769 до $1130\text{ }^{\circ}\text{C}$ – температуры плавления урана). α -U имеет орторомбический тип кристаллической решетки (4 атома на ячейку) и параметры – $a = 0,2852\text{ нм}$, $b = 0,5865\text{ нм}$,

¹ Физическое материаловедение. – Т. 7. П. 30.1.

$c = 0,4955$ нм; β -фаза имеет тетрагональную решетку (30 атомов на ячейку) с параметрами – $a = 1,0529$ нм и $c = 0,5656$ нм. γ -фаза имеет объемноцентрированный кубический тип решетки (2 атома на ячейку) с параметром $a = 0,3524$ нм.

Структура α -U (рис. 13.7) может быть представлена в виде «гофрированных» атомных слоев, параллельных плоскости (010). Расстояние между атомами внутри слоя меньше, чем расстояние между разными слоями. Поскольку прочность связей увеличивается с уменьшением расстояния между атомами, то прочность связей атомов в гофрированных плоскостях больше, чем между плоскостями. Поэтому α -уран обладает сильной анизотропией свойств. В частности, коэффициент температурного расширения при температуре 800 К в направлении [010] равен $-17,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а вдоль направления [100] – $+46,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (см. табл. 13.1).

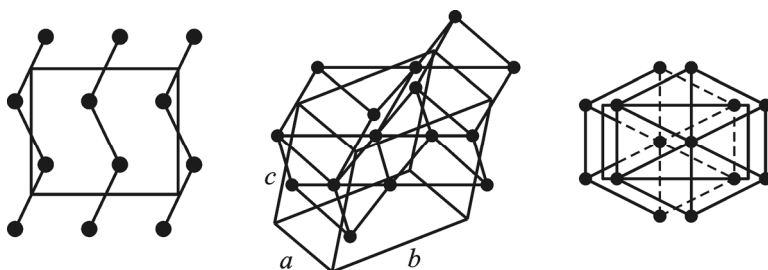


Рис. 13.7. Структура кристаллической решетки α -урана

В процессе изучения радиационного роста образцов α -урана под действием облучения предложено несколько теоретических моделей, описывающих данное явление: термомеханическая теория (теория Пью); диффузионная теория Сигля и Опинского; теория Гонзера, основанная на коррелированных процессах движения атомов; теория Коттрелла, учитывающая анизотропию коэффициента термического расширения α -урана; теория Бакли, объясняющая радиационный рост сегрегацией межузельных атомов.

Термомеханическая теория (теория Пью) основана на рассмотрении механизма деформации кристаллографической решетки урана вблизи сильно нагретой области термического пика. Согласно этой теории решетка в зоне термического пика испытывает сжимающие напряжения, так как она окружена холодным металлом, не

допускающим ее расширения, а в объеме металла, окружающем пик, создаются растягивающие напряжения. Возникающие сжимающие напряжения вызывают двойникование по направлению $[010]$, что дает удлинение в сжатых объемах. Возникающие в зоне, окружающей термический пик, растягивающие напряжения при превышении сопротивления сдвигу вызывают пластическую деформацию, которая сначала должна возникать в наименее прочном направлении. Таким направлением для урана является кристаллографическое направление $[010]$, так как деформирование в этом направлении может происходить путем одновременного двойного скольжения по плоскостям (110) и $(1\bar{1}0)$ в направлениях $[\bar{1}10]$ и $[110]$ соответственно. В результате этого в направлении $[010]$ происходит необратимое удлинение.

Оцениваемая результирующая деформация согласуется с экспериментальными результатами в том смысле, что кроме растяжения вдоль направления $[010]$ происходит также сжатие по направлению $[100]$ при сохранении размеров вдоль направления $[001]$. Эта модель позволяет получить на основе ряда допущений количественно подходящую величину коэффициента радиационного роста. Резкое снижение скорости роста при повышении температуры до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ также хорошо объясняется этой теорией в связи с уменьшением уровня внутренних напряжений и возрастанием изотропии решетки с повышением температуры.

Главные возражения, которое выдвигают против данной теории, заключаются в том, что время существования термического пика слишком мало ($\sim 10^{-11} - 10^{-13}$ с), чтобы можно было ожидать развития пластической деформации и, кроме того, малые размеры области термического пика ($V \sim 10^{-18}$ см³) делают маловероятным существование в ней дислокаций и их источников, необходимых для развития пластической деформации путем скольжения.

В *диффузионной теории (теории Сигля и Отинского)* основное отличие заключается в том, что радиационный рост α -урана объясняют анизотропией скорости перемещения (коэффициентов диффузии) точечных дефектов (смещенных атомов и вакансий) в решетке урана при облучении с учетом того, что диффузия представляет собою термически активируемый процесс. При этом роль облучения сводится только к созданию большого количества радиационных дефектов.

Согласно основному положению этой теории смещенные атомы перемещаются в направлении оси $[010]$, т.е. перпендикулярно к «гофрированным» слоям, а вакансии – по направлению $[100]$. Энергия связи между гофрированными слоями в решетке урана невелика и, следовательно, здесь имеются места или поры для энергетически выгодного *размещения смещенных атомов*. Движущиеся вдоль оси $[010]$ смещенные атомы размещаются (локализуются) в этих порах между гофрированными слоями атомов и образуют новые атомные слои, что и объясняет рост урана вдоль данной оси.

Вакансии диффундируют между гофрированными слоями в направлениях $[100]$ и $[001]$. Выходя на границы зерен и субзерен, дислокации, поверхности пор и микротрещин, на поверхность образца, вакансии приводят к сокращению решетки в направлении своей диффузии. Поэтому следовало бы ожидать, что по направлениям $[100]$ и $[001]$ будет наблюдаться сжатие кристалла. Однако в решетке α -урана затруднено образование дислокаций с вектором Бюргерса вдоль оси $[001]$ (*c*-дислокаций). Следовательно, преобладание *a*-дислокаций приводит к дополнительному поглощению этими дислокациями вакансий, что и вызывает сокращение кристалла вдоль оси $[100]$ при неизменности его размера по направлению $[001]$ (оси *c*).

Расчеты показывают, что для количественного объяснения величины радиационного роста вдоль оси $[010]$ достаточно примерно 1 % образующихся смещенных атомов, размещенных в «новых» гофрированных слоях. Смещенные атомы в количестве 98 % рекомбинируют при встрече их с вакансиями, а 1 % остающихся смещенных атомов поглощаются дислокациями.

Уменьшение величины радиационного роста при увеличении температуры также хорошо объясняется *диффузионной теорией* в связи с происходящим повышением скорости рекомбинации смещенных атомов и вакансий при возрастании температуры. Вследствие этого уменьшается возможность образования новых гофрированных слоев и выхода вакансий на границы зерен и дефекты. Данная теория требует уменьшения скорости радиационного роста с понижением температуры ниже комнатной вследствие уменьшения при этом коэффициентов диффузии. Однако это противоречит экспериментальным данным по значительному увеличению скорости роста при понижении температур ниже комнатных.

Были выдвинуты представления (*теория Гонзера*), также основанные на направленном движении смещенных атомов с выходом их на границы зерен и поверхность кристалла, но не в результате термически активируемой диффузии, а благодаря *коррелированным процессам движения*, вызываемым атомными столкновениями.

Вследствие упорядоченного расположения атомов в кристаллической решетке и образования атомных рядов процессы столкновения атомов, выбитых из узлов, например, под действием нейтронов или осколков деления происходят коррелятивно в определенной зависимости от энергии, передаваемой в столкновениях, и направления импульса относительно кристаллической решетки.

На рис. 13.8 приведена плоскость $a - b$ α -урана с изображением столкновения, вызывающего в одном случае *фокусон*, а в другом – *динамический краудион*. Как видно на рисунке, при каждом новом столкновении угол к линии атомного ряда становится меньше, и наступает фокусировка (см. п. 12.7.1).

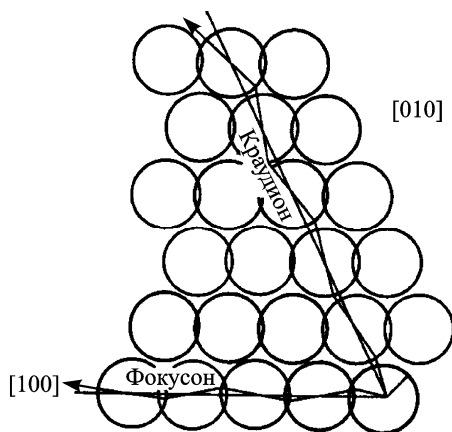


Рис. 13.8. Схема радиационного роста урана вследствие коррелированных процессов

Согласно модели Гонзера и проведенным расчетам, вдоль наиболее плотноупакованного направления $[100]$ решетки α -урана в основном должны распространяться фокусоны, а по направлению $[010]$ в результате столкновений возникает динамический краудион. При этом в процессе развития динамического краудиона замещающие столкновения атомов цепочки, в конце концов, приводят к тому, что краудионный процесс задерживается на границах субзерен или соседних зерен.

В этом случае скопившиеся на границе атомы образуют новый гофрированный слой в направлении $[010]$, что и приводит к радиационному росту урана в этом направлении.

В направлении $[100]$ распространения фокусонов в случаях, когда последнему атому рассматриваемой цепочки передается энергия достаточная, чтобы выбить его из узла решетки, смещенный атом попадает либо на границу соседнего зерна или субзерна, либо на дислокацию и т.п. Фактически атом встраивается в зону того или иного дефекта и покидает рассматриваемую цепочку атомов. В результате этого в ряду атомов становится одним атомом меньше, т.е. происходит сокращение длины.

В направлении $[001]$ вообще отсутствуют плотноупакованные цепочки атомов. При таких условиях частицы большой энергии не могут передать свою энергию путем динамических коррелятивных процессов типа фокусона или краудиона, в силу чего радиационные изменения размеров в этом направлении отсутствуют.

Расчет абсолютной величины радиационного роста по этой теории позволяет получить значение коэффициента радиационного роста порядка нескольких сотен, что соответствует экспериментальным данным. Однако эта теория неприменима к металлам с гексагональной плотноупакованной решеткой (например, к цирконию), у которых в направлении наиболее плотной упаковки наблюдается не сжатие, а расширение.

Существует *теория Коттрелла*, основанная на анизотропии коэффициента термического расширения α -урана. В этой теории рассматривается взаимодействие нагретого объема термического пика с окружающим ненагретым металлом. Вследствие того, что физический объем пика не может увеличиться, так как этому препятствует окружающая его холодная часть мишени, из-за анизотропии коэффициента линейного расширения часть атомов в зоне создаваемого термического пика из плоскостей (100) и (001) переместится в плоскость (010) . Следовательно, вдоль направления $[010]$ появится новый слой атомов. При охлаждении процесс должен пройти в обратном направлении, и радиационного роста не будет. Но если термические пики возникли на линии или вблизи краевой дислокации, то обратного процесса не будет, так как краевая дислокация позволяет закрепить произвольное число атомов.

На рис. 13.9 эта теория иллюстрируется в схематической форме: 1 – исходный объем будущего термического пика; 2 – форма этого объема при возникновении пика; 3 – в неизменном объеме атомы перестроились так, что вдоль оси b появился лишний атомный

слой, а вдоль осей a и c исчезло по атомному слою; 4 – удлинение по оси b и сжатие по осям a и c после охлаждения пика при условии закрепления атомов на краевой дислокации.

Данная теория позволяет объяснить главные явления радиационного роста урана. Отсутствие роста вдоль оси $[001]$ объясняется трудностью возникновения в α -уране c -дислокаций. Уменьшение степени роста при нагреве до температуры 450–500 °С можно объяснить резким возрастанием скорости диффузии.

Наиболее поздней по времени является *теория роста, разработанная Бакли*, в которой радиационный рост рассматривается как результат постоянной конденсации (сегрегации) дефектов (межузельных атомов) внутри кристаллической решетки с образованием дополнительных атомных слоев в одних направлениях и слоев сконденсированных вакансий в других.

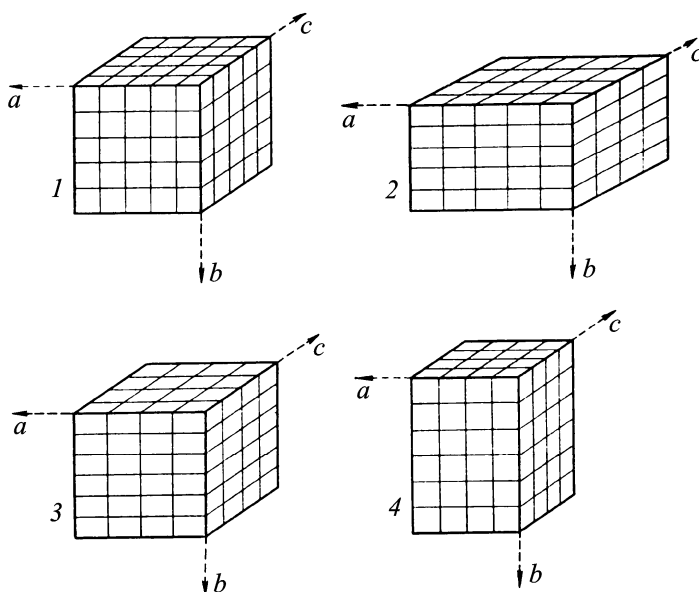


Рис. 13.9. Схема формоизменения урана в области термического пика под облучением

Большинство экспериментальных фактов удовлетворительно объясняется данной теорией. Особенно надежные подтверждения

она получает из результатов электронной микроскопии, с помощью которой экспериментально установлено образование дислокаций и дислокационных петель при облучении и наличие их преимущественной ориентации в зависимости от типа петель (вакансионных или межузельных атомов). Поэтому эта теория в настоящее время пользуется наибольшим признанием.

В основе теории используется представление о сегрегации точечных дефектов, создаваемых облучением. В термическом пике вследствие анизотропии коэффициента термического расширения α -урана создаются большие напряжения. В направлениях наименьшего термического расширения, каким в кристалле α -урана является направление $[010]$, возникают растягивающие напряжения, перпендикулярно им возникают сжимающие напряжения. При этом в области термического пика должна создаваться такая ориентировка кольцевых дислокаций, которая способствует ослаблению напряженного состояния. Поэтому конденсация атомов произойдет по тем атомным плоскостям, вдоль нормалей к которым создаются растягивающие напряжения и увеличиваются размеры, т.е. в направлении $[010]$. Наоборот, в направлениях $[100]$, перпендикулярных к нему, где имеет место сжатие, будет происходить конденсация вакансий.

Если возникающие термические напряжения достаточны, чтобы определить, по каким плоскостям будут конденсироваться промежуточные атомы, а по каким – вакансии, то величина радиационного роста должна зависеть только от количества точечных дефектов, создаваемых на одно деление и от эффективности процесса конденсации. Этим объясняется наблюдаемая зависимость степени радиационного роста от массы атома элемента. В частности, в легких элементах большая часть энергии движущихся частиц тратится на ионизацию, и атомных дефектов образуется существенно меньше ($\nu(E) \approx E_b/2E_d$, где E_b [кэВ] $\approx A$ [а.е.м.]). Кроме того, и размеры самих пиков смещения в легких металлах должны быть меньше, так как для того, чтобы начались упругие смещения, приводящие к массовому образованию дефектов, требуется значительное снижение энергии частицы.

В настоящее время теория Бакли получила наибольшее признание, поскольку отвечает практически на все вопросы, вытекающие из экспериментальных исследований. Однако следует признать, что

другие различные механизмы, описанные выше, также могут играть значительную роль в радиационном росте облучаемых материалов.

13.2.3. Радиационный рост конструкционных материалов

Экспериментальные исследования показали, что анизотропные конструкционные материалы, такие, как, например, цирконий и его сплавы, графит и другие, при определенных условиях облучения также испытывают радиационный рост. Среди конструкционных материалов радиационный рост впервые был обнаружен в облученном цирконии, имеющем ГПУ решетку. Позднее появились экспериментальные доказательства того, что при определенных условиях явление радиационного роста может проявляться в металлах и сплавах с ГЦК и ОЦК решетками. Эти результаты опровергают первоначальное мнение о том, что «расти» под облучением могут только кристаллы с анизотропной решеткой. Таким образом, основные физические механизмы, лежащие в основе явления радиационного роста, должны являться следствием более общих процессов, происходящих в материалах под облучением.

Для конструкционных материалов коэффициент радиационного роста выражается как относительное изменение размера образца на каждое столкновение быстрой частицы (нейтрона) с атомом решетки. Если обозначить через ϵ_j ($j = 1, 2, 3$) деформацию вдоль главных кристаллографических направлений кристалла, возникающую в результате облучения потоком быстрых нейтронов, то коэффициент G_i определяется как

$$G_i = \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{1}{\sigma \phi} \left[(\dot{\epsilon}_1 - \dot{\epsilon}_2)^2 + (\dot{\epsilon}_1 - \dot{\epsilon}_3)^2 + (\dot{\epsilon}_2 - \dot{\epsilon}_3)^2 \right]^{1/2}, \quad (13.8)$$

где σ – сечение столкновения нейтронов с атомами решетки, ϕ – плотность потока нейтронов $\dot{\epsilon}_j = \frac{d\epsilon_j}{dt}$ – скорость деформации вдоль j кристаллографического направления.

На рис. 13.10 представлены экспериментальные данные по радиационному росту образцов монокристаллов циркония, облученных при температуре 353 К. Как видно на рисунке, облученные

монокристаллические образцы увеличивали свои размеры вдоль оси a и уменьшали их вдоль оси c . При этом в обоих случаях сначала происходило достаточно быстрое изменение размеров (переходная стадия), а при более высоких флюенсах облучения наблюдалось насыщение эффекта. Подобные зависимости выявлены и при более высоких температурах облучения ($T = 533$ К).

При послерадиационном отжиге облученных образцов наблюдается частичный возврат деформации радиационного роста: при температурах отжига выше 620 К происходит уменьшение длины образцов, увеличенной в процессе облучения. При этом, например, для облученных образцов рекристаллизованного сплава циркалой возврат может достигать 100 %.

Радиационный рост циркония проявляется различно в моно- и поликристаллическом материалах, а для поликристаллических образцов – в отожженном и деформированном состояниях. Предварительная холодная деформация циркониевых сплавов увеличивает скорость радиационного роста образцов на установившейся стадии (рис. 13.11).

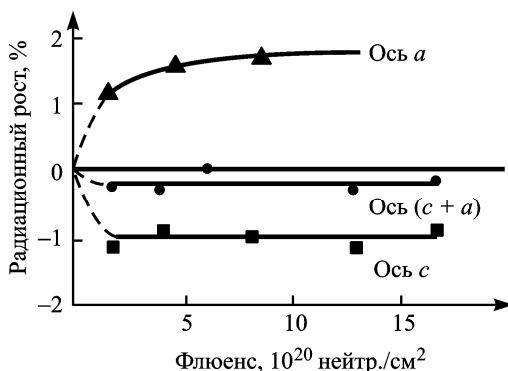


Рис. 13.10. Зависимость степени радиационного роста монокристаллов циркония от флюенса нейтронов

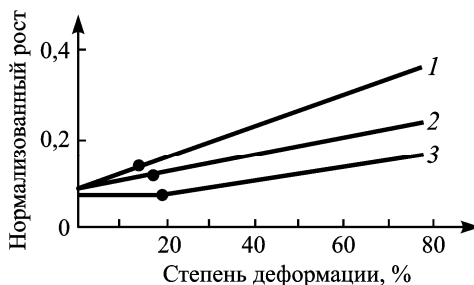


Рис. 13.11. Радиационный рост сплава циркалой-4, облученного при $T = 530$ К, в зависимости от степени предварительной холодной деформации:
 $1 - \Phi = 3 \cdot 10^{21}$ нейтр./см²,
 $2 - \Phi = 2 \cdot 10^{21}$ нейтр./см²,
 $3 - \Phi = 1,4 \cdot 10^{21}$ нейтр./см²

На основании анализа результатов большого числа экспериментальных исследований, в которых контролировались условия облучения и параметры микроструктуры образцов, был сделан вывод, что радиационный рост циркониевых сплавов может рассматриваться как сумма двух составляющих: переходной компоненты, связанной с образующимися радиационными повреждениями, и установившейся компоненты, обусловленной величиной предварительной холодной деформации, причем обе компоненты зависят главным образом от кристаллографической текстуры образцов. Деформационная составляющая зависит также от формы исходных зерен и от анизотропии в распределении векторов Бюргерса дислокаций.

Экспериментальные данные по влиянию легирования на радиационный рост циркония при реакторном облучении немногочисленны. Исследования сложнолегированных сплавов циркония позволяют заключить, что наблюдается тенденция к видоизменению дозовой и температурной зависимостей радиационного роста. Однако, даже в тех случаях, когда легирование оказывает заметное влияние на величину радиационного роста, это не приводит к полному исчезновению самого эффекта роста, если только в результате легирования не происходит изменения кристаллографической структуры материала¹.

При оценке изменения размеров образцов коррозионно-стойких сталей в условиях реакторного облучения обычно ограничиваются учетом двух физических явлений: вакансионного распухания и радиационной ползучести. Распухание предполагается изотропным и соответствующая компонента деформации для каждого из трех взаимно перпендикулярных направлений равна $\frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V}$, где $\frac{\Delta V}{V}$ – величина распухания (см. п. 13.3). Компоненты деформации вследствие радиационной ползучести определяются величиной и направлением приложенного напряжения.

Основываясь на результатах обработки экспериментальных данных по измерению размеров облученных оболочек твэлов из стали SS316 в двух направлениях одновременно с измерениями

¹ Физическое материаловедение. – Т. 6. П. 24.1.1.

плотности образцов, была обнаружена дополнительная компонента деформации, которую можно приписать к их радиационному росту.

Радиационный рост наблюдался как на холоднодеформированных (рис.13.12,*а*), так и на отожженных (рис.13.12,*б*) образцах стали. При этом относительная скорость радиационного роста образцов деформированной стали составляла $10^{-3}/10^{22}$ нейтр./см² ($E > 0,1$ МэВ) и зависела от температуры облучения. Следует заметить, что для образцов отожженной стали радиационный рост выражен слабее и характеризуется более сложной зависимостью от флюенса нейтронов.

Удлинение оболочек твэлов в осевом направлении связано с преимущественной ориентацией полюсов кристаллографических плоскостей {111} вдоль этого направления. Сохранение радиационного роста при высоких флюенсах (до 10^{23} нейтр./см²) указывает на то, что механизм этого явления связан не только с особенностями дислокационной структуры, присущей материалу перед облучением, но и с процессами формирования субструктуры непосредственно при облучении.

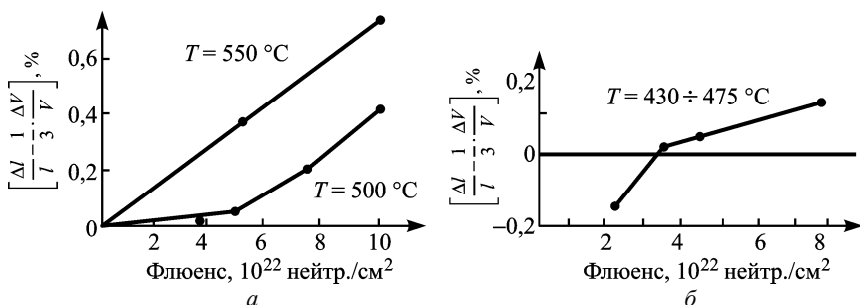


Рис. 13.12. Зависимость степени радиационного роста образцов холоднодеформированной на 20 % (*а*) и отожженной (*б*) стали SS316 от флюенса облучения

В настоящее время можно считать установленным, что анизотропные кристаллы различных материалов (Zr, Ti, Be, Cd, Zn и др.) подвергаются радиационному росту и растут в направлении наименьшего коэффициента термического расширения. Изотропные металлы в условиях облучения растут только при температурах в интервале $(1/4 - 1/3)T_{пл}$ в случае, если они подвергались пред-

варительной холодной деформации, причем изменения размеров наиболее значительны в направлении, совпадающем с направлением предшествующей холодной деформации.

Касаясь физической интерпретации экспериментальных данных по радиационному росту конструкционных материалов необходимо заметить, что наличие текстуры является обязательным условием проявления данного эффекта. При этом под текстурой здесь понимается макроанизотропия материала в целом, которая связывается не только с анизотропией кристаллической структуры или с преимущественной ориентацией кристаллов (зерен) в поликристаллическом материале, но и с другими факторами. В частности, с преимущественной ориентацией вектора Бюргерса элементов дислокационной структуры, формирующейся в результате направленной пластической деформации или образования субструктуры в процессе облучения, когда радиационно-индуцируемые дислокационные петли могут обладать вектором Бюргерса преимущественной ориентировки. Отсюда становится понятным, почему радиационный рост металлов с изотропной решеткой (ГЦК и ОЦК структуры) при относительно небольших флюенсах облучения проявляется только на образцах, подвергнутых предварительной пластической деформации, которая вызывает появление анизотропии, связанной с преимущественной ориентацией вектора Бюргерса дислокаций, образовавшихся при деформации. При достаточно больших флюенсах радиационный рост изотропных материалов возможен и в отожженном состоянии, поскольку в этом случае могут образовываться радиационно-стимулированные дислокационные петли с преимущественной ориентацией вектора Бюргерса.

Известно, что когда концентрация точечных дефектов, возникающих при облучении, значительно превышает равновесную, могут образовываться различные комплексы. Процесс образования скоплений (комплексов) может быть результатом случайной встречи одинаковых дефектов при их миграции в кристалле. Кроме того, при облучении тяжелыми частицами (ионами) и нейтронами, когда образуются высокоэнергетические атомы отдачи, скопления могут возникать в каскадах смещений (см. п. 12.7.4). Наибольший интерес в данном случае представляет образование скоплений в виде дислокационных петель.

На рис. 13.13 приведена зависимость изменения плотности дислокационных петель от флюенса нейтронов ($E > 1$ МэВ) для сплава циркалой-2, облученного при температуре 300 °С. Как видно на рисунке, величина плотности дислокационных петель имеет тенденцию к насыщению при флюенсе около $5 \cdot 10^{20}$ нейтр./см². После того как достигается насыщение, в цирконии и его сплавах будет формироваться своеобразная субструктура, что связано с взаимодействием дислокационных петель как друг с другом, так и с элементами исходной дислокационной структуры.

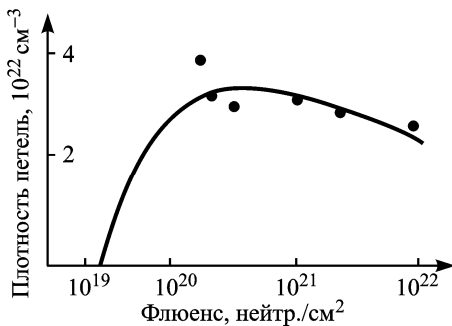


Рис. 13.13. Характер зависимости плотности дислокационных петель в сплаве циркалой-2 от флюенса нейтронов

Образование дислокационных петель эквивалентно внедрению или удалению части плотноупакованного слоя в кристалле. Следовательно, дислокационная петля межузельного типа обуславливает рост, а вакансионная – сжатие кристалла в направлении своего вектора Бюргерса. Для кристаллов с изотропной решеткой эффект радиационного роста за счет такого процесса должен отсутствовать из-за симметричного распределения петель обоих типов по кристаллографическим плоскостям.

В случае анизотропных кристаллов распределение петель должно быть несимметричным, в результате чего межузельные петли вызовут удлинение в одних направлениях, а вакансионные – сжатие в других.

Для объяснения кристаллографической зависимости радиационного роста образцов циркония и других металлов с ГПУ-решеткой необходимо предположить, что межузельные петли образуются в призматических плоскостях, а вакансионные – в базисных. Однако электронно-микроскопические исследования, проведенные на облученных образцах циркония и его сплавов, показывают, что в большинстве случаев как вакансионные, так и межузельные дислокационные петли обладают вектором Бюргерса $a/3\langle 1120 \rangle$, а вакан-

сионные петли с вектором Бюргерса, имеющим компоненту вдоль направления $\langle 0001 \rangle$, образуются крайне редко. Необходимо подчеркнуть, что эти выводы основаны на исследованиях «видимых» петель, т.е. петель достаточно крупных, чтобы можно было идентифицировать их природу и определить вектор Бюргерса. Известно, что из-за более высокой подвижности межузельных атомов по сравнению с вакансиями сначала образуются межузельные петли, а затем уже вакансионные. Поэтому для исследованного в настоящее время интервала флюенсов облучения отсутствие вакансионных петель требуемой ориентации в цирконии связано с их более поздним зарождением и, следовательно, меньшими размерами.

Есть достаточно веские основания считать, что при облучении тяжелыми частицами зарождение дислокационных петель и ориентация их вектора Бюргерса происходит непосредственно в каскадах смещений. Структуру каскада, образованного тяжелой частицей, можно представить в виде обедненной центральной зоны, окруженной облаком смещенных атомов (см. п. 12.7.4). Вследствие процессов каналирования и фокусировки (см. п. 12.6.8 и 12.7.1) пространственное распределение межузельных атомов может быть анизотропным. Эти процессы способствуют эффективному разделению вакансий и смещенных атомов, препятствуя их аннигиляции. Локальные концентрации точечных дефектов, избежавших рекомбинации, достаточны для образования скоплений в виде петель в каскаде из-за перегрева за время его существования. В кристаллах с анизотропной кристаллической структурой асимметрия в распределении векторов Бюргерса петель вакансионного и межузельного типов может быть следствием анизотропии мощных локальных напряжений, обусловленных анизотропией коэффициента термического расширения и анизотропным выбросом смещенных атомов из центральной зоны каскада смещения. Существует предположение, что вакансионные петли с $\langle c \rangle$ -компонентным вектором Бюргерса образуются не во всех каскадах, а лишь в тех, в которых возникают мощные внутренние напряжения, т.е. соответствующих большой величине начального энерговыделения.

Таким образом, отмеченное выше определенное несоответствие экспериментальным данным простой модели радиационного роста Бакли есть следствие ограниченности области применимости данной модели высокими флюенсами облучения.

13.3. Распухание материалов

Радиационное распухание (или *swelling*), как и радиационный рост, наблюдается как для делящихся (топливных), так и конструкционных материалов. При этом в отличие от радиационного роста основным результатом проявления радиационного распухания материалов, помимо изменения размеров облученных образцов, является значительное изменение их объема.

Величина радиационного распухания S определяется как

$$S = \Delta V/V, \quad (13.9)$$

где V – объем исходного образца, ΔV – изменение этого объема в результате облучения.

Радиационное распухание делящихся материалов можно характеризовать также *параметром распухания* S_p :

$$S_p = \frac{\Delta V/V}{\Delta N/N}, \quad (13.10)$$

где $\Delta V/V$ – относительное увеличение объема (величина распухания), $\Delta N/N$ – степень выгорания топлива.

13.3.1. Радиационное распухание топливных материалов

При облучении образцов урана и его сплавов (соединений) при низких температурах относительно небольшим флюенсом нейтронов изменение их объема незначительно, а изменение формы образцов связано главным образом с описанным выше (см. п. 13.2) явлением радиационного роста. Если же степень выгорания увеличивается и достигает нескольких тысячных от всего числа атомов урана и, если облучение ведется при температурах верхней области существования α -урана ($T = 400\text{--}600^\circ\text{C}$), то происходит явление радиационного распухания, вызывающее как изменение геометрии образцов, так и уменьшение их плотности (рис. 13.14).

Радиационное распухание, приводящее к увеличению объема топлива, является результатом накопления осколков деления. При делении ядра урана взамен одного атома возникает два атома (см. п. 13.1) с большим суммарным объемом, причем образуются твердые (ТПД) и газообразные продукты деления (ГПД). Общая доля

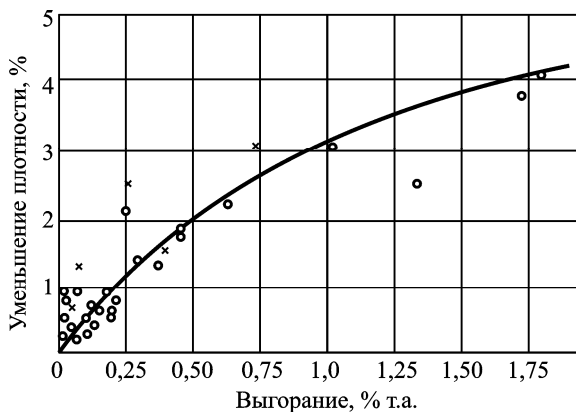


Рис. 13.14. Влияние степени выгорания на изменение плотности урана

последних составляет около 30 %, и они состоят в основном из газовых атомов ксенона и криптона. Учитывая это, распухание топлива, вызванное распадом атомов делящегося материала на атомы продуктов деления, рассматривается как сумма двух составляющих, одна из которых обусловлена образованием атомов газов (*газовое распухание*), а вторая – атомов твердых продуктов деления (*твердое распухание*).

В реальной ситуации увеличение объема из-за газообразных продуктов деления много больше, чем из-за ТПД

$$\left(\left(\frac{\Delta V}{V} \right)_{\text{ГПД}} \gg \left(\frac{\Delta V}{V} \right)_{\text{ТПД}} \right).$$

Основные закономерности газового распухания. Явление радиационного распухания в настоящее время служит главным препятствием, ограничивающим использование металлического α-урана в качестве топлива в атомном реакторе, где требуется высокая степень выгорания и работа в условиях повышенных температур.

Проведенные микроскопические исследования показывают, что внутри облученных образцов урана (выгорание 0,3–0,4 %) имеется большое количество мелких пузырьков диаметром ~0,1 мкм, распределенных довольно равномерно по объему при среднем расстоянии друг от друга $l_{ij} \sim 0,5$ мкм. Относительный объем этих пузырьков составляет ~1 % от всего объема металла. При дальнейшем

увеличении выгорания распухание возрастает, и в то же время соотношение между увеличением объема и степенью выгорания становится менее регулярным и не подчиняется простой закономерности. Было установлено, что увеличение объема из-за образования газообразных продуктов деления определяется соотношением $\Delta V_{\text{ГПД}} \sim \beta^{3/2}$, где β – доля разделившихся атомов урана, в то время, как увеличение объема из-за твердых продуктов деления $\Delta V_{\text{ТПД}} = 2,4 \beta$.

Температурные зависимости газового распухания урана, легированного алюминием и железом, при различных степенях выгорания представлены на рис. 13.15. Как видно из приведенных зависимостей, существует довольно узкий интервал температур облучения, в котором распухание α -урана происходит особенно интенсивно. Эта область находится при температурах несколько ниже 500 °С (460–470 °С).

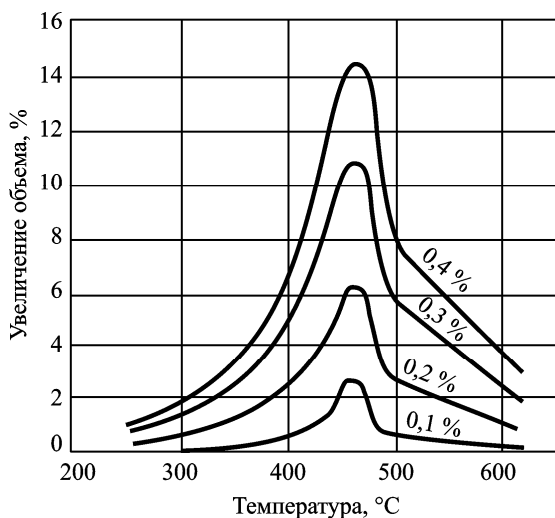


Рис. 13.15. Температурные зависимости газового распухания низколегированного сплава урана при различных степенях выгорания

Кривая изменения распухания от степени выгорания, построенная по результатам исследования распухания сплава урана с алюминием и железом, приведенным на рис. 13.15, при экстраполяции ее к малым выгораниям не приходит к нулю, а пересекает

ось ординат на значении $S \approx 1,1$ %. Это обусловлено тем, что под действием облучения часть легирующих элементов, находящихся в виде интерметаллидных соединений с ураном, переходит в твердый раствор и увеличивает объем образца.

Экспериментально установлено, что при большом выгорании может происходить внезапное ускорение набухания с увеличением объема на несколько десятков и даже более 100 %. Например, при температурах облучения 625 и 584 °С и выгораниях 0,35 и 0,48 % т.а. увеличение объема образцов составляло 146 и 157 % соответственно. Такое катастрофическое набухание, получившее название «*разрушающего свеллинга*», сопровождается образованием больших газовых полостей (карманов) или пузырей диаметром до 2 мм. Одновременно в местах, где набухание меньше, наблюдается значительное межзеренное растрескивание.

Механизм зарождения и роста газовых пузырьков. Зарождение и рост газовых пузырьков в облученном уране теоретически рассматривали многие авторы. Атомы инертных газов ксенона и криптона, образующиеся в результате деления атома урана, практически нерастворимы в α -уране и не взаимодействуют ни с атомами урана, ни с атомами продуктов деления. Обладая достаточно высокой подвижностью в кристаллической решетке урана (коэффициент диффузии этих атомов при температуре около 600 °С достигает величины 10^{-13} см²/с), газовые атомы могут относительно легко передвигаться и накапливаться в существующих несовершенствах кристаллического строения. Такими несовершенствами могут являться вакансии, микропоры, отдельные дислокации, границы двойников, зерен и субзерен, границы интерметаллидов, карбидов, нитридов и т.п. Следовало бы ожидать, что зарождение устойчивых пузырьков должно происходить на внутренних границах раздела и дефектах структуры (гетерогенное зарождение). Однако было показано, что несовершенства структуры, имеющиеся в уране, не сильно влияют на распределение пузырьков, содержащих газообразные продукты деления. Большинство экспериментов свидетельствует о том, что образующиеся газовые пузырьки зарождаются гомогенно.

Это обусловлено тем, что с увеличением концентрации образующихся атомов газа они могут встречаться друг с другом, соединяться и образовывать комплексы – зародыши газовых пузырьков.

При отсутствии химической связи между атомами инертных газов такие комплексы могут быть стабильными лишь при дополнительной адсорбции вакансий. Считается, что первичным стабильным зародышем газового пузырька является комбинация из двух осколочных атомов и одной вакансии. Такие стабильные зародыши начинают далее расти, поглощая вновь образующиеся осколочные газовые атомы и вакансии, создаваемые в большом числе вследствие соударения осколков с атомами среды. Пока концентрация образовавшихся зародышей невелика будут образовываться новые центры, однако затем вероятность адсорбции вновь образующихся газовых атомов уже имеющимися центрами конденсации будет преобладать над вероятностью образования новых центров. Таким образом, возникает почти однородное распределение газовых пузырьков (рис. 13.16).

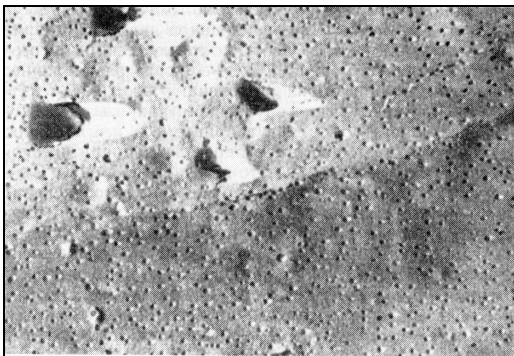


Рис. 13.16. Газовые пузырьки в α -уране, облученном при температуре 300 °С до выгорания 0,39 % т.а.

Среднее расстояние ($l_{ij} = 2r_i$) между пузырьками в состоянии после насыщения их концентрации в облучаемом уране определяется из формулы

$$r_i^6 = 3Dr_0^2 a^2 / 2G_g z, \quad (13.11)$$

где D – коэффициент диффузии газовых атомов ($D \sim 10^{-13}$ см²/с), r_0 – радиус пузырьков, $a = 3 \cdot 10^{-8}$ см – среднее межатомное расстояние в решетке урана, G_g – скорость роста атомной концентрации газовых атомов, z – числовой коэффициент ($z \sim 4$), связанный с геометрией решетки.

Применение этой формулы приводит к тому, что при размерах пузырьков $r_0 = 0,05$ мкм они должны находиться друг от друга на расстоянии $l_{ij} = 0,32$ мкм, что хорошо согласуется с экспериментально определенным средним расстоянием $l_{ij} = 0,5$ мкм.

Давление, возникающее в газовом пузырьке, уравнивается за счет сопротивления окружающей среды. Такое сопротивление обычно разделяют на две части: 1) обычное упругое сопротивление среды, которое в случае, если возникающее из-за избыточного давления напряжение превышает некоторое предельное значение, вызывает остаточную деформацию в результате ползучести или пластических сдвигов; 2) капиллярное сжатие пузырька, стремящееся уменьшить его объем. Вторая часть носит название внутреннего давления (σ_i), определяемого как

$$\sigma_i = 2\sigma/r_0, \quad (13.12)$$

где σ – величина коэффициента поверхностного натяжения, которую можно рассчитать теоретически, исходя из потенциала межатомной связи (для урана $\sigma \sim 1$ Н/м). Общее уравнение равновесия для газового пузырька имеет вид

$$p - 2\sigma/r_0 - \sigma_y - \sigma' = 0, \quad (13.13)$$

где p – давление в газовом пузырьке, σ_y – упругое сопротивление металлической матрицы, σ' – напряжение, определяемое условиями внешнего ограничения, препятствующего набуханию, которое может быть создано, например, за счет сдерживающей оболочки.

В результате диффузионного потока вакансий к пузырьку его объем увеличивается и, если бы количество атомов газов в пузырьке оставалось неизменным, то давление в нем падало бы, кристаллическая решетка вокруг пузырька переходила бы в растянутое состояние, и пузырек становился бы центром притяжения растворенных атомов инертного газа. Наоборот, если рассматривать только поток атомов газа к пузырьку, то решетка вокруг него сжималась бы, и это стимулировало бы появления потока вакансий. В реальном случае к пузырьку подходят как вакансии, так и атомы растворенного газа, в результате чего пузырек подрастает, сохраняя в то же время внутреннее давление газа.

Предполагая, что давление газа p остается неизменным в процессе облучения, из уравнения (13.13) следует, что при увеличении

радиуса пузырьков напряжение вокруг них растет. При этом, когда сдвиговая компонента возникающих напряжений превысит критическое напряжение, около пузырьков зарождаются микротрещины. Развитая система микротрещин позволяет газу перетекать из маленьких пузырьков (пор), в которых внутреннее давление, определяемое капиллярным сжатием, велико, в крупные поры с последующим их ростом.

Таким образом, поскольку диффузия атомов газа в пузырек сопровождается одновременным увеличением его объема за счет поглощения вакансий, объем пузырька растет, хотя на начальной стадии этот рост происходит медленно. Данная стадия является областью устойчивого распухания, величина которого зависит от общего числа образовавшихся пузырьков. Чем больше это число при фиксированном выгорании, тем меньше размеры каждого пузырька и тем больше внутреннее давление (капиллярное сжатие), допускающее накопление большего количества газа без создания избыточного давления и сдвиговых напряжений. Следовательно, однородное гомогенное зарождение пузырьков – одно из условий высокого сопротивления материала распуханию.

Мелкие газовые пузырьки подвержены броуновскому движению и, перемещаясь в металле, могут встречаться друг с другом и коагулировать. Кроме того, пузырьки с большим радиусом в случае наличия градиента температур по сечению образца могут перемещаться в сторону более высоких температур за счет процессов испарения–конденсации на поверхности пор или за счет поверхностной диффузии атомов урана из «горячей» зоны в более «холодную». Вследствие встреч и слияния пузырьков будет происходить их укрупнение (увеличение радиуса вновь образующегося пузырька), приводящее к ослаблению капиллярного сжатия пузырьков, то есть уменьшению величины внутреннего давления σ_i . Создаваемое при этом избыточное по сравнению с равновесным давление, передаваемое в окружающую среду, может вызвать, как отмечалось выше, пластическую деформацию, ускорение ползучести и создать кризис распухания, вызывающий разрушение материала. При отсутствии внешнего ограничения ($\sigma' = 0$) необходимым условием для пластической деформации является следующее:

$$p - 2\sigma/r_0 > Gb/r_0,$$

где G – модуль сдвига, b – величина вектора Бюргерса (для урана и его сплавов $b \sim 3 \cdot 10^{-8}$ см).

Поскольку укрупнение размера пузырьков по изложенным выше механизмам представляет собой статистически случайный процесс, это может отчасти объяснить нерегулярный характер возникающего разрушающего распухания (свеллинга).

На основе выявленных закономерностей газового распухания методы борьбы с этим явлением должны учитывать следующие факторы и особенности.

1. Общее число центров зарождения первичных пузырьков газа должно быть по возможности большим. Пузырьки могут зарождаться на структурных дефектах, различных включениях, дислокациях, субграницах. Поэтому наилучшим способом увеличения центров зарождения многочисленных мелких газовых пузырьков является создание высокой концентрации однородно распределенных мелкодисперсных включений, например, интерметаллидов железа и алюминия. В частности, легирование урана 0,15 мас.% Al с последующей термообработкой позволяет сплавам выдерживать выгорание 0,7 % т.а. без существенного распухания. При этом карбиды урана, как включения, не оказывают положительного влияния.

2. Мнения о роли влияния размера зерна на распределение газовых пузырьков расходятся. Однако, так как одним из основных процессов, связанных с усилением распухания, по-видимому, является миграция пузырьков, то все, что препятствует их перемещению, в том числе, границы зерен должно быть полезными, поэтому образцы мелкозернистого материала должны распухать меньше.

3. Целесообразно добавлять легирующие элементы, ослабляющие самодиффузию, препятствующие свободному перемещению дислокаций и увеличивающие жаропрочность материала при повышенных температурах.

4. Фактор, ускоряющий распухание α -урана, – это нестационарный термический режим (термоциклирование). «Качки» температуры вызывают межзеренную деформацию и способствуют росту зерен, что ведет к образованию межзеренных микротрещин и, как следствие, пористости по границам зерен.

5. Главной причиной малой устойчивости α -урана и его малолегированных сплавов против распухания является свойство анизотропного роста зерен урана под облучением, так как, когда радиа-

ционный рост становится значительным, возникающие напряжения способствуют созданию межзеренной деформации и крупных пор. Этот процесс ограничивает использование α -урана при высоких температурах с выгораниями, не превышающими 0,5–0,7 % т.а.

6. Для уменьшения распухания можно использовать возможность его внешнего ограничения за счет использования прочной оболочки, принимающей на себя часть (σ') давления газа, которая не сдерживается внутренним сопротивлением самого урана.

Распухание топлива, обусловленное твердыми продуктами деления. Рассмотрим некоторые особенности распухания топливных материалов, возникающего за счет образующихся атомов твердых продуктов деления. В этом случае полагают, что газовая фаза, содержащая летучие продукты деления (ксенон, криптон и любые другие продукты деления, которые в условиях облучения могут находиться в газообразном виде – ГПД), не вносит вклада в распухание, и величина распухания определяется как $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\text{ГПД}}$.

Как отмечалось выше, установлены закономерности: $\Delta V_{\text{ГПД}} \sim \beta^{3/2}$ и $\Delta V_{\text{ГПД}} = 2,4 \cdot \beta$, где β – доля разделившихся атомов урана (степень выгорания, % т.а.).

Распухание в твердой фазе характеризуется физико-химическим параметром, представляющим собой объем V_i , связанный с каждым атомом продуктов деления в ожидаемых для них состояниях в облученном топливе. Этот объем V_i носит название *парциального объема продукта деления i -ой компоненты* и, в частности, включает также атомы кислорода или углерода, связывающиеся с продуктами деления (если это имеет место). Например, парциальный объем атома урана в оксидном топливе можно получить исходя из идеальной кристаллической структуры оксида UO_2 , элементарная ячейка которого содержит четыре молекулы UO_2 , а постоянная решетки этой ячейки при комнатной температуре равна 0,5470 нм. Таким образом, парциальный объем атома урана

$$V_{\text{U}} = \frac{(0,5470 \cdot 10^{-7})^3}{4} = 40,93 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 \text{ на молекулу } \text{UO}_2.$$

Распухание за счет образования твердых продуктов деления может быть оценено по формуле

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\text{ТПД}} = \left(\sum_i Y_i \frac{V_i}{V_U} - 1\right)\beta, \quad (13.14)$$

где Y_i – сумма выходов всех нуклидов ТПД в группе каждого i -го элемента.

Выход Y_i основных элементов продуктов деления можно найти в табулированных расчетных данных. Следовательно, для определения величины твердого распухания остается только оценить парциальные объемы каждого из продуктов деления, образующихся в облученном топливе.

За время облучения, например, оксидного топлива в решетке UO_2 образуются катионы циркония, ниобия, молибдена, иттрия и восьми других редкоземельных металлов в количествах, пропорциональных выходу этих элементов в процессе деления¹. В ряде исследований было показано, что для получаемой комбинации ионных радиусов и выходов деления всех растворимых твердых продуктов деления в виде катионов происходит компенсация различных размерных эффектов, то есть постоянная решетки оксида UO_2 по существу не изменяется в результате облучения. Таким образом, парциальный объем катионов ($V_i^{\text{кат}}$) растворимых ТПД приблизительно равен парциальному объему атома U в исходном диоксиде UO_2 , т.е. $V_i^{\text{кат}} = 40,93 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ на молекулу растворимых оксидов продуктов деления.

Можно считать, что объем смеси основных образующихся компонент металлической фазы (Ce, Mo, Nd, Y, Te) равен сумме объемов чистых фаз. Парциальный объем металлических включений определяется как

$$V_i^{\text{Me}} = \sum_i y_i^m V_i^m,$$

где y_i^m – атомная доля i -й металлической компоненты в сплаве, V_i^m – атомный объем чистой металлической i -й компоненты.

Атомная доля y_i^m пропорциональна выходу этого i -го элемента при делении атомов урана, а объем V_i^m может быть рассчитан из

¹ Физическое материаловедение. – Т. 7. П. 31.8.

кристаллографических данных или по значениям плотности монокристаллов чистых металлов. Атомные объемы основных составляющих металлических включений при комнатной температуре изменяются в интервале от $15,59 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ для атома молибдена до $13,37 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ для атома палладия. Средний рассчитанный атомный объем для растворимых металлических продуктов деления равен $\langle V_i^{\text{Me}} \rangle = 14,73 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ на атом.

Объемы, приходящиеся на молекулы цирконатов BaZrO_3 и SrZrO_3 , полученные из кристаллографических данных, равны $72,8 \cdot 10^{-24}$ и $69,0 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ соответственно. Для смеси цирконатов с учетом относительной доли их выхода $\langle V_i^{\text{цир}} \rangle = 71,2 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ на молекулу цирконата.

Остальные твердые продукты деления имеют низкий выход и присутствуют в облученном материале в виде ионов. Их объемы были рассчитаны на основе ионных радиусов по Поулингу: $\langle V_i^{\text{др}} \rangle \approx 31,1 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ на атом продукта.

В результате проведенных оценочных расчетов было получено, что распухание оксидного топлива из-за твердых продуктов деления составляет около 0,32 % на один атомный процент выгорания топлива. Однако эта величина имеет определенную погрешность, так как, во-первых, не учитывается перераспределение продуктов деления в процессе облучения и, во-вторых, имеется значительная неопределенность в определении физических и химических состояний некоторых образующихся ТПД.

13.3.2. Вакансионное распухание металлических сплавов под действием облучения

Одним из эффектов, вызванных тем, что в облучаемых металлах и сплавах происходит пересыщение точечными радиационными дефектами, является зарождение и развитие объемных скоплений вакансий в виде *вакансионных пор*. Очевидно, что образование таких полостей в теле кристалла должно сопровождаться общим увеличением его объема, т.е. распуханием.

В начале явление радиационного распухания, обусловленное зарождением и ростом пор в неделящихся материалах под воздействием облучения высокоэнергетическими частицами, было предска-

зано теоретически. Это предположение было подтверждено экспериментально при исследовании образцов из коррозионно-стойкой стали SS316, облученных нейтронами при температурах 270–560 °С до флюенсов $(4,0–7,8) \cdot 10^{22}$ нейтр./см². Методом просвечивающей электронной микроскопии в облученных образцах было обнаружено значительное количество микропустот, и максимальное увеличение объема при этом составляло около 7 %. Позднее радиационное распухание было выявлено во многих металлах и сплавах с ОЦК, ГЦК и ГПУ решетками (рис. 13.17).

Возникающие при нейтронном облучении микропустоты нельзя рассматривать, в отличие от облучения делящихся материалов, как газовые пузырьки по следующим причинам. Во-первых, количество растворенного до облучения и выделившегося в результате (n, α) - или (n, p) -реакций газа недостаточно для стабилизации такого значительного количества микрополостей, а, во-вторых, данные микрополости полностью отжигаются при температурах отжига выше $0,6 T_{пл}$.

Развитие вакансионной пористости. При облучении твердых тел, в частности, металлов высокоэнергетичными частицами, передающими атомам мишени энергию, превышающую энергию смещения атомов (около 20–40 эВ), происходит образование точечных радиационных дефектов – вакансий и межузельных атомов; пар Френкеля – вакансий и межузельных атомов, отстоящих друг от друга на расстоянии, предотвращающем их взаимную атермическую рекомбинацию (см. п. 12.7.1). Дальнейшее поведение этих точечных дефектов двух типов определяет степень и характер радиационного повреждения материалов. При рекомбинации вакансий и межузельных атомов происходит их исчезновение. Группировка точечных дефектов приводит к образованию плоских и трехмерных скоплений (пор, тетраэдров дефектов упаковки и вакансионных петель – в случае группировки вакансий, промежуточных петель – при группировке межузельных атомов). Приток точечных дефектов к прямолинейным дислокациям и граница зерен ведет к движению или изгибу последних, а приток точечных дефектов к дислокационным петлям – к изменению их размера.

Поры являются только одним из типов группировки вакансий. Для их зарождения и роста в облучаемом материале необходимо выполнение следующих условий:

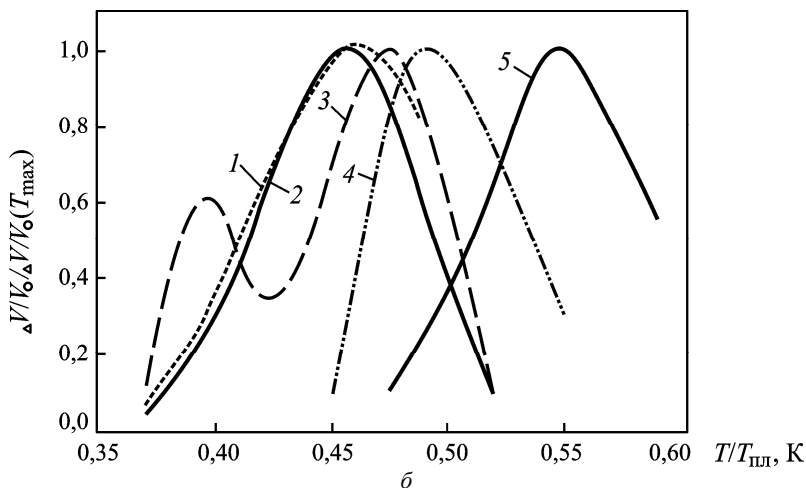
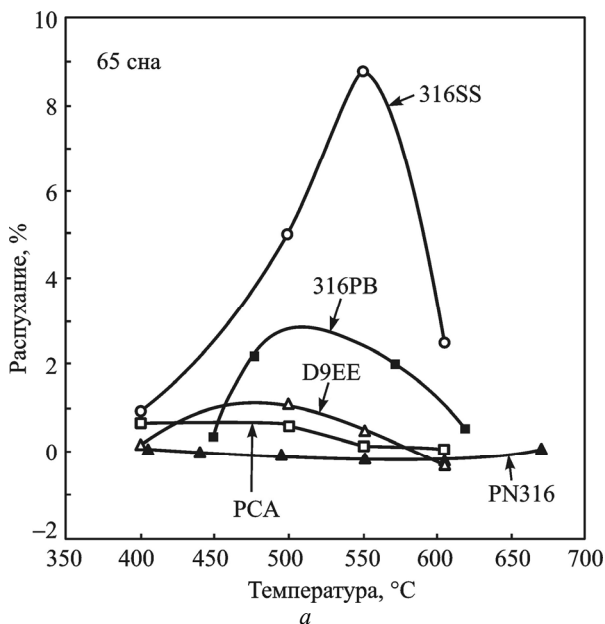


Рис. 13.17. Температурная зависимость распухания модификаций стали SS316, D9EE (Fe-14Cr-15Ni-1Si-0,2Ti), PCA (Fe-14Cr-17Ni-0,55Si-0,3Ti) в холодно-деформированном состоянии, облученных нейтронами ($E > 0,1$ МэВ) до флюенса $3 \cdot 10^{23}$ нейтр./см² (а), и нормированные температурные зависимости распухания ОЦК-материалов и аустенитной коррозионно-стойкой стали ЭИ-847 (б): 1 – Cr-сплав; 2 – ферритная сталь с 13 % Cr; 3 – Nb; 4 – V; 5 – сталь ЭИ-847

- термодинамическое условие – создание достаточно высокого вакансионного пересыщения;
- кинетическое условие – возможность достаточно высокой подвижности вакансий и атомов мишени, обеспечивающей приход вакансий и уход атомов с позиций роста пор в кристаллической решетке;
- условие стабилизации трехмерного вакансионного зародыша – наличие факторов, стабилизирующих развитие трехмерного вакансионного скопления и препятствующих его разрушению до дислокационной петли.

Степень выполнения вышеперечисленных условий зависит от таких факторов, как структурно-фазовое состояние материала, энергетические параметры дефектов структуры (энергия миграции дефектов, энергия взаимодействия дефектов с различными компонентами структуры вещества, энергия дефектов упаковки, поверхностная энергия и т.д.), условия облучения (температура облучения, тип и энергия бомбардирующих частиц, интенсивность потока, флюенс). Соотношение между изменением объема (распуханием), обусловленным развитием пористости, температурой, структурным состоянием и флюенсом облучения в общем виде можно записать в виде трех сомножителей:

$$S = f(T) J(T) \psi(\Phi), \quad (13.15)$$

где $f(T)$ – функциональная зависимость распухания от температуры; $J(T)$ – от структуры (также зависящая от температуры); $\psi(\Phi)$ – от флюенса облучения (степени повреждения).

Одной из основных причин возникновения пор в металлах является асимметрия поглощения точечных дефектов дислокациями – параметр *дислокационного преференса* B_d , определяемый как

$$B_d = \frac{z_{di} - z_{dv}}{z_{di}}, \quad (13.16)$$

где z_{di} и z_{dv} – параметры, характеризующие эффективность взаимодействия межузельных атомов и вакансий с полем напряжения, создаваемого дислокацией, соответственно.

Вследствие более сильного взаимодействия межузельных атомов с дислокациями, наблюдается их преимущественное поглощение дислокациями и скопление оставшихся (нерекombинированных) вакансий в поры.

Наличие атомов трансмутационного газа (гелия, водорода), возникающих в процессе ядерных реакций при облучении, также стимулирует процесс образования пор, поскольку атомы газов являются эффективными ловушками вакансий и сильно конкурируют с другими их стоками. Вакансионные кластеры, стабилизированные атомами газа, во многих случаях рассматриваются в качестве зародышей пор.

Относительно механизма зарождения вакансионных пор высказано много различных предположений. При этом гипотеза о важной роли пиков смещения в зарождении пор, не находит подтверждения в экспериментальных исследованиях, проведенных непосредственно в высоковольтных электронных микроскопах (*in-situ*), так как поры растут при облучении металлических фольг электронами с энергией 1 МэВ, неспособными создавать пики смещения. Учитывая это, зарождение пор может происходить либо гомогенно путем конденсации вакансий с участием или без участия примесей (атомов газа, металлических и неметаллических примесей), либо гетерогенно на различных несовершенствах кристалла (частицах включений, дислокациях, границах зерен и т.д.).

Экспериментально наблюдаемое уменьшение концентрации пор с ростом температуры облучения находит в теории гомогенного зарождения естественное объяснение, так как с ростом температуры увеличиваются подвижность точечных дефектов и их равновесные концентрации. В результате этого уменьшается пересыщение облучаемого материала вакансиями и межузельными атомами. В пользу механизма гомогенного зарождения пор свидетельствует также тот факт, что при пониженной температуре не обнаружено четкой корреляции между положением пор и частиц выделений и не наблюдается образование полостей в слоях, прилегающих к границам зерен.

Умеренная концентрация слаборастворимых газов (гелия, аргона и др.) приводит к росту концентрации пор, что должно свидетельствовать об их прямом влиянии на зарождение пор. Однако поры растут в облучаемых металлических образцах и без предварительной имплантации гелия или других газов.

Таким образом, основные процессы возникновения радиационной пористости в облучаемых металлических материалах, сводятся к следующему. Частицы высоких энергий создают в металле вакан-

сии и межузельные атомы. Из-за конкуренции процессов создания точечных дефектов, их взаимной рекомбинации и уничтожения на различных стоках устанавливается надравновесная стационарная концентрация вакансий и межузельных атомов. В основе всех развитых теорий радиационного вакансионного распухания лежит представление о существующих внутри материала преимущественных стоках для межузельных атомов. Только при наличии таких стоков в стационарных условиях возникают более интенсивные потоки межузельных атомов по сравнению с вакансиями на дислокации и дислокационные петли. Считается, что дислокации и дислокационные петли сильнее взаимодействуют с межузельными атомами, чем с вакансиями. Хотя это различие составляет всего 1–2 %, оно имеет принципиальное значение, так как обеспечивает преимущественный поток смещенных атомов к дислокациям и создает избыточную концентрацию вакансий.

Зависимость распухания от условий облучения. Важнейшим параметром, определяющим зарождение, рост и морфологию образующихся пор, является температура облучения. При низких температурах облучения рекомбинация вакансий и межузельных атомов достаточно высока, что уменьшает скорость роста микрополостей, а при высоких температурах равновесная концентрация термических вакансий становится достаточно большой, что предотвращает пересыщение вакансиями. В подтверждение этому на рис. 13.18 приведена зависимость параметра $F(\eta)$, где η – отношение

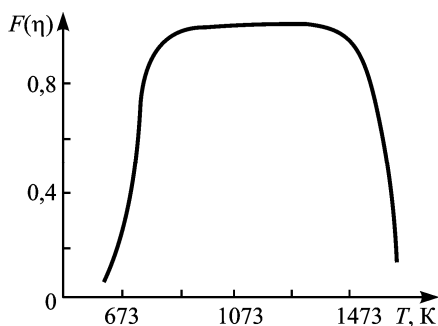


Рис. 13.18. Зависимость параметра $F(\eta)$ от температуры для молибдена, облученного в реакторе

числа вакансий к числу атомов газа в поре, от температуры для облученных в реакторе образцов молибдена.

Экспериментально установлено, что распухание конструкционных материалов происходит в узком температурном интервале от $(0,2 \div 0,3)T_{пл}$ до $(0,5 \div 0,55)T_{пл}$ и при определенной температуре становится максимальным (см. рис. 13.17). Другими словами, существует нижний (T_n)

и верхний (T_v) температурные пределы порообразования. Поры зарождаются и растут в интервале температур, в котором теоретическая равновесная концентрация вакансий относительно низка, и как межузельные атомы, так и вакансии достаточно подвижны, т.е. выполняются термодинамическое и кинетическое условия образования зародышей пор. Оба параметра T_n и T_v входят в функцию $f(T)$, характеризующую зависимость распухания от температуры облучения:

$$f(T) = \frac{2}{\xi} \left[(1 + \xi)^{1/2} - 1 - \frac{1}{2} \xi \exp \left\{ -\frac{Q}{k} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_v} \right] \right\} \right], \quad (13.17)$$

где $\xi = 400 \exp \left[-\frac{E_v^m}{k} \left(\frac{1}{T_n} - \frac{1}{T} \right) \right]$, Q – энергия активации самодиф-

фузии, E_v^m – энергия миграции вакансий, k – постоянная Больцмана.

Для большинства исследованных металлов и сплавов температурная зависимость распухания аналогична зависимостям, приведенным на рис. 13.17. Положения нижнего (T_n) и верхнего (T_v) температурных пределов порообразования и температура максимального распухания (T_{max}) определяются энергетическими свойствами точечных дефектов и их скоплений. В частности, чем меньше отношение энергии миграции вакансий к температуре плавления и ниже термическая стабильность вакансионных петель в облучаемом металле, тем ниже температура облучения, при которой начинают образовываться поры. Для металлов и сплавов с низкой энергией образования вакансий и малой термической стабильностью дислокационной структуры и пор под облучением температурный максимум распухания и верхний температурный предел порообразования сдвинуты в область более низких температур. Это обусловлено большей подвижностью и концентрацией вакансий при относительно низких температурах. Температурная зависимость распухания материалов проходит через максимум и начинается спад распухания с ростом температуры облучения при температуре начала интенсивного отжига дислокаций.

Поскольку дефектная структура материала и ее изменения в процессе облучения зависят от температуры, последняя влияет на распухание конструкционных материалов также через структурный фактор $J(T)$, определяющий соотношение в интегральной эффективности действия дислокаций и пор, как стоков для точечных дефектов:

$$J(T) = \frac{vN_{\text{п}}}{K}, \quad (13.18)$$

где v – скорость изменения объема пор радиусом r_0 , $N_{\text{п}}$ – концентрация пор; K – скорость повреждения материала (сна $\cdot \text{с}^{-1}$).

Установлено, что во всем температурном интервале порообразования концентрация пор уменьшается, в то время как их средний диаметр увеличивается с ростом температуры облучения. Типичные температурные зависимости характеристик распухания приведены на рис. 13.19.

Скорость зарождения вакансионных комплексов (дислокационных петель и пор) и их стабильность зависят от структуры первичных радиационных повреждений, скорости повреждения и скорости введения или накопления газов. Эти факторы, в частности, определяют ширину и положение температурного интервала порообразования. В случае электронного облучения, приводящего к образованию отдельных пар Френкеля, нижний предел порообразования сдвинут в область более низких температур по отношению к температурному интервалу порообразования при ионном и реакторном облучении, вызывающем развитие каскадов смещений. С увеличением скорости повреждения при облучении температурный интервал порообразования сдвигается в область более высоких температур. С введением газов температурный интервал порообразования расширяется и в области высоких температур может появляться второй максимум распухания (рис. 13.20).

Предполагается, что вторичный подъем распухания с ростом температуры облучения может быть обусловлен потерей термодинамической устойчивости исходной структуры, рекристаллизацией, распадом твердого раствора, а также возрастанием влияния окружающей среды и предварительно введенных или генерируемых в процессе облучения газов (в частности, гелия) на зарождение и рост пор.

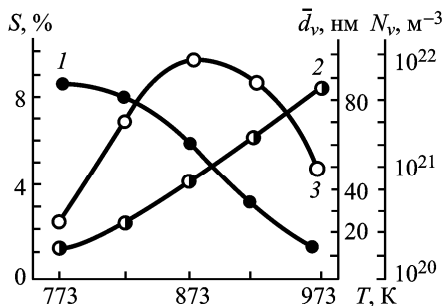


Рис. 13.19. Температурные зависимости концентрации (1), размера пор (2) и распухания (3) для никеля, облученного ионами Ni^+ до дозы 40 сна

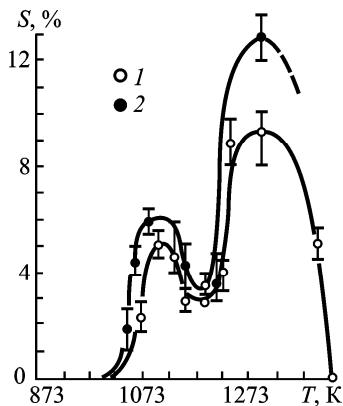


Рис. 13.20. Температурная зависимость распухания ниобия (1) и сплава Nb–1 % Zr (2) при облучении ионами Ni^+ ($E = 3,2$ МэВ) до дозы 50 сна

На зависимости, характеризующей величину распухания от дозы, как правило, можно выделить три периода (рис. 13.21): инкубационный ($S \leq 1\%$), переходный и установившийся. Инкубационный период предшествует интенсивному зарождению и росту пор в облучаемом материале. В настоящее время нет достаточно четкого представления о процессах, происходящих в течение инкубационного периода, что обусловлено методическими трудностями изучения динамики поведения дефектов малого размера.

На практике используют несколько характеристик инкубационного периода: *порог порообразования* (D_0), *порог распухания* (D_p) и *условный порог распухания* ($D_{0,1}$ или D_1). Порог порообразования – флюенс, при котором поры достигают размера, достаточного для их обнаружения и идентификации при электронно-микроскопическом, автоионном и рентгеноструктурном исследованиях. Вследствие зависимости минимального размера пор, которые могут быть зафиксированы и идентифицированы, от применяемого аналитического оборудования порог порообразования (D_0) является условной величиной.

Согласно теоретическим представлениям за время инкубационного периода обеспечивается избыточный, достаточный для интенсивного роста пор, поток вакансий в поры. Флюенс, при котором

такое состояние достигается и резко ускоряется процесс роста пор, принимают за порог распухания (D_p). Флюенс, при котором величина распухания составляет 0,1 или 1 %, называют условным порогом распухания ($D_{0,1}$ или D_1).

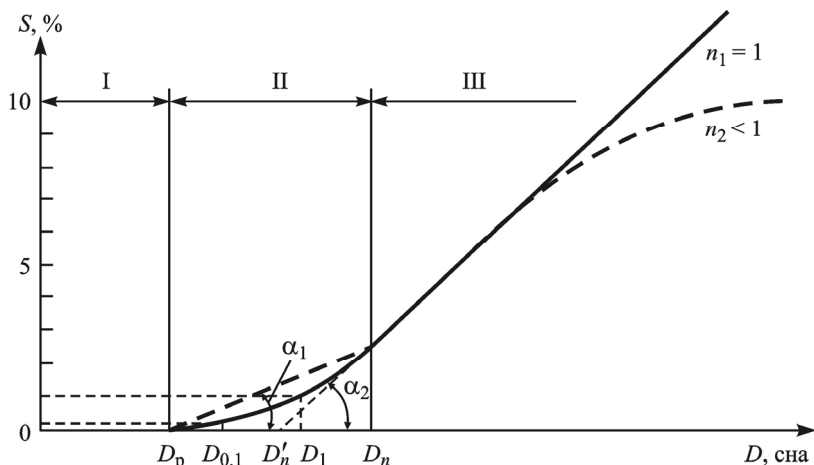


Рис. 13.21. Схематическое представление зависимости распухания от дозы облучения (I – инкубационный период, II – переходный период, III – установившаяся стадия)

Ввиду методических (технических) трудностей не всегда начальный участок дозовой зависимости распухания удастся определить на основании результатов прямых экспериментов. В этих случаях, исходя из имеющихся экспериментальных данных, для оценки дозовой зависимости величины распухания используется уравнение

$$S \approx (D - D_0)^n, \quad (13.19)$$

где D_0 – порог порообразования (пороговая доза, при которой распухание равно нулю); n – коэффициент ($n \geq 1$).

Длительность инкубационного периода зависит от свойств материала, его исходного структурно-фазового и напряженного состояния, типа и энергии бомбардирующих частиц, скорости введения газов. В зависимости от перечисленных факторов значения D_0 могут изменяться от 10^{-4} до 10 сн. Наиболее низкие величины порога порообразования установлены для никеля. В частности, в об-

разцах никеля, облученных в реакторе ($E > 1$ МэВ) при температуре 400 °С флюенсом $4 \cdot 10^{17}$ нейтр./см², обнаружены поры. Ни в одном другом металле не наблюдалось пор после реакторного облучения до такого низкого флюенса. Вероятно, одной из возможных причин такого поведения никеля является образование в нем атомов гелия (см. п. 13.5.4.). При этом не установлено закономерной связи между типом кристаллической решетки металла и дозой порообразования в нем.

Представляют значительный интерес экспериментальные данные по влиянию температуры облучения на длительность инкубационного периода в сталях. Например, для стали SS304 значения D_0 равны $1 \cdot 10^{20}$, $1,5 \cdot 10^{21}$ и $1 \cdot 10^{22}$ нейтр./см² при температурах 370, 460 и 590 °С соответственно. В холоднодеформированной стали SS316, облученной при температуре 500 °С, поры не образуются до флюенса $(7 - 8) \cdot 10^{22}$ нейтр./см², а при уменьшении или увеличении температуры облучения длительность инкубационного периода сокращается до величины $(4 - 5) \cdot 10^{22}$ нейтр./см². Температурную зависимость длительности инкубационного периода можно объяснить изменением критического размера пор с изменением температуры облучения.

Экспериментально установлено, что увеличение распухания с ростом флюенса облучения на установившейся стадии подчиняется линейной зависимости

$$S \sim (D - D'_n)^n, \quad (13.20)$$

где коэффициент n может быть равен и меньше единицы (см. рис. 13.21). Для сталей значение показателя степени n зависит от состава и исходного состояния материала, вида и энергии бомбардирующих частиц, температуры облучения и дозы.

Анализ полученного массива экспериментальных данных зависимости распухания конструкционных сталей от повреждающей дозы позволяет сделать заключение, что при облучении быстрыми ($E > 0,1$ МэВ) нейтронами скорость распухания на установившейся стадии при повреждающих дозах более 20–30 сна составляет ~ 1 % на 1 сна для ГЦК сталей и $\sim 0,2$ % на 1 сна для ОЦК материалов.

Экспериментально показано, что относительное изменение плотности конструкционных материалов (распухания) при облучении сильно зависит от их химического состава. Несмотря на несо-

поставимость отдельных экспериментальных данных (облучение в разных реакторах, различными ионами с разной энергией, различие флюенсов и температуры облучения и т.д.), установлены некоторые закономерности влияния химического состава (по элементам замещения и внедрения) на порообразование. Выявлено, что примеси атомов внедрения, в частности, углерод уменьшают степень набухания, а повышение чистоты стали SS316 по таким элементам как C, N, S, P привело к увеличению степени набухания на порядок после облучения флюенсом $3,3 \cdot 10^{22}$ нейтр./см² ($E > 0,1$ МэВ).

Легирование карбидообразующими элементами (Ti, Nb) оказывает положительно влияние на повышение стойкости коррозионно-стойких сталей к набуханию, причем легирование ниобием является более эффективным по сравнению с титаном.

Отмечается положительное влияние на сопротивляемость конструкционных материалов радиационному набуханию при их легировании кремнием, молибденом и никелем. В частности, влияние кремния на снижение набухания было обнаружено при легировании им никеля и сталей. Это связывается со значительной дилатацией кристаллической решетки при введении кремния, имеющего меньший атомный размер по сравнению, например, с никелем. Благоприятным является также легирование никеля элементами, вызывающими ее расширение (Al, Mo, Ti). Размерное несоответствие атомов, вызывая дилатацию кристаллической решетки твердого раствора матрицы, способствует созданию растянутых и сжатых областей в зонах замещения. Атомы Si и Be захватывают смещенные атомы, образуя гантельные конфигурации с большой энергией связи, и тем самым препятствуют образованию петель. Атомы Al, Ti и Mo либо образуют комплексы со смещенными атомами с малой энергией, либо захватывают вакансии, что оказывает меньшее влияние на набухание.

В последнее время привлекли к себе внимание дисперсионно-твердеющие хромоникелевые сплавы и стали, обладающие наиболее высокой устойчивостью к радиационному набуханию. В частности, при флюенсе облучения $\sim 10^{23}$ нейтр./см² набухание дисперсионно-твердеющего сплава PE-16 почти на два порядка меньше, чем набухание сталей SS304 и SS316¹. Малую склонность к рас-

¹ Физическое материаловедение. – Т. 6. П. 25.7.

пуханию этих материалов обычно связывают с высокой концентрацией в них мелкодисперсных выделений интерметаллидной γ' -фазы типа $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$, у которых когерентная поверхность раздела с матрицей играет роль эффективных стоков точечных радиационных дефектов (вакансий и межузельных атомов), что ускоряет их рекомбинацию.

Анализ полученных экспериментальных данных по температурной и дозной зависимостям набухания различных конструкционных материалов позволил сделать заключение о влиянии типа кристаллической структуры материалов на кинетику и величину их набухания.

Основными отличительными особенностями набухания материалов с ГЦК- и ОЦК-решетками являются:

- разные температурные области максимального набухания;
- для ОЦК металлов процесс зарождения пор начинается при более низких температурах;
- дозы начала зарождения пор для металлов с ОЦК-решеткой более низкие по сравнению с материалами с ГЦК-решеткой.

Из-за разного соотношения между скоростями зарождения и роста пор в материалах с ОЦК- и ГЦК-решетками концентрации и средние размеры пор при фиксированной дозе облучения существенно отличаются. Это в значительной мере обусловлено тем, что, например, для тугоплавких ОЦК-металлов температурный интервал порообразования, определяемый, как известно, диффузионными характеристиками точечных дефектов (главным образом, вакансий), простирается до более низких гомологических температур ($\sim 0,27 T_{\text{пл}}$) вместо обычных ($\sim 0,3 T_{\text{пл}}$) при облучении аустенитных материалов. При этом в ОЦК-металлах средняя концентрация пор для низкотемпературного интервала порообразования, на один-два порядка выше, чем концентрация, фиксируемая в ГЦК-металлах.

Вне зависимости от типа облучающих частиц кривые температурных зависимостей набухания для ОЦК-металлов и сплавов сдвинуты в область более низких температур по отношению к подобным кривым для аустенитных коррозионно-стойких сталей (см. рис. 3.17,б). Смещение нижнего температурного порога порообразования в область более низких температур для ОЦК-материалов свидетельствует об относительно малом значении энергии мигра-

ции вакансий и низкой термической стабильности вакансионных петель для этих материалов.

Положение максимума распухания характеризует температуру, выше которой термическая эмиссия вакансий из пор начинает превалировать над притоком в них вакансий, поэтому смещение максимума распухания для ОЦК-материалов показывает, что для них характерно низкое значение энергии образования термических вакансий.

В целом величина распухания ферритных и феррито-мартенситных сталей значительно меньше, чем для аустенитных сталей. Снижение величины распухания материалов с ОЦК-решеткой по сравнению с аустенитными сталями происходит главным образом за счет сильного уменьшения размера вакансионных пор. При этом концентрация пор остается приблизительно на таком же уровне, что и для аустенитных сталей.

13.4. Радиационно-ускоренные процессы и индуцированные превращения

Облучение сплавов, первоначально находящихся в нестабильном состоянии, может приближать их к более устойчивому, равновесному состоянию. И наоборот, если исходный сплав находится в устойчивом структурном состоянии, то облучение может перевести его в условно устойчивое, метастабильное состояние. Нарушая структурную стабильность сплава, облучение в одних случаях вызывает выделение частиц новой фазы (например, интерметаллидов, карбидов, карбонитридов и т.д.), а в других – их распад и растворение. Переход из устойчивого состояния сплава в метастабильное может осуществляться, например, в результате «насильственного» перемещения атомов в кристаллической решетке и изменения элементного состава сплава в процессе облучения. Приближение сплава к более равновесному состоянию происходит благодаря интенсификации (ускорении) при облучении процессов диффузии (*радиационно-ускоренная диффузия*), так как появление легкоподвижных дефектов, таких, как межузельные атомы, вакансии, дислокации и других, снижает энергию активации диффузии, облегчает перемещение атомов сплава и ускоряет процесс установления истинно равновесного состояния.

Фазовые превращения, которые ускоряются или даже возникают в процессе облучения, условно можно разделить на *радиационно-ускоренные* и *радиационно-индуцированные*. К первой группе следует отнести такие превращения, как ускоренный распад пересыщенных твердых растворов, упорядочение сплавов, рост зародышей второй фазы и др. Ко второй группе относятся такие явления, как сегрегация элементов и образование новой фазы, растворение и формоизменение вторичных фаз, разупорядочение сплавов и др.

В аустенитных сталях типа 1X18H9T, 0X16H15M3Б и близких к ним американских сталях SS304 и SS316 в результате облучения как нейтронами, так и высокоэнергетичными электронами и ионами даже при относительно небольшой степени повреждаемости ($\Phi \sim 10^{19}$ нейтр./см²) и сравнительно невысоких (ниже 400 °С) температурах наблюдаются выделения ферромагнитной α -фазы. Кроме того, происходит образование карбидов сложного состава и карбонитридов. Выделение той или иной фазы и ее количество зависят от исходного структурно-фазового состояния сталей и условий облучения. Так, в результате облучения стали 0X16H15M3Б быстрыми нейтронами флюенсом $6,6 \cdot 10^{22}$ нейтр./см² в интервале температур 420–585 °С происходит образование мелкодисперсных выделений карбонитридов ниобия Nb(C,N) в теле зерна и относительно крупных выделений карбидов типа $M_{23}C_6$ по границам зерен. При этом с повышением температуры облучения размер карбонитридов увеличивается от 3 нм при 420 °С до 55 нм при температуре 585 °С, что сопровождается значительным уменьшением их количества в объеме зерен. Зависимость изменения плотности выделений карбонитридов от температуры облучения имеет колоколообразную форму с максимумом при температуре примерно равной 500 °С. Повышение температуры облучения приводит также к увеличению размеров и плотности выделяющихся карбидов $M_{23}C_6$.

Экспериментально установлено, что при облучении уменьшается предел растворимости примесных элементов в матрице, например, бериллия и кремния в никеле, алюминия в меди и т.п.

Следует отметить, что радиационно-индуцированный распад имеет место не только в сплавах – твердых растворах, но и в некоторых карбидах и интерметаллидных соединениях (Fe_3C , Fe_3Al , Cu_3Al_8 и др.). В частности, облучение цементита (Fe_3C) приводит к его распаду с образованием кластеров α -железа. При этом коли-

чество образовавшегося α -Fe зависит от типа, энергии и флюенса частиц.

13.4.1. Радиационно-ускоренная диффузия

Известно, что диффузия, протекающая наиболее медленно в плотноупакованных металлах, проходит по вакансионному механизму. Облучение приводит к образованию большого количества радиационных вакансий и межузельных атомов в кристаллической решетке, что повышает скорость диффузии (*радиационно-ускоренная диффузия*). Таким образом, радиационно-ускоренная диффузия является одним из процессов, способных привести к нестабильности реакторных материалов.

Наиболее ранний теоретический анализ радиационно-ускоренной диффузии сделан Ломером, который рассмотрел влияние облучения быстрыми нейтронами на образцы из меди. *Модель Ломера* очень проста. Он предположил, что в результате облучения в кристаллическую решетку вводятся пространственно некоррелированные вакансии и межузельные атомы, которые затем мигрируют в произвольном направлении и отжигаются путем рекомбинации или на фиксированных ненасыщающихся стоках.

Рассмотрим такую простую модель: чистый металл облучается для введения в него равных количеств одиночных вакансии и межузельных атомов, пространственно не коррелированных между собой. Межузельные атомы и вакансии мигрируют по механизму случайных блужданий и аннигилируют путем взаимной рекомбинации или на ненасыщающихся фиксированных стоках. Стоки и дефекты распределены гомогенно в материале, так что взаимодействия могут быть описаны химическими реакциями. Коэффициент диффузии атомов представляется в виде суммы членов, описывающих диффузию по вакансиям и межузельным атомам. Данная модель приводит к следующим кинетическим уравнениям:

$$D_r = D_v C_v + D_i C_i, \quad (13.21)$$

$$dC_v/dt = K_0 - K_{iv} C_i C_v - K_{vs} C_v C_s, \quad (13.22)$$

$$dC_i/dt = K_0 - K_{iv} C_i C_v - K_{is} C_i C_s, \quad (13.23)$$

где D_r – коэффициент радиационно-ускоренной диффузии; v, i, s – индексы, относящиеся соответственно к вакансиям, межузельным атомам и стокам, а C_v, C_i, C_s – их концентрации; K_0 – эффективная скорость введения точечных дефектов; K_{iv} – скорость их взаимной рекомбинации; K_{vs}, K_{is} – скорости процессов аннигиляции, соответственно, вакансий и межузельных атомов на стоках.

При условии, что $D_i \gg D_v$, имеем

$$K_{iv} = 4\pi r_{iv}(D_i + D_v)/\Omega \approx 4\pi r_{iv}D_i/\Omega, \quad (13.24)$$

$$K_{vs} = 4\pi r_{vs}D_v/\Omega, \quad (13.25)$$

$$K_{is} = 4\pi r_{is}D_i/\Omega, \quad (13.26)$$

где r_{iv} – радиус рекомбинационного объема; Ω – атомный объем; r_{vs}, r_{is} – радиусы аннигиляционной сферы.

Относительный объем рекомбинации дефектов принимается равным

$$4\pi r_{iv}/\Omega \approx 6 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}.$$

Если основными стоками являются дислокации, а фактор предпочтения (преференс) незначителен, то

$$4\pi r_{vs}C/\Omega = 4\pi r_{is}C_s/\Omega \approx \rho_d,$$

где ρ_d – плотность дислокаций.

Величина K_0 в уравнениях (13.22) и (13.23) является эффективной скоростью введения точечных дефектов, ответственных за радиационно-ускоренную диффузию. Здесь учитываются только те подвижные точечные дефекты, миграция которых способствует заметной диффузии. Таким образом, эффективная скорость отличается от общей скорости введения точечных дефектов, которая может быть измерена, например, методом электросопротивления.

Прежде чем рассматривать кинетические уравнения (13.22) и (13.23), необходимо подчеркнуть различия между предлагаемой моделью и представляющими интерес реальными системами.

1. Модель разработана для чистых металлов. Не учитываются возможная связь дефектов с атомами и ограничения на движение дефектов, обусловленные их связью с примесью, т.е. не рассматривается миграция межузельных атомов по кольцу и внутри элемен-

тарной ячейки. В уравнение (13.21) не включены корреляционные множители.

2. Принято, что концентрация стоков не изменяется во времени. Введение стоков при облучении или при коалесценции дефектов считается незначительным. Имеющиеся стоки предполагаются ненасыщенными.

3. Все взаимодействия дефектов, за исключением описанных в уравнениях (13.24)–(13.26), игнорируются.

4. Факторы предпочтения при диффузии дефектов к стокам приняты равными единице. Дальнодействующие взаимодействия дефектов не учитываются.

5. Не рассматриваются в явном виде диффузионные члены, описывающие движение дефектов к протяженным стокам, таким как поверхность.

6. Концентрация термически равновесных вакансий принимается незначительной.

Несмотря на перечисленные выше ограничения, модель достаточно хорошо описывает радиационно-ускоренную диффузию в простых системах.

Приведем расчет концентрации дефектов C_i и C_v . Знание этих величин позволяет легко получить значение D_r из уравнения (13.21). Отметим, во-первых, что кинетические уравнения симметричны относительно рассмотрения поведения вакансий и межузельных атомов (в уравнениях (13.22) и (13.23) нет ничего, что отличало бы v от i). Если даже скорости диффузии дефектов различаются существенно, индексы i и v в уравнениях (13.22) и (13.23) взаимозаменяемы, т.е. эти уравнения только указывают, что имеются один более подвижный и один менее подвижный дефекты. Феноменологические кинетические уравнения не дают информации об атомной природе дефектов. При дальнейшем обсуждении везде делается допущение, что межузельные атомы более подвижны, чем вакансии.

Отметим, кроме того, что уравнения (13.22) и (13.23) нелинейные и в общем виде аналитически не решаются. Для нестационарного переходного процесса возможен численный расчет, но при этом необходимо использовать сложные методики расчета, разработанные для случаев, учитывающих диффузионные члены.

Характер изменения концентрации дефектов зависит от принятых величин плотности стоков C_s , скорости введения дефектов K_0 и температуры, которая проявляется через термически активируемую диффузию дефектов. При температурах вблизи абсолютного нуля все дефекты неподвижны и $D_r = 0$. При более высоких температурах, когда становятся подвижными только межузельные атомы, диффузия в начале процесса осуществляется за счет их движения, но затем из-за непрерывного возрастания C_v усиливается аннигиляция межузельных атомов на стоках и значения C_i , и D_r постепенно снижаются. При еще более высоких температурах, когда подвижны дефекты обоих типов, достигается стационарное состояние с постоянной времени $t_3 = (K_{vs}C_{is})^{-1}$, определяемой самым медленным процессом аннигиляции – аннигиляцией вакансий у фиксированных стоков.

Схематическое описание изменения концентраций дефектов для всех этих случаев с соответствующими ограничивающими условиями представлено на рис. 13.22. Как видно на рисунках, на первом этапе создания дефектов их концентрация возрастает линейно со временем: $C_v = C_i = K_0 t$. Дальнейший ход изменения концентрации зависит от температуры и плотности стоков. Рассмотрим несколько возможных ситуаций.

1. В случае низких температур и низкой плотности стоков (рис. 13.22,а) накопление дефектов заканчивается в момент времени $\tau_1 = (K_0 K_{iv})^{-1/2}$, что связано с протеканием процесса взаимной рекомбинации. Наступившее квазистационарное состояние с концентрациями $C_i = C_v = (K_0 / K_{iv})^{1/2}$ продолжается до тех пор, пока межузельные атомы не начнут отжигаться на стоках в момент времени $\tau_2 = (K_{is} C_s)^{-1}$. Вследствие этого в дальнейшем C_v растет, а C_i убывает пропорционально $t^{1/2}$ до наступления стационарного состояния в момент времени τ_3 .

2. При низких температурах и высокой плотности стоков (рис. 13.22,б) в результате отжига межузельных атомов на стоках по прошествии времени τ_2 концентрация $C_i = K_0 / K_{is} C_s$, и этот уровень не изменяется. Концентрация практически неподвижных вакансий C_v продолжает линейно расти со временем вплоть до мо-

мента времени $\tau_4 = K_{is}C_s/K_0K_{iv}$, затем до времени τ_3 изменение концентрации C_v пропорционально $t^{1/2}$.

3. В случае высоких температур (рис. 13.22,в) к моменту времени τ_2 концентрация межузельных атомов достигает установившегося состояния C_i , а концентрация вакансий C_v продолжает возрастать линейно со временем вплоть до достижения установившегося значения при времени τ_3 .

4. При еще более высоких температурах коэффициент радиационно-ускоренной диффузии D_r становится малой величиной по сравнению с коэффициентом диффузии, обусловленным термически равновесными вакансиями ($D = C_v^p \cdot D_v$). Это обусловлено тем, что подвижность дефектов при данных температурах так высока, что время жизни неравновесных дефектов становится очень малым.

Изменение коэффициента D_r во времени определяется кинетическими зависимостями концентрации дефектов, т.е. уравнение (13.21) может быть записано в виде

$$D_r(t) = D_i C_i(t) + D_v C_v(t).$$

Установившиеся концентрации дефектов получаются при подстановке значений $dC_v/dt = dC_i/dt = 0$ в уравнения (13.22) и (13.23), что дает выражения

$$C_v = -\frac{K_{is}C_s}{2K} + \left[\frac{K_0K_{is}}{K_{iv}K_{sv}} + \frac{K_{is}^2C_s^2}{4K^2} \right]^{1/2}, \quad (13.27)$$

$$C_i = -\frac{K_{vs}C_s}{2K_{iv}} + \left[\frac{K_0K_{vs}}{K_{iv}K_{is}} + \frac{K_{vs}^2C_s^2}{4K_{iv}^2} \right]^{1/2}, \quad (13.28)$$

$$K_{vs}C_v = K_{is}C_i. \quad (13.29)$$

Таким образом, в предположении, что $r_{vs} = r_{is}$, т.е. когда отсутствует предпочтение стоков к одному из видов точечных дефектов, вклады вакансий и межузельных атомов в коэффициент радиационно-ускоренной диффузии D_r равны.

Установившиеся концентрации дефектов, описываемые уравнениями (13.27) и (13.28), могут быть аппроксимированы простыми выражениями. При низкой плотности стоков и низкой температуре, когда основным механизмом удаления вакансий является взаимная рекомбинация,

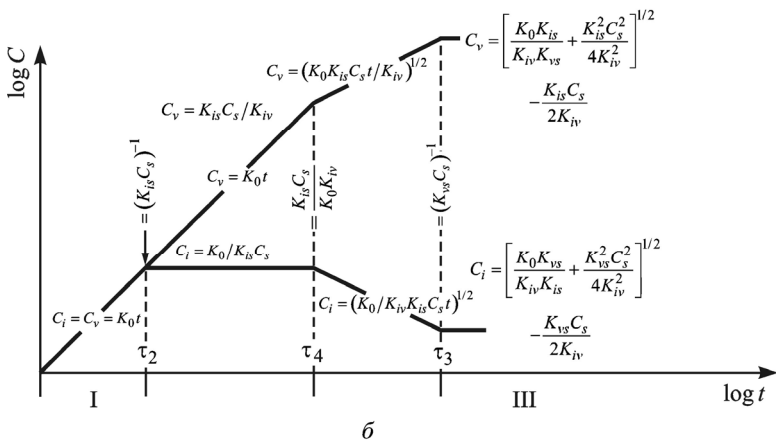
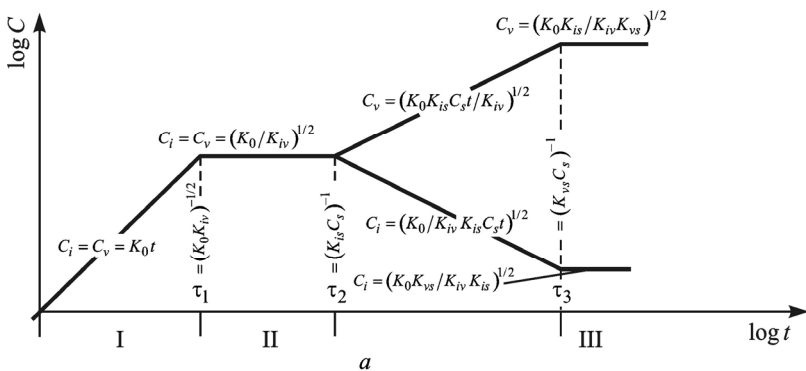
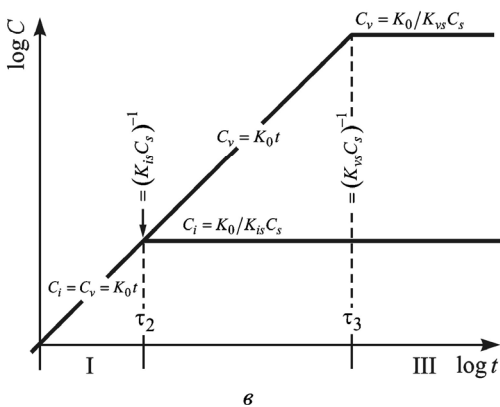


Рис. 13.22. Логарифмическая зависимость концентрации дефектов от времени облучения при разных условиях: *a* – низкая температура и низкая плотность стоков; *б* – низкая температура и высокая плотность стоков; *в* – высокая температура; I – область линейного возрастания, II – область квазиустановившегося состояния, III – область установившегося состояния



$$C_v = (K_0 K_{is} / K_{iv} K_{vs})^{1/2}, \quad (13.30)$$

$$C_i = (K_0 K_{vs} / K_{iv} K_{is})^{1/2}, \quad (13.31)$$

т.е.
$$D_r \propto K_0^{1/2} D_v^{1/2}.$$

При высокой плотности стоков и высокой температуре преобладает отжиг дефектов на фиксированных стоках и в таких случаях

$$C_v = C_s K_0 / K_{vs}, \quad (13.32)$$

$$C_i = C_s K_0 / K_{is}, \quad (13.33)$$

т.е.
$$D_r \propto K_0.$$

В последнем случае коэффициент радиационно-ускоренной диффузии не зависит от коэффициента диффузии вакансий. В полученные упрощенные выражения (13.32) и (13.33) для установившегося состояния не входит коэффициент диффузии наиболее подвижных частиц.

Анализ результатов исследований показал, что модель Ломера не в состоянии удовлетворительно описать реальные сложные системы. Для их адекватного описания необходимо учитывать еще ряд процессов, связанных с изменениями концентрации стоков, взаимодействием дефектов между собой и с примесями и других явлений.

Радиационно-ускоренная диффузия играет значительную роль также в разработке новых технологий, таких как ионная имплантация и профилирование состава материала по глубине методом катодного распыления. Для подобных процессов при описании движения точечных радиационных дефектов наряду с моделью Ломера необходимо учитывать также механизм каскадного перемешивания, вклад которого в миграцию дефектов значителен.

13.4.2. Явление радиационной гомогенизации сплавов урана

Вследствие некоторых особенностей урана, затрудняющих его использование в реакторах, было предпринято много попыток улучшить его свойства путем легирования. В частности, улучшение

свойств урана может быть достигнуто за счет добавки небольших количеств таких элементов, как Al, Fe, Nb, Mo, Zr и др., которые, не изменяя α -основы урана, приводят к созданию выделений интерметаллидов дисперсного типа и способствуют уменьшению величины зерна. Однако более радикальное изменение свойств металлического урана можно достигнуть с помощью добавок таких легирующих компонентов, которые переводят α -уран в другое фазовое состояние. Так, если к урану добавить 9–10 мас.% Mo или 10 мас.% Nb, то эти элементы при температурах выше 600 °С образуют твердые растворы на основе кубической γ -модификации урана и после закалки или нормального, не слишком медленного охлаждения такие сплавы устойчиво сохраняются при низких температурах¹.

Сплавы на основе γ -урана являются радиационно-стойкими при облучении в реакторах при низких и средних температурах. В них отсутствуют явления радиационного роста (см. п. 13.2.1), образцы после облучения сохраняют свою форму и гладкую поверхность. Кроме того, сплавы урана с Mo и Nb лучше сопротивляются коррозии, чем α -уран, и обладают повышенными механическими свойствами. Однако сплавы урана с 9 мас.% Mo или 10 мас.% Nb не вполне устойчивы при температурах ниже 570–650 °С. Так, после длительной выдержки в области температур 400–550 °С твердый раствор молибдена в γ -уране распадается на две фазы – α и $\delta(\gamma')$ (α -фаза содержит ~ 0,5 % Mo, а $\delta(\gamma')$ -фаза представляет собой соединение U_2Mo , содержащее ~ 15 % Mo; δ -фаза имеет тетрагональную решетку, ячейка которой составляется из трех объемноцентрированных ячеек, подобных ячейкам γ -урана, но тетрагонально деформированных ($c/a = 0,93$)). При этом образуется эвтектоидная структура, представляющая собой при электронно-микроскопическом наблюдении смесь чередующихся пластинок α - и $\delta(\gamma')$ -фаз (рис. 13.23). Степень дисперсности получающейся эвтектоидной структуры (значение периода эвтектоида λ – суммарной толщины двух пластинок α - и $\delta(\gamma')$ -фаз) зависит от температуры отжига (рис. 13.24).

¹ Физическое материаловедение. – Т. 7. П. 30.1.10.

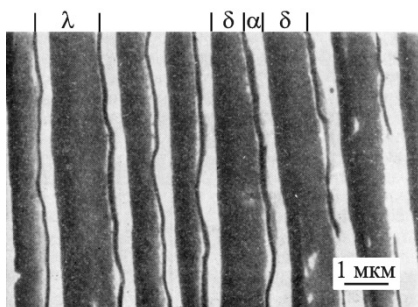


Рис. 13.23. Электронномикроскопический снимок эвтектидной структуры α -уран + δ - U_2Mo сплава U-9 мас.% Mo после отжига при температуре 550 °C в течение 1000 ч

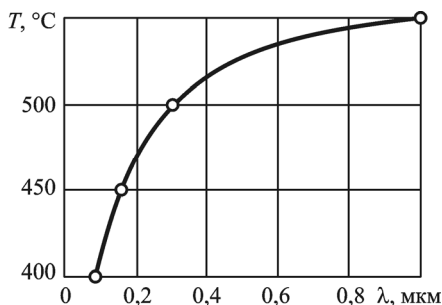


Рис. 13.24. Зависимость периода λ эвтектоида α -уран + δ - U_2Mo от температуры отжига

В сплаве урана с 10 мас. % Nb при закалке с температуры 700–800 °C образуется однородный твердый раствор на основе решетки γ -урана. Отжиг в области температур 400–450 °C также вызывает распад твердого раствора с образованием структуры пластинчатого эвтектоида. Период чередования пластинок, как и в случае сплава системы U–Mo, зависит от температуры отжига.

Исследования поведения сплавов U-9 мас.% Mo в различном исходном состоянии под действием облучения показали, что в то время, как гомогенный сплав сохраняет свою структуру, отожженный сплав, находящийся в состоянии распада, в процессе облучения постепенно переходит в гомогенное состояние: α -фаза исчезает и возникает однородный твердый раствор молибдена на основе γ -урана (рис. 13.25).

Первым результатом облучения отожженных сплавов урана является *разупорядочение упорядоченной структуры* $\delta(\gamma')$ -фазы, наступающее после облучения до флюенсов $(0,7-1,0) \cdot 10^{17}$ нейтр./см² (рис. 13.25,б). Далее идет более медленный процесс *радиационной гомогенизации*, который проявляется в постепенном ослаблении

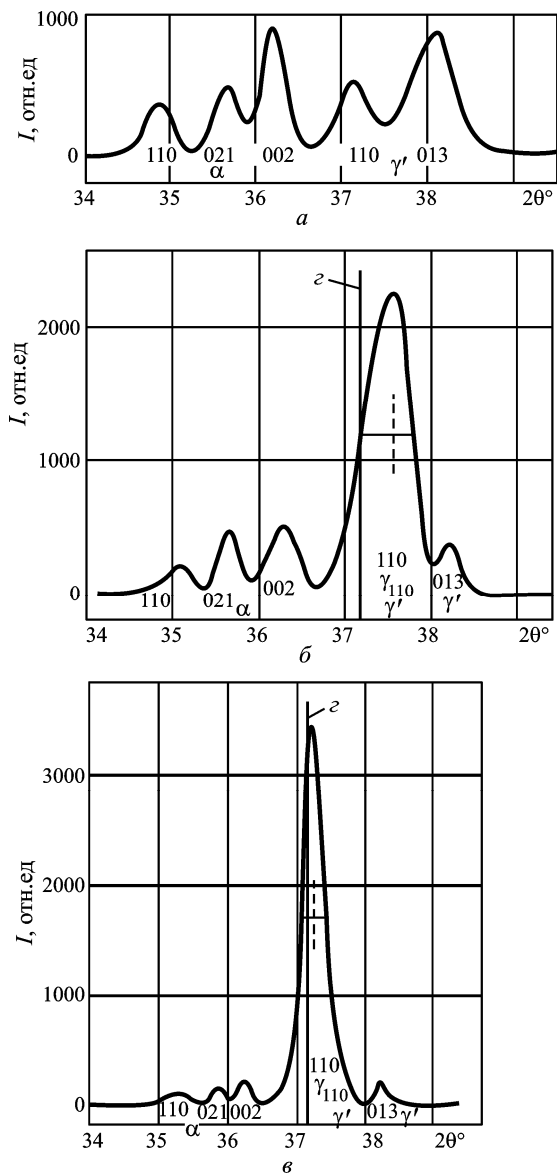


Рис. 13.25. Изменение рентгенограмм сплава U-9 мас.% Мо после облучения флюенсом равным $0,7 \cdot 10^{20}$ нейтр./см²:

a – исходное гетерогенное состояние; *б* – разупорядочение δ -фазы;
в – гомогенизация; δ – положение линии 110 для гомогенного образца

линий α -фазы и усилении линий γ -фазы, смещающихся к положению, которое соответствует периоду решетки γ -урана со средней концентрацией Mo, равной 9 мас.% (рис. 13.25,б).

Процесс гомогенизации можно наблюдать с помощью измерений изменения электрического сопротивления образцов (рис. 13.26). Переход структуры сплавов от эвтектоида ($\alpha + \delta$ -фазы) к твердому раствору молибдена в γ -уране сопровождается изменением свойств сплава: значительным (на 15–25 %) повышением электрического сопротивления, уменьшением температурного коэффициента электросопротивления (в интервале температур от 0 до 100 °С гомогенный сплав имеет температурный коэффициент сопротивления равный нулю и даже может иметь отрицательные значения, исходя из чего можно установить эффект гомогенизации сплава), уменьшением на 1 % плотности сплава.

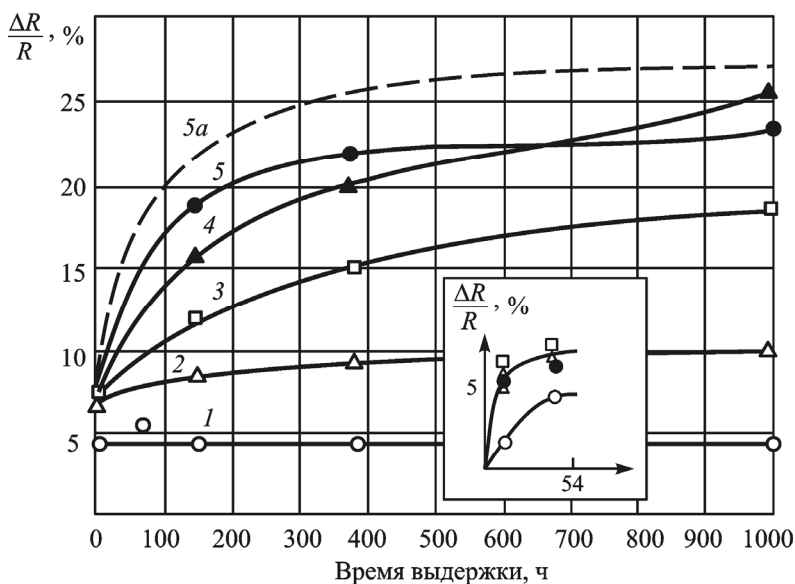


Рис. 13.26. Зависимость электросопротивления образцов сплавов U–9 мас.% Mo от времени выдержки при облучении нейтронами ($\phi = 2 \cdot 10^{13}$ нейтр./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$): 1 – закаленный (гомогенный) образец; 2–5 образцы, отожженные до облучения при температурах 550, 500, 450 и 400 °С соответственно; 5a – полная гомогенизация

Наблюдаемое явление структурных превращений в сплаве U–Mo под действием облучения было объяснено как следствие происходящего радиационного отжига. При этом сплав U–9 мас.% Mo переходит из гетерогенного состояния, термодинамически устойчивого при окружающей температуре, в гомогенное состояние твердого раствора на основе γ -урана, которое должно быть устойчиво лишь при температурах выше 570 °С. Такой переход можно понять, если предположить, что в локальных малых областях облучаемого сплава происходит мгновенный нагрев до высоких температур (образование термического пика, см. п. 13.1), производящий к полному разупорядочению и перемешиванию атомов. После быстрого охлаждения этой области в ней восстанавливается кристаллическая структура, однако вследствие высокой скорости охлаждения нормальные процессы диффузии не успевают пройти, и поэтому концентрация компонентов сплава оказывается усредненной. В результате насыщения молибденом вновь закристаллизовавшийся объем приобретает структуру γ -фазы. Процесс радиационной гомогенизации схематически показан на рис. 13.27.

Если имеется два соседних участка сплава с различной концентрацией некоторого легирующего элемента, то в случае, если область термического пика захватывает часть межфазной границы, то на этой границе также происходит выравнивание концентрации. Ряд последовательных ступеней такого выравнивания будет равнозначен существованию в сплаве некоторого диффузионного процесса, вызванного облучением, и можно определить коэффициент этой диффузии.

Допустим, что имеется слоистое распределение концентрации (рис. 13.28), соответствующее в одномерном измерении простой косинусоидальной зависимости

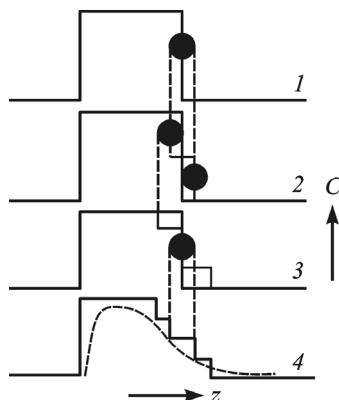


Рис. 13.27. Схематическое изображение процесса гомогенизации вследствие радиационной диффузии (1–4 – последовательные ступени выравнивания концентрации)

$$C(z) = C_0(1 + \alpha \cos 2\pi z/\lambda), \quad (13.34)$$

где λ – период эвтектоида в направлении z .

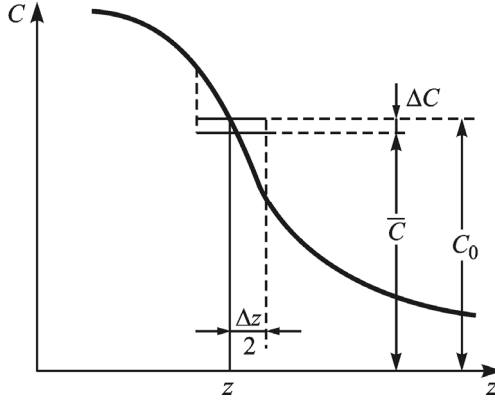


Рис. 13.28. Распределение концентрации легирующего элемента (к вычислению коэффициента радиационной диффузии)

После того, как тепловой импульс с пространственной протяженностью Δz попадет на участок с координатой z , произойдет выравнивание концентрации в области Δz . Если величина Δz мала по сравнению с периодом эвтектоида λ , то концентрацию в образовавшейся площадки можно считать равной концентрации в точке z после нагрева.

Новое значение концентрации $\bar{C}$ можно оценить как

$$\bar{C} = \frac{1}{\Delta z} \int_{z-\Delta z/2}^{z+\Delta z/2} C(z) dz. \quad (13.35)$$

После интегрирования уравнения (13.35) по интервалу Δz получаем

$$\bar{C} = C_0 \left(1 + \frac{\alpha \lambda}{\pi \Delta z} \cos \frac{2\pi z}{\lambda} \sin \frac{2\pi \Delta z}{\lambda} \frac{1}{2} \right). \quad (13.36)$$

Разлагая синус в ряд и ограничиваясь вторым членом разложения, имеем

$$\bar{C} = C_0 \left(1 + \alpha \cos \frac{2\pi z}{\lambda} - \alpha \frac{\pi^2}{6} \frac{(\Delta z)^2}{\lambda^2} \cos \frac{2\pi z}{\lambda} \right). \quad (13.37)$$

Сравнение полученного выражения с формулой (13.34) показывает, что в результате действия одного термического пика должно произойти местное изменение концентрации на величину

$$\Delta C = C_0 \alpha \frac{\pi^2 (\Delta z)^2}{6\lambda^2} \cos \frac{2\pi z}{\lambda}. \quad (13.38)$$

Можно считать, что весь объем металла пройдет через состояние термического пика за время Δt , которое оценивается как

$$\Delta t = \frac{\beta}{NV}, \quad (13.39)$$

где N – число пиков, создаваемых в единицу времени в единичном объеме, $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$; V – объем термического пика; β – коэффициент, больший единицы, учитывающий частичное наложение областей термических пиков (в дальнейшем будем считать $\beta = 1,6$).

Запишем уравнение

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{N}{\beta} \frac{\pi^2 V (\Delta z)^2}{6\lambda^2} C_0 \alpha \cos \frac{2\pi z}{\lambda}, \quad (13.40)$$

которое ввиду малости $\Delta z/\lambda$ можно приравнять к обычному диффузионному уравнению

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dz^2}. \quad (13.41)$$

Продифференцировав дважды уравнение (13.34), получим

$$\frac{d^2 C}{dz^2} = C_0 \alpha \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \cos \frac{2\pi z}{\lambda}. \quad (13.42)$$

Подставив последнее выражение в уравнение (13.41) и сравнив его с уравнением (13.40), получим формулу для оценки коэффициента диффузии:

$$D = \frac{NV(\Delta z)^2}{24\beta}. \quad (13.43)$$

Величину коэффициента диффузии D можно найти непосредственно из экспериментальных данных, если следить за процессом гомогенизации образцов по изменению их электрического сопротивления.

Для периодического распределения концентрации, зависящего от одной координаты z , концентрацию $C(z, t)$ в любой момент времени t можно определить, как

$$C(z, t) = C_0 + \sum_n C_n \cos \frac{2\pi n z}{\lambda} \times e^{-\frac{4\pi^2 n^2}{\lambda^2} D t}, \quad (13.44)$$

где C_n – коэффициенты разложения в ряд Фурье начального распределения концентрации.

Вследствие затухания высших гармоник через некоторое время после начала процесса, для установления времени его окончания необходимо определить только первую гармонику. Следовательно, время гомогенизации t_{Γ} можно найти, приравняв экспоненту

$$e^{-\frac{4\pi^2}{\lambda^2} D t}$$

к некоторому условному, минимальному значению, например, 0,1, т.е. предположив, что

$$\frac{4\pi^2}{\lambda^2} D t_{\Gamma} = \ln 10. \quad (13.45)$$

Уравнение (13.45) дает второе выражение для определения коэффициента диффузии. Используя уравнения (13.45) и (13.43), можно получить формулу для определения эффективного объема термического пика:

$$V = 1,82 \frac{\lambda^2 \beta}{N t_{\Gamma}}. \quad (13.46)$$

Экспериментальные данные показывают, что образцы сплава У–9 мас.% Мо, предварительно отожженные при температуре 400 °С в течение 700 ч, имеют структуру пластинчатого эвтектоида с периодом $\lambda = 0,08$ мкм. Под действием облучения нейтронами с плотностью потока $\phi = 2 \cdot 10^{13}$ нейтр./($\text{см}^2 \cdot \text{с}$) они переходят на 90 % в гомогенное состояние за время 300 ч. Подставив эти значения в формулу (13.46), получим, что $V = 5,94 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$ на один распад атома U^{235} . Этот объем содержит в себе около $6 \cdot 10^5$ атомов урана.

Из формулы (13.45) следует, что время гомогенизации должно быть прямо пропорционально квадрату периода пластинчатого

эвтектоида. Была сделана попытка проверить этот вывод экспериментально. Изменяя температуру отжига закаленного сплава U–9 мас.% Мо, были изготовлены образцы с разным периодом эвтектоида ($\alpha+\delta$). Затем получили экспериментальные зависимости электросопротивления образцов от времени их выдержки в реакторе (см. рис.13.26; кривая 1 построена для закаленного (гомогенного) образца, кривые 2–5 для образцов, отжигавшихся до облучения при температурах 550, 500, 450 и 400 °С соответственно).

Как видно на рис. 13.26, изменение электрического сопротивления всех образцов происходит в две стадии. В начале облучения ($t \sim 2$ ч) происходит резкое увеличение электросопротивления всех образцов. При дальнейшем облучении повышение электрического сопротивления гомогенного образца быстро затухает с выходом на насыщение при $t \approx 4$ ч. Электросопротивление облученных гетерогенных образцов возрастет и далее, причем скорость роста существенно зависит от степени дисперсности исходного эвтектоида. Из кривых 2–5 следует, что чем выше температура отжига образцов и, следовательно, больше размер пластинок эвтектоида (см. рис. 13.24), тем медленнее происходит увеличение электрического сопротивления. Следовательно, чем тоньше пластины эвтектоида, тем больше вероятность попадания зоны термического пика на границу фаз, и тем быстрее идет процесс гомогенизации под облучением.

Следует отметить, что прирост электросопротивления образца № 4 ($T_{\text{отж}} = 450$ °С) после облучения в течение 1000 ч оказался больше, чем для образца № 5 ($T_{\text{отж}} = 400$ °С). Это может быть объяснено тем, что образец № 5 во время отжига при температуре 400 °С не достиг полностью гетерогенного состояния. Пунктирной линией (кривая 5а) показан предполагаемый ход зависимости для образца № 5, если бы до облучения этот образец был полностью в гетерогенном состоянии.

Таким образом, можно утверждать, что установленное изменение электрического сопротивления обусловлено переходом в процессе облучения гетерогенной структуры сплава урана в гомогенную. Этот вывод подтверждается кривыми изменения температурного коэффициента электрического сопротивления гетерогенных образцов под действием облучения, приведенными на рис. 13.29.

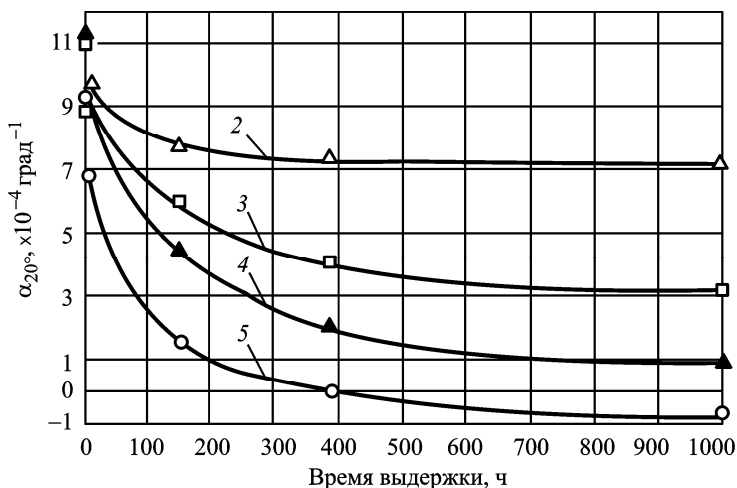


Рис. 13.29. Изменение температурного коэффициента электрического сопротивления образцов в зависимости от времени выдержки при облучении нейтронами ($\phi = 2 \cdot 10^{13}$ нейтр./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$) (2–5 соответствуют рис. 13.26)

Как видно на рисунке, с увеличением дозы облучения температурный коэффициент электросопротивления всех исходных гетерогенных образцов сплава U–9 мас.% Мо уменьшается, приближаясь к нулю. При этом температурный коэффициент электросопротивления образца, отожженного при $T_{\text{отж}} = 400^\circ\text{C}$ и имеющего структуру мелкодисперсного эвтектоида, после облучения в течение 400 часов также уменьшился до нуля, что практически полностью соответствует гомогенному состоянию.

При облучении сплава U–9 мас.% Мо происходит, с одной стороны, изменение концентрации Мо в α - и δ -пластинках, а, с другой, – изменение соотношения количества α - и δ -фаз. Учесть отдельно влияние этих факторов на электросопротивление сплава трудно. Однако, образцы, будучи подобными друг другу в исходном состоянии, остаются такими же и во все время процесса гомогенизации при облучении, отличаясь только периодом структуры и, следовательно, временем достижения одинаковых структурных состояний (см. рис. 13.29).

Более быстрое увеличение при облучении электросопротивления отожженных (гетерогенных) образцов по сравнению с закаленными (см. рис. 13.26) в свое время было объяснено, как результат

проявления процесса разупорядочения δ (γ')-фазы, протекающего быстрее, чем более медленный (продолжительный) процесс радиационной диффузии, приводящий к гомогенизации сплава. Последующие рентгенографические исследования подтвердили существование разупорядочения δ -фазы, которое предшествует диффузии.

Быстрый процесс разупорядочения δ -фазы в гетерогенном сплаве естественно считать первым результатом действия термических пиков. Он заканчивается полностью за время, достаточное, чтобы весь материал однажды прошел через состояние термического пика. Согласно диаграмме состояния системы U–Mo, δ -фаза существует устойчиво лишь до температуры ~ 600 °C, выше которой она переходит в неупорядоченный твердый раствор. Для разрушения порядка в упорядоченной решетке этой фазы достаточно создания атомных смещений в пределах всего одной – двух ячеек, иначе говоря, протяженность пути диффузии и длительность времени, требующиеся для этого, очень малы. Следовательно, даже небольшой нагрев (до температур, незначительно превышающих 1000 °C) уже должен быть достаточным, чтобы вызвать нарушение порядка за то короткое время, пока существует термический пик, и вместе с тем восстановить правильную структуру твердого раствора.

Возможность прохождения при облучении двух противоположных процессов в одном и том же сплаве – распада твердого раствора на две фазы и обратного перехода гетерогенной структуры в гомогенную хорошо демонстрируется на примере сплава U–3 % Mo. Облучение этого сплава в отожженном состоянии (состоянии распада твердого раствора) приводит к увеличению его относительного электросопротивления на величину от 0,9 до 11 % при изменении длительности облучения от 1 до 840 ч. При облучении этого же сплава в закаленном состоянии электросопротивление уменьшается на 0,9 и 15 %, соответственно за те же времена. Очевидно, что уменьшение электросопротивления обусловлено явлением старения и распадом закаленного твердого раствора, которое ускоряется под действием облучения.

Экспериментальные исследования процессов гомогенизации сплавов урана с молибденом и ниобием были проведены также при облучении в «холодном канале» реактора при температурах, начиная от -90 °C. На основании полученных результатов был сделан вывод, что скорость гомогенизации или коэффициент «радиацион-

ной диффузии» не зависит от температуры в интервале $T_{\text{обл}}$ от -90 до 200 °С, а определяется дозой облучения и числом делений атомов урана в единице объема в одну секунду.

Следует отметить, что явление гомогенизации, вызываемое нейтронным облучением, можно наблюдать и в обычных (неделяющихся) материалах, что подтверждено экспериментально.

13.4.3. Аморфизация сплавов под облучением

Разрушение правильного строения кристаллов с временным переходом вещества в аморфное, неупорядоченное состояние уже отмечалось выше на примере быстрого разупорядочения δ -фазы U_2Mo и растворения эвтектоида. В этих случаях после разрушения кристаллическая решетка вновь воссоздавалась, но в виде другой фазы. Однако вторичная кристаллизация, как показали исследования, иногда может и не происходить, и вещество в таком случае может сохранить аморфную (нерегулярную) структуру.

Существование аморфизации урановых сплавов под влиянием нейтронного облучения было показано на интерметаллидном соединении U_6Fe и на соединении U_3Si . Было установлено, что после облучения дозой $1,06 \cdot 10^{19}$ дел/см³ рентгеновские дифракционные линии соединения U_3Si исчезают, а плотность вещества при этом уменьшается на 3,8 %.

Исследовали также аморфизацию сплавов U-Fe на образцах, содержащих 1, 2 и 3,77 мас.% Fe. Последний сплав соответствует чистому интерметаллидному соединению U_6Fe . Первые два типа образцов имели 10 % обогащение и облучались при температурах ниже 300 и 400 °С, а общее выгорание составляло 0,11 и 0,14 ат.% соответственно. Образцы U_6Fe облучались при температуре не превышающей 65 °С при степени выгорания равной $5 \cdot 10^{-4}$ ат.%.

После облучения образцов U_6Fe до флюенса $1,3 \cdot 10^{18}$ нейтр./см² проводили рентгеновские исследования (рис.13.30).

Как видно на рис.13.30,*а*, до облучения на дифрактограммах присутствовали линии интерметаллида U_6Fe и более слабые линии α -урана. Последние появились потому, что сплав не был приведен полностью в состояние равновесия, так как U_6Fe образуется по перитектической реакции при температуре 815 °С. После облучения линии урана остались той же интенсивности, что и раньше, а линии

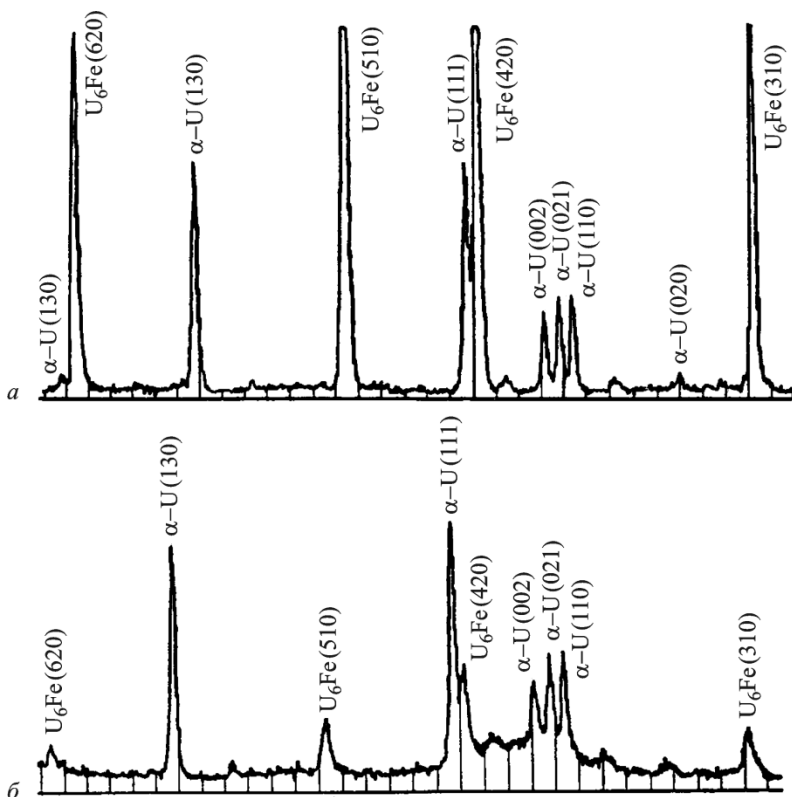


Рис. 13.30. Рентгенограммы сплава U-3,77 мас.% Fe до облучения (а) и после облучения нейтронами (б)

интерметаллида ослабли настолько, что обнаруживались лишь в виде небольших размытых следов (рис.13.30,б). Показано, что с увеличением флюенса от $4 \cdot 10^{16}$ до $1,5 \cdot 10^{18}$ нейтр./см² линии урана постепенно ослабевают, но изменения их углового положения не замечено. При этом общая плотность образцов понижается на 3,2 %, искажается форма образцов, создается грубая шероховатость и трещины на поверхности.

Металлографические исследования показали (рис. 13.31), что микроструктура зерен, соответствующих интерметаллидной фазе, после облучения оказывается деформированной, имеет вид сильно извилистых волокон.

В соединениях урана также наблюдали случаи исчезновения кристаллической структуры, т.е. явления аморфизации под действием облучения. В частности, аморфное превращение при облучении претерпевает оксид U_3O_8 . Рентгенограммы образцов из этого оксида, облученных при температуре ниже $75^\circ C$, показывают сначала ослабление и размытие, а затем при увеличении флюенса и полное исчезновение дифракционных линий.

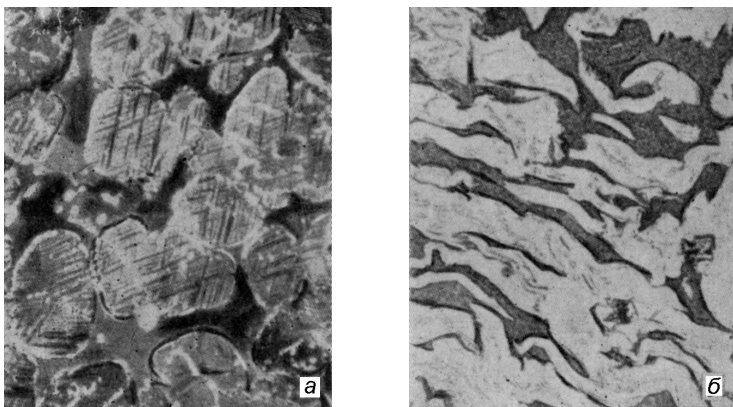


Рис. 13.31. Микроструктура сплава $U-3,77 \text{ мас.\% Fe}$ до облучения (а) и после облучения нейтронами (б)

Было обнаружено, что неделящиеся вещества Al_2O_3 , ZrO_2 , $ZrSiO_4$ при нейтронном облучении в присутствии делящегося материала (оксида UO_2) также подвергаются аморфизации, хотя прямое влияние нейтронного облучения на аморфизацию этих веществ отсутствует. Очевидно, что причиной аморфизации соединений неделящихся материалов при наличии оксида UO_2 служат осколки деления, образующиеся при делении UO_2 . Однако было установлено, что все «аморфизирующиеся» под действием осколков деления вещества являются анизотропными, имеющими более сложную кристаллическую решетку. Считается, что явление аморфизации есть результат перемешивания атомов в термическом пике и последующего быстрого охлаждения. При этом атомы не успевают расположиться в виде упорядоченной кристаллической решетки. Можно считать, что такие материалы представляют собой перемешанную структуру в области термического пика.

13.4.4. Сегрегация элементов в сплавах при облучении

Первоначально эффект *радиационно-индуцированной сегрегации* был обнаружен в образцах облученной стали Fe-18Cr-8Ni-1Si. Затем и в ряде других сплавов, в том числе бинарных, в результате облучения вблизи различных дефектов-стоков (дислокационных петель, пор, границ зерен и др.) наблюдалась сегрегация растворенных атомов, которая часто сопровождалась выделением новой фазы в твердом растворе.

Наибольшее число исследований эффекта сегрегации проведено в модельных бинарных сплавах. Например, в двойных сплавах на основе никеля наблюдалась сегрегация «надразмерных» растворенных атомов Al, Ti, Mo, Cr, Mn, Au и «подразмерных» атомов Be, Si (рис. 13.32). Эффект был отмечен как в насыщенных, так и в низколегированных твердых растворах.

Как видно на рис. 13.32, для «надразмерных» атомов (Mo, Ti, Al) наблюдается обедненная зона в области, непосредственно прилегающей к поверхности, которая предшествует области обогащения легирующими элементами. В случае атомов Si наблюдается обогащение приповерхностной зоны, за которой следует обедненная зона шириной около 100 нм. Проведенный Оже-анализ показал, что обогащение приповерхностного слоя достигает по атомному содержанию Si до ~35 % и сопровождается образованием приповерхностной пленки новой Ni_3Si -фазы.

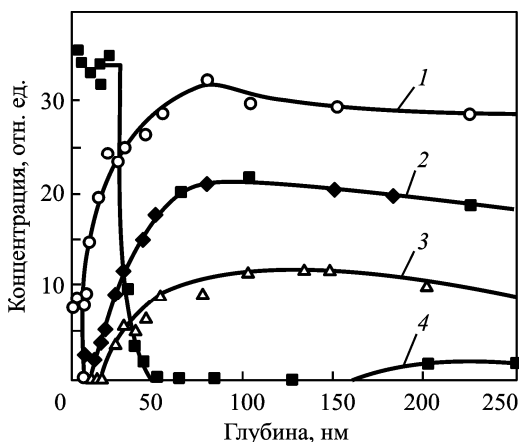


Рис. 13.32. Профили распределения растворимых атомов в бинарных сплавах никеля, облученных ионами Ni^+ с энергией 3,5 МэВ:

1 — 1 мас.% Mo, $T = 617^\circ\text{C}$, $D = 11,2$ сна;

2 — 1 мас.% Ti, $T = 500^\circ\text{C}$, $D = 8,5$ сна;

3 — 1 мас.% Al, $T = 620^\circ\text{C}$, $D = 10,7$ сна;

4 — 1 мас.% Si, $T = 560^\circ\text{C}$, $D = 8,5$ сна

Наблюдаемые сегрегационные явления объясняются *обратным эффектом Киркендалла* и образованием подвижных комплексов дефект – примесный атом.

*Эффект Киркендалла*¹ имеет место при наличии градиента концентрации в твердом растворе и различии коэффициентов диффузии компонентов. Как известно, отжиг биметаллической диффузионной пары при повышенной температуре вызывает перемещение границы раздела относительно концов образца. Это движение границы известно как эффект Киркендалла и обусловлено различной скоростью диффузии компонентов сплава. При этом разность потоков атомов, составляющих компонентов сплава, уравнивается соответствующим потоком дефектов. Эффект Киркендалла свидетельствует о том, что градиент концентрации компонентов сплава может быть обусловлен потоком дефектов относительно плоскости раздела.

При облучении мощные потоки дефектов возникают только тогда, когда оба типа дефектов (вакансии и межузельные атомы) подвижны. В противном случае преобладает рекомбинация, и массоперенос на большие расстояния, приводящий к перераспределению концентрации атомов, невелик. Температурный интервал, в котором в результате сегрегации, управляемой потоками дефектов, может происходить перераспределение компонентов сплава на значительные расстояния, такой же, как и в случае вакансионного распухания (от 0,25 до 0,55 $T_{пл}$). Генерируемые в процессе облучения потоки дефектов на стоки и возникающий градиент концентрации дефектов индуцирует поток компонентов сплава. Следовательно, потоки точечных дефектов могут создавать градиенты концентраций растворенных атомов в первоначально однородных сплавах. Это явление и называется обратным эффектом Киркендалла.

Обратный эффект Киркендалла может обеспечиваться как вакансиями, так и межузельными атомами радиационного происхождения. Это проиллюстрировано на рис. 13.33,а для двойного сплава из компонент А–В при наличии градиента вакансий вблизи стока.

¹ Физическое материаловедение. – Т.1. П. 3.4.4.

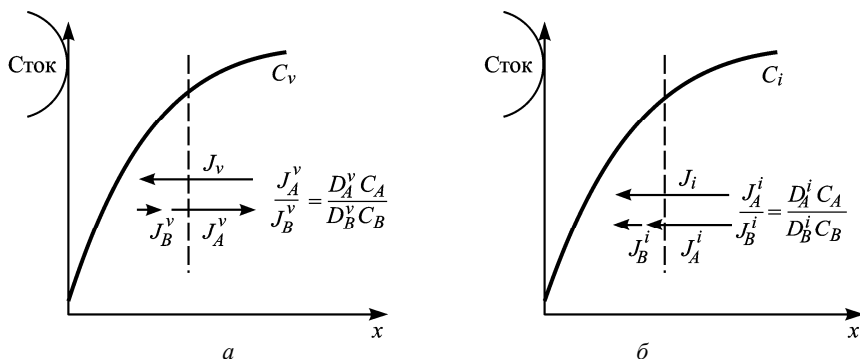


Рис. 13.33. Схематическое изображение обратного эффекта Киркендалла, вызванного потоком вакансий (а) и межузельных атомов (б)

Градиент вакансий генерирует вакансионный поток J_v , направленный в сторону стока, что в свою очередь индуцирует равный по величине поток атомов ($J_A^v + J_B^v$) в противоположном направлении (здесь J_A^v и J_B^v – потоки по вакансиям атомов A и B соответственно). Поскольку потоки J_A^v и J_B^v переносят атомы A и B в количестве, пропорциональном их локальным атомным концентрациям C_A и C_B и *парциальным коэффициентам диффузии* D_A^v и D_B^v , то очевидно, что состав сплава вблизи стока не изменяется при условии, что $D_A^v = D_B^v$. Однако, если $D_A^v \neq D_B^v$, то концентрация, создаваемая оттоком быстродиффундирующего компонента в направлении от стока, будет больше его концентрации в необлученном сплаве. Поэтому обратный эффект Киркендалла, обусловленный вакансионным потоком, всегда вызывает обеднение окрестности стока компонентом, имеющим большую скорость диффузии, и обогащение компонентом с меньшим парциальным коэффициентом диффузии.

Обратный эффект Киркендалла также может вызываться и потоком межузельных атомов. Однако из-за того, что поток межузельных атомов и связанные с ним потоки атомов J_A^i и J_B^i имеют одно направление (рис. 13.33,б), любая разность парциальных коэффициентов диффузии по межузельному механизму будет вызы-

вать преимущественный перенос более подвижных атомов в сторону стока и приводить к его обогащению данным элементом. Кроме того, оба варианта эффекта Киркендалла, зависящие от соотношения параметров D_A^v/D_B^v и D_A^i/D_B^i , могут способствовать или противодействовать один другому при сегрегации компонент вблизи стока.

Для случая концентрированных сплавов получено следующее соотношение между установившемся градиентом концентрации компонента A и градиентом концентрации вакансий:

$$\nabla C_A = D_i^B D_i^A (D_A^v/D_B^v - D_A^i/D_B^i) \nabla C_v / \alpha (D_i^B D_A^r + D_i^A D_B^r), \quad (13.47)$$

где D_i^A и D_i^B – парциальные коэффициенты диффузии межузельного атома путем обмена местами с атомами A и B соответственно; D_A^r и D_B^r – общие коэффициенты *радиационно-ускоренной диффузии* (см. п. 13.4.1) атомов A и B ; α – термодинамический фактор, отличающийся от единицы для неидеальных растворов. Две возможные ситуации, вытекающие из соотношения (13.47), схематично показаны на рис. 13.34.

Обеднение области, прилегающей к стоку, компонентом A происходит тогда, когда $D_A^v/D_B^v > D_A^i/D_B^i$ (рис. 13.34,а), т.е. когда перенос атомов A по вакансионному механизму преобладает над межузельным, и, наоборот, обогащение окрестности стока атомами A происходит в случае, когда $D_A^v/D_B^v < D_A^i/D_B^i$ (рис. 13.34,б). В общем, максимальное обогащение области вблизи стока компонентом A реализуется в случае, когда атомы A диффундируют только по междоузлиям, а атомы B – только по вакансиям.

Обеднение области, прилегающей к стоку, компонентом A происходит тогда, когда $D_A^v/D_B^v > D_A^i/D_B^i$ (рис. 13.34,а), т.е. когда перенос атомов A по вакансионному механизму преобладает над межузельным, и, наоборот, обогащение окрестности стока атомами A происходит в случае, когда $D_A^v/D_B^v < D_A^i/D_B^i$ (рис. 13.34,б). В общем, максимальное обогащение области вблизи стока компонентом A реализуется в случае, когда атомы A диффундируют только по междоузлиям, а атомы B – только по вакансиям.

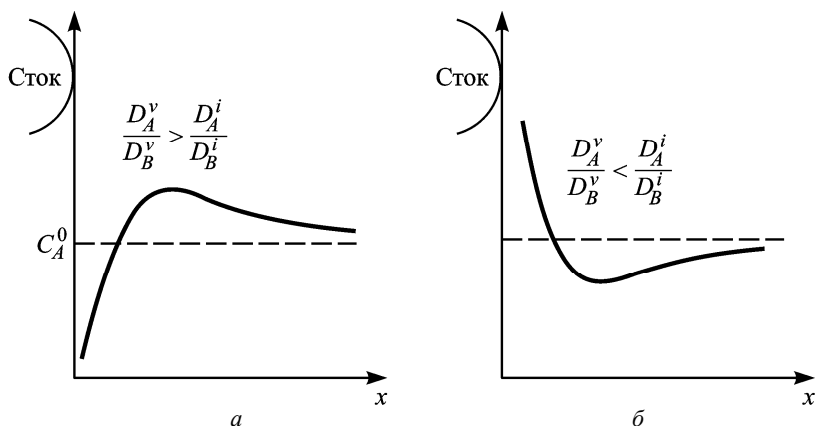


Рис. 13.34. Влияние соотношений парциальных коэффициентов диффузии на распределение по глубине от стока растворенных атомов A

Кроме обратного эффекта Киркендалла, сегрегация может быть обусловлена возникновением подвижных смешанных комплексов типа «вакансия – растворенный атом» или «растворенный атом – собственный межузельный атом». При этом считается, что такие комплексы до момента своей термической диссоциации, совершая случайные блуждания по кристаллической решетке, могут проходить значительные расстояния. Поэтому их можно рассматривать как самостоятельные компоненты, диффундирующие по градиенту собственной концентрации. В первоначально однородном сплаве потоки таких смешанных комплексов направлены к стокам, в результате чего область стока обогащается каким-либо одним из компонентов сплава. Вклад в сегрегацию различных смешанных комплексов зависит от их энергии связи и энергии миграции.

Рассмотренные механизмы вносят определенную ясность в температурную зависимость эффекта сегрегации. В частности, при сравнительно невысоких температурах, когда вакансии неподвижны, сегрегация может быть обусловлена миграцией комплексов «растворенный атом – собственное внедрение», например, в виде смешанной гантели. Однако с повышением температуры эти комплексы становятся менее стабильными и менее эффективными, и поэтому возрастает роль обратного эффекта Киркендалла.

13.4.5. Радиационно-индуцированная сегрегация атомов в сплавах

Выделение новой фазы в сплавах при облучении преимущественно происходит на поверхности и протяженных дефектах кристаллической решетки (дислокациях, порах, границах блоков и зерен), что обусловлено радиационно-индуцированной сегрегацией одного из компонентов сплава на данных стоках. В принципе образование стабильных зародышей новой фазы может происходить и в областях кристалла, не содержащих протяженных дефектов (гомогенное зарождение) вследствие *радиационно-индуцированной сегрегации* (разделения) атомов сплава. Однако в большинстве случаев новая фаза образуется гетерогенно на границах зерен, дислокациях и других дефектах, где работа образования зародыша меньше.

При облучении высокоэнергетическими частицами образование зародышей вдали от протяженных стоков становится более вероятным. Это обусловлено тем, что область повреждения, оставшаяся на месте прохождения каскада атом-атомных соударений, имеет характерную структуру распределения точечных дефектов: в центре формируется *обедненная* атомами зона, по периферии которой располагаются межузельные атомы (см. п. 12.7.4). При этом в сплавах возможна такая ситуация, когда обедненная зона будет «залечиваться» преимущественно атомами одного вида. В результате этого могут образоваться области, обогащенные одним из компонентов сплава, которые в дальнейшем будут служить зародышами новой фазы.

Процесс образования в сплаве локальных областей с отличным от исходного химическим составом может происходить следующим образом (рис. 13.35).

При прохождении каскадов атомных соударений в кристалле первоначально формируется обедненная зона, насыщенная вакансиями (область 1 на рис. 13.35,а), по периферии которой расположена область обогащения межузельными атомами компонентов *A* и *B* сплава, вынесенными из области 1 в область 3 в процессе образования каскадной области повреждения (КОП). При этом на стадии образования КОП атомы *A* и *B* выносятся из области 1 пропорционально их исходной концентрации в сплаве. В упорядоченных сплавах можно выделить в области повреждения еще и зону разу-

порядочения (область 2 на рис. 13.35), формирующуюся в результате цепочек замещающих соударений. Время существования указанных областей составляет около 10^{-13} – 10^{-12} с, а затем сразу же следует отжиг дефектов, т.е. процесс залечивания обедненной зоны.

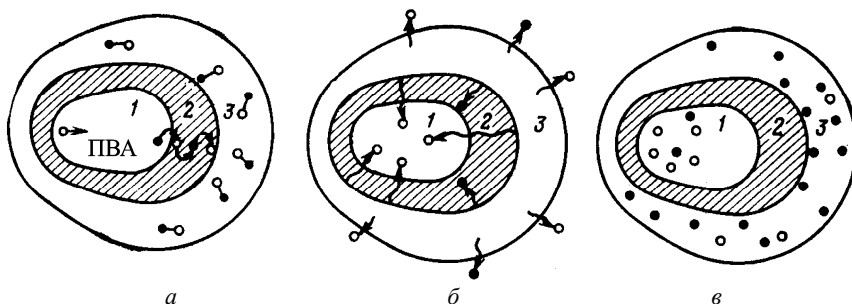


Рис. 13.35. Механизм радиационно-индуцированной сепарации разноименных атомов в сплаве $A-B$ (● – атомы A , ○ – атомы B):

a – стадия сепарации, протекающая за счет каскада атомных соударений; $б$ – отжиг зоны повреждения – преимущественный возврат атомов B из области 3 в область 1; $в$ – заключительная стадия сепарации – образование области с повышенным содержанием атомов B в области 1 и зоны с пониженным содержанием атомов B в области 3 (1 – обедненная зона, 2 – область замещающих соударений, 3 – зона внедрения межузельных атомов)

Отжиг осуществляется рекомбинацией близко расположенных межузельных атомов и вакансий, а также путем термоактивируемой диффузии межузельных атомов, на скорость которой влияют поля напряжений, создаваемых из-за послекаскадного распределения дефектов. Так, область 1 будет областью растяжения вследствие присутствия в ней вакансий, а область 3 – областью сжатия, обусловленного присутствием межузельных атомов. На каждый мигрирующий межузельный атом будет действовать сила, выталкивающая его из этой области для снятия напряжений. Данная выталкивающая сила пропорциональна градиенту энергии взаимодействия $U(r)$ межузельного атома с полем напряжений, определяемой как

$$U(r) = -\frac{4}{3}\pi r^3 \varepsilon \sigma_{yy}, \quad (13.48)$$

где r – радиус поры, которая имеется для межузельного атома в кристалле; $r(1 + \varepsilon)$ – радиус межузельного атома; ε – параметр раз-

мерного несоответствия межузельного атома и поры; σ_{yy} – сумма диагональных составляющих тензора напряжений, действующих на дефект со стороны других межузельных атомов в области 3.

Так как в области 3 находятся атомы A и B , то если радиус атомов B больше радиуса атомов A , энергия взаимодействия и соответственно выталкивающая сила для атомов B будут больше, чем для атомов A . Это приведет к тому, что атомы B будут предпочтительнее покидать область 3, чем атомы A (см. рис. 13.35,б), причем выталкиваться из области 3 будут не только атомы B , выбитые из области 1 на стадии образования зон радиационного повреждения, но и атомы B , находящиеся в узлах решетки и перешедшие в междоузлия вследствие действия выталкивающей силы. В результате этого произойдет сепарация компонентов сплава: область 1 обогатится элементом B , а область 3 – элементом A (см. рис. 13.35,в).

Кроме того, известно, что межузельные атомы в металлах с кубической кристаллической решеткой образуют гантельные конфигурации¹. При этом возможны три типа гантельных образований: гантели из атомов одного типа ($A-A$, $B-B$) и смешанные гантели ($A-B$). Оказалось, что при наличии градиента напряжений атомы большего радиуса (например, атомы B) предпочтительнее покидают смешанные гантели и мигрируют в направлении уменьшения напряжений. В результате этого число атомов B , покинувших область 3, больше числа атомов A и в область 1 будут диффундировать преимущественно атомы B .

Таким образом, после отжига зоны радиационного повреждения получается, что в области 1 будет повышена концентрация компонента B (элемента с большим атомным радиусом), а в области 3, наоборот, компонента A , имеющего меньший радиус. Следует отметить, что описанный механизм сепарации может реализоваться только при температурах, при которых вакансии неподвижны. С повышением температуры встречный поток вакансий будет захватывать мигрирующие атомы B и уменьшать их приток к обедненной зоне 1.

Дальнейшая судьба обогащенной области, которая может быть зародышем новой фазы, будет зависеть, в первую очередь, от соот-

¹ Физическое материаловедение. – Т. 1. П. 2.1.

ношения его размера и размера критического зародыша при данных термодинамических условиях. При этом с увеличением энергии бомбардирующих частиц размер обогащенной области и вероятность образования стабильного зародыша новой фазы должны расти.

13.4.6. Упорядочение и разупорядочение сплавов под облучением

Как следует из представленных выше данных, воздействие облучения может быть двояким: оно может привести к нарушению устойчивого состояния сплава и переводить его в другое условно устойчивое метастабильное состояние, но может действовать и наоборот: сплавы, находящиеся в нестабильном состоянии, приближать к более стабильному равновесию.

Причиной первого вида воздействия являются дальние атомные смещения, заставляющие атомы покидать свои структурные позиции и занимать новые места, что может вести к нарушению устойчивости кристаллических структур. Сосредоточенные повреждения (тепловые пики или пики смещения) могут создавать центры зарождения новых фаз.

Второй вид воздействия связан с тем, что накапливающиеся радиационные дефекты, в первую очередь вакансии, облегчают перемещения атомов и тем самым ускоряют диффузионные процессы, ведущие к установлению равновесия. Оба процесса, приводящие к противоположным результатам, могут проходить одновременно, чередуясь в зависимости от интенсивности и общего количества создаваемых повреждений, а также в зависимости от температурного интервала, в котором проводится облучение.

Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о сложном характере и степени структурных изменений в упорядочивающихся сплавах при облучении высокоэнергетическими частицами. Эти изменения зависят, как и в других твердых телах, во-первых, от типа кристаллической структуры, состава, степени упорядоченности сплава и, во-вторых, от вида и энергии повреждающих частиц, интенсивности облучения, флюенса и температуры облучения.

Установлено, что при одних условиях облучения упорядочивающихся сплавов протекает процесс *упорядочения*, а при других, наоборот, *разупорядочения*. При определенных температурах облучения, но не выше критической температуры разупорядочения, эти процессы могут протекать одновременно, и может наступать равновесие (баланс) между скоростями упорядочения и разупорядочения при облучении.

Радиационно-ускоренное упорядочение сплавов обусловлено диффузионным процессом перемещения атомов, контролируемым термически активированной миграцией точечных дефектов радиационного происхождения. Облучение, ускоряя этот процесс, приводит разупорядоченный сплав к более равновесному, упорядоченному состоянию. Степень ускорения процесса упорядочения определяется, прежде всего, скоростью повреждения материала (интенсивностью облучения) и температурой облучения. Эффект радиационного упорядочения при низких температурах практически не наблюдается и имеет место лишь в определенной области температур, причем с увеличением скорости повреждения эта область смещается в сторону низких температур. Обычно радиационно-ускоренное упорядочение сплавов происходит и при температурах, когда скорость процесса упорядочения при отсутствии облучения практически неощутима, т.е. влияние облучения на упорядочение сплавов как бы равносильно повышению температуры протекания процесса.

В настоящее время накоплено значительное количество результатов по влиянию облучения на процесс упорядочения сплавов (Zr_3Al , Cu_3Au , $CuAu$, Ni_3Mn , Ni_3Fe , Fe_3Al и др.), которые в основном укладываются в рамки рассмотренных качественных положений. Большинство экспериментальных данных находятся в хорошем согласии с вакансионным механизмом упорядочения сплавов под облучением. В то же время не исключено, что определенный вклад в процесс радиационного упорядочения вносит миграция межузельных атомов.

Разупорядочение сплавов обычно наблюдается при средних и высоких флюенсах и сравнительно небольших температурах облучения. Было предложено функциональное соотношение между степенью дальнего порядка α и флюенсом нейтронов (Φ):

$$\alpha = \alpha_0 \exp(-A\Phi), \quad (13.49)$$

где α_0 – степень дальнего порядка исходного сплава, A – постоянный коэффициент.

Эффект разупорядочения структуры наблюдается не только в результате облучения быстрыми нейтронами или высокоэнергетическими ионами, но и при облучении частицами, не создающими каскады атом-атомных соударений. Например, процесс разупорядочения первоначально упорядоченного сплава Zr_3Al в результате облучения электронами ($E = 1$ МэВ) при температуре 320 К протекает также в соответствии с экспоненциальной зависимостью вида (13.49).

При оценках числа смещенных атомов, необходимых, чтобы обеспечить наблюдаемую степень разупорядочения, было установлено, что число разупорядоченных атомов примерно в четыре раза превышает число стабильных смещений, возникающих при облучении. Привлечение концепции термического пика для объяснения этого расхождения дало неудовлетворительные результаты. Более удачным оказалось представление о замещающих столкновениях. Известно (см. п. 12.7.1), что при формировании одного стабильного атомного смещения происходит несколько замещающих соударений. Это в принципе может объяснить наблюдаемое расхождение в числе смещенных и разупорядоченных атомов.

13.5. Радиационное упрочнение и охрупчивание

Образующиеся в процессе облучения радиационные нарушения вызывают существенное изменение характеристик прочности материалов (пределов текучести и прочности, твердости и др.). При этом, как правило, наблюдается радиационное упрочнение, которое почти всегда сопровождается значительным уменьшением пластичности (вязкости разрушения и относительного удлинения) облучаемых материалов – явление *радиационного охрупчивания*. Поэтому нетрудно предположить, что между радиационным упрочнением и охрупчиванием существует определенная связь.

Относительно природы явления радиационного упрочнения к настоящему времени утвердилось два объяснения (механизма). В одном упрочнение связывают с тем, что создаваемые при облуче-

нии радиационные дефекты являются дополнительными центрами закрепления дислокаций и снижают эффективность действия источников дислокаций, а в другом – связывают с образованием в кристаллической решетке дефектов-барьеров, препятствующих движению дислокаций в своих плоскостях скольжения.

В пользу первого механизма свидетельствуют такие факты, как появление ярко выраженного зуба текучести на диаграмме растяжения (напряжение-деформация) при испытании моно- и поликристаллических образцов облученных материалов, изменение внутреннего трения, результаты электронно-микроскопических и рентгеновских исследований облученных образцов.

В барьерном механизме увеличение критического напряжения сдвига или предела текучести в результате облучения связывают с «трением» дислокаций о различные скопления точечных дефектов (кластеры, дислокационные петли и вакансионные поры), которые возникают из-за упругого и контактного взаимодействия данных скоплений с дислокациями.

13.5.1. Влияние условий облучения на упрочнение

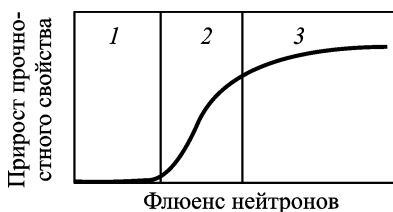


Рис. 13.36. Обобщенный вид зависимости изменения прочностных свойств ГЦК металлов от флюенса нейтронов

Влияние флюенса облучения и типа бомбардирующих частиц. Изменение прочностных характеристик, например, ГЦК металлов при низких и умеренных температурах облучения (до $T \sim 0,2T_{пл}$) в зависимости от флюенса облучения схематично можно представить в виде кривой, приведенной на рис. 13.36.

Условно кривую можно разделить на три области: 1 – инкубационный период, когда прочностные характеристики практически не изменяются; 2 – область интенсивного возрастания прочностных свойств; 3 – область незначительного изменения свойств с увеличением флюенса. Например, в случае облучения нейтронами меди область 1 охватывает интервал флюенсов до $5 \cdot 10^{16}$ нейтр./см²,

область 2 – от $5 \cdot 10^{16}$ до $5 \cdot 10^{18}$ нейтр./см², а область 3 – флюенсы выше $5 \cdot 10^{18}$ нейтр./см².

Результаты экспериментальных исследований показывают, что продолжительность каждого периода упрочнения зависит от исходных свойств облучаемого материала и условий облучения (типа частиц, энергии, температуры). Именно этим, вероятно, объясняется отсутствие инкубационного периода в некоторых экспериментах при облучении образцов, предварительно обработанных на создание в них минимального количества дефектов-несовершенств.

К настоящему времени наибольшее количество экспериментальных данных, полученных на облученных нейтронами образцах, описываются несколько отличающимися друг от друга эмпирическими зависимостями прироста предела текучести от флюенса облучения. Некоторые данные хорошо описываются выражением

$$\Delta\sigma_T = A_T (\varphi t)^{1/3}, \quad (13.50)$$

где A_T – коэффициент, зависящий, в основном, от температуры облучения, φt – флюенс нейтронов. Другие результаты влияния облучения на прочностные свойства лучше удовлетворяют соотношению

$$\Delta\sigma_T = B_T (\varphi t)^{1/2}, \quad (13.51)$$

где коэффициент B_T представляет собой неявную функцию, зависящую от флюенса и учитывающую эффекты радиационного отжига и насыщения.

Обе приведенные формулы не предсказывают наличие инкубационного периода. Однако выражение (13.51) более корректно описывает экспериментальные результаты, полученные при облучении небольшими флюенсами, а формула (13.50) – при облучении более высокими флюенсами. Кроме того, следует отметить, что в выражении (13.51) необходимо подбирать коэффициент B_T для каждой температуры испытания. Более сложной, но наиболее корректной и отчасти лишенной указанных недостатков является формула

$$\Delta\sigma_T = B_1 (B_2 + \alpha\Phi_n)^{\frac{1}{2}} \left[\lg \frac{(B_2 + \alpha\Phi_n)^{\frac{1}{2}}}{b} + B_3 \right]^{-\tau_0}, \quad (13.52)$$

где B_1 и α – постоянные коэффициенты, B_2 – число «эффективных» барьеров на плоскости скольжения дислокаций в необлученном материале, B_3 – подгоночный параметр, τ_0 – критическое напряжение сдвига для исходного (необлученного) металла.

Облучение, проводимое другими типами бомбардирующих частиц (электронами, протонами, α -частицами и др.), приводит к тому, что эффект насыщения достигается при значительно меньшей степени радиационного повреждения образцов, чем в случае облучения нейтронами. Оказалось, что значение коэффициента A_t в формуле (13.50) определяется типом бомбардирующих частиц. Например, для меди и никеля наибольшее значение A_t получается при их облучении α -частицами, а наименьшее – при облучении нейтронами. Таким образом, одинаковая степень радиационного упрочнения достигается при значительно отличающихся величинах флюенсов для α -частиц, протонов и нейтронов, в частности, увеличение предела текучести меди при облучении на 110 % достигается при соотношении флюенсов для данных частиц 1:7:28. Соответственно, при одинаковом флюенсе для разных частиц наибольшее упрочнение металла наблюдается в случае облучения α -частицами, наименьшее – нейтронами, а протоны занимают промежуточное значение.

Приведенные результаты трудно объяснимы в предположении, что степень радиационного повреждения, а следовательно, число и мощность упрочняющих дефектов определяется количеством первично выбитых атомов. Например, прирост предела текучести никеля, облученного до степени повреждения 10^{-3} сна, составляет при облучении высокоэнергетическими протонами ~ 55 МПа, а при облучении α -частицами – ~ 31 МПа. Следовательно, степень радиационного упрочнения металлов зависит, в первую очередь, не от числа атомных смещений, а от реальной конечной дефектной структуры облучаемого металла, т.е. от концентрации, размеров и типов скоплений точечных дефектов, являющихся барьерами на пути движения дислокаций.

В ряде работ показано, что в зависимости от флюенса облучения и, следовательно, от степени повреждаемости металлов процесс образования упрочняющих радиационных дефектов происходит в два этапа с характерной для каждого из них скоростью упрочнения.

Как видно на рис. 13.37, на первом этапе (флюенс облучения до 10^{19} нейтр./см² $\cong 3 \cdot 10^{-3}$ сна) радиационное упрочнение обусловлено в основном кластерами межузельного типа, зарождающимися гомогенно, а на втором этапе (при флюенсах, превышающих 10^{19} нейтр./см²) – кластерами вакансионного типа, образующимися гетерогенно в каскадах.

Влияние энергии бомбардирующих частиц. Повышение энергии бомбардирующих частиц, а, следовательно, жесткости спектра образующихся ПВА чаще всего приводит к возрастанию степени упрочнения металлов. В частности, после облучения образцов меди нейтронами с энергией 14 МэВ прирост критического скалывающего напряжения в 6 раз выше, чем в результате облучения при таком же флюенсе нейтронами меньшей (~1 МэВ) энергии. В тоже время имеются экспериментальные данные, что после облучения легкими частицами с достаточно широким интервалом энергий степень упрочнения металлических образцов практически не зависит от энергии. Так, в результате облучения электронами прирост пределов текучести образцов никеля и алюминия не изменялся в интервале энергий от 8 до 25 МэВ, однако, при дальнейшем повышении энергии возрастает почти линейно с увеличением энергии вплоть до 225 МэВ.

Прирост предела текучести и твердости образцов никеля и меди, облученных при температуре около 60 °С, остается неизменным при увеличении энергии α -частиц от 10 до 50 МэВ, а протонов от 10 до 30 МэВ, хотя число выбитых атомов при этом значительно уменьшается. В частности, при облучении меди α -частицами с энергией 10 МэВ создается в 4 раза больше радиационных дефек-

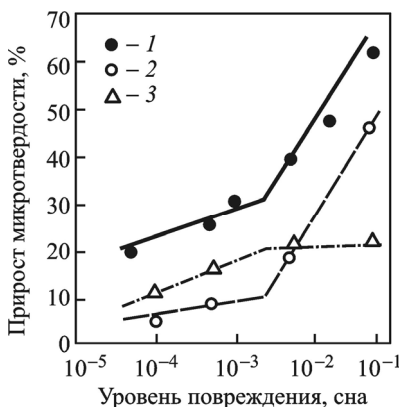


Рис. 13.37. Изменение прироста микротвердости для меди в зависимости от степени повреждения при облучении нейтронами: 1 – суммарный прирост; 2 – вклад малых ($d < 5$ нм) кластеров вакансионного типа; 3 – вклад малых ($d < 5$ нм) кластеров межузельного типа

тов, чем при ее облучении α -частицами с энергией 50 МэВ. Отсюда следует, во-первых, что количество ПВА не определяет степень радиационного упрочнения металлов и, во-вторых, значительную роль в создании упрочняющих дефектов, вероятно, играют высоко-энергетичные первично выбитые атомы.

Следует отметить, что при увеличении в материалах содержания примесей, таких как углерод, азот, кислород (особенно для ОЦК-металлов) степень радиационного упрочнения обычно возрастает.

Влияние температуры облучения. Обобщенные результаты по влиянию температуры облучения на радиационное упрочнение ГЦК-металлов приведены на рис. 13.38.

Как видно на рисунке, в широком интервале температур облучения (от гелиевой ($T = 4,2$ К) до примерно $0,25T_{пл}$) степень радиационного упрочнения слабо зависит от температуры. Однако в области температур от $0,25T_{пл}$ до $0,6T_{пл}$ наблюдается сильная зависимость, а при более высоких температурах облучения радиационного упрочнения практически не происходит. Так, критическое напряжение сдвига для модельных образцов из меди, облученных нейтронами при температуре 4,2 К, лишь на 10 % отличается от значения напряжения сдвига образцов, облученных при $T = 300$ К ($0,22T_{пл}$), а облучение нейтронами при температуре $0,35T_{пл}$ вызывает на 50–60 % меньшее упрочнение по сравнению с облучением при температуре ниже $0,25T_{пл}$.

Представленная на рис. 13.38 зависимость хорошо согласуется с механизмом барьерного упрочнения. Согласно электронно-

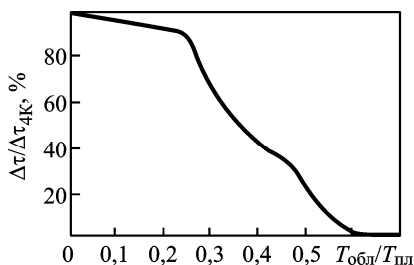


Рис. 13.38. Обобщенный вид зависимости степени упрочнения ГЦК металлов от температуры облучения

микроскопическим исследованиям концентрация и размер барьеров-кластеров также существенно зависит от температуры облучения. С повышением температуры число кластеров уменьшается, а их размер увеличивается (рис. 13.19) и, поэтому заметно уменьшается степень радиационного упрочнения металла. При температурах выше $0,6T_{пл}$ диффузионная

подвижность межузельных атомов и вакансий слишком высока и кластеры практически не образуются.

Иная картина наблюдается при изучении влияния температуры облучения на радиационное упрочнение ОЦК-металлов. Установлено, что при облучении образцов железа нейтронами при температуре ниже 90 К предел текучести не возрастает, как для ГЦК-металлов, а наоборот, уменьшается с понижением температуры. Так, облучение образцов монокристаллов железа при температуре 5 К флюенсом $3 \cdot 10^{17}$ нейтр./см² привело к снижению их критического напряжения сдвига на 50 %. Это явление связывают с тем, что в ОЦК материалах высокая концентрация межузельных атомов, создаваемых при облучении, способствует увеличению подвижности винтовых дислокаций. При более высоких температурах облучения ОЦК-металлы ведут себя так же, как и металлы с ГЦК решеткой.

13.5.2. Низкотемпературное радиационное охрупчивание

Упрочнение металлов и сплавов, облученных при относительно низких температурах ($T < (0,3-0,4)T_{пл}$), сопровождается значительным охрупчиванием (*низкотемпературное радиационное охрупчивание*), т.е. уменьшением характеристик пластичности, ударной вязкости и повышением температуры перехода материала из пластичного в хрупкое состояние – *температуры хрупко-вязкого перехода* ($T_{хр}$) (см. п. 11.5.1), причем металлы с ОЦК-решеткой и стали с ферритной структурой оказались более чувствительными к облучению, чем ГЦК-металлы и коррозионно-стойкие аустенитные стали. Как видно на рис. 13.39, в результате облучения ниобия флюенсом $4 \cdot 10^{21}$ нейтр./см² предел текучести возрастает от 130 до 290 МПа, а относительное равномерное удлинение уменьшается почти в 6,5 раз.

Изменение характеристик пластичности металлов и сталей, особенно с ОЦК-структурой, в зависимости от условий облучения (флюенса, температуры, энергии частиц) происходит по закономерностям, близким к полученным при изучении радиационного упрочнения. Критическая температура хрупкости, например, так же, как и предел текучести для ряда малоуглеродистых сталей, возрастает пропорционально корню квадратному из флюенса нейтро-

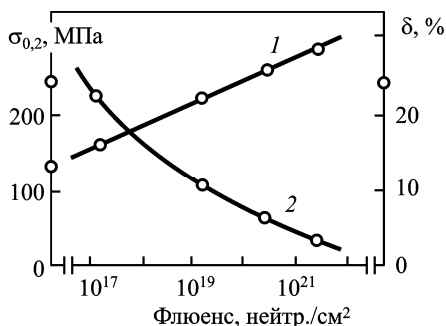


Рис. 13.39. Зависимости предела текучести (1) и равномерного удлинения (2) образцов ниобия от флюенса облучения нейтронами ($T_{\text{обл}} \leq 60^\circ\text{C}$)

нов, а для некоторых других марок стали – корню кубического (см. формулы (13.50) и (13.51)).

Влияние температуры облучения на степень охрупчивания сталей, как и на степень их упрочнения, начинается примерно с 230°C ($\sim 0,28T_{\text{пл}}$), при этом чем выше температура мишени, тем меньше относительное изменение характеристик пластичности и ударной вязко-

сти. При температурах выше 500°C ($\sim 0,43T_{\text{пл}}$) облучение даже высокими флюенсами практически не приводит к изменению прочностных характеристик и пластичности сталей.

13.5.3. Особенности влияния облучения на механические свойства

Влияние облучения на стали. Наиболее важным требованием к конструкционным материалам в процессе длительного облучения является стабильность их физических и механических свойств. Поэтому пригодность той или иной стали для изготовления узлов и деталей активной зоны атомного реактора может быть обоснована только после определения ее свойств в нейтронном поле реактора.

Углеродистые и низколегированные стали. Углеродистые и низколегированные стали широко применяются для изготовления трубопроводов, петлевых каналов и корпусов реакторов, работающих под высоким давлением при температурах до $300\text{--}350^\circ\text{C}$. Поэтому изучение поведения, особенно охрупчивания, этих сталей при длительном облучении нейтронами относится к наиболее важным проблемам реакторного материаловедения.

Влияние флюенса нейтронов. Облучение небольшими флюенсами быстрых нейтронов (до 10^{17} нейтр./см²) практически не влияет на механические характеристики углеродистых и низколегированных перлитных сталей. Увеличение флюенса быстрых нейтронов

ухудшает механические свойства перлитных сталей, облученных при относительно низких температурах (20–250 °С).

Наиболее отрицательный эффект влияния нейтронного облучения для сталей этого класса – повышение *температуры хрупко-вязкого перехода* и уменьшение ударной вязкости (*работы разрушения, a_K*), что создает опасность внезапного разрушения корпуса реактора¹.

На рис 13.40 показаны зависимости работы разрушения низкоуглеродистой стали от температуры в исходном состоянии и после облучения разными флюенсами нейтронов. Как видно на рисунке, с увеличением флюенса нейтронов температура $T_{хр}$ существенно сдвигается в сторону более высоких значений, а работа разрушения снижается.

Заметное изменение $T_{хр}$ для большинства *ферритных сталей* с мелкозернистой структурой начинается при флюенсах около 10^{18} нейтр./см², а уменьшение работы разрушения – при еще более высоких флюенсах (уменьшение величины ударной вязкости данных сталей замечается лишь после облучения флюенсами $\sim 10^{19}$ нейтр./см² и выше).

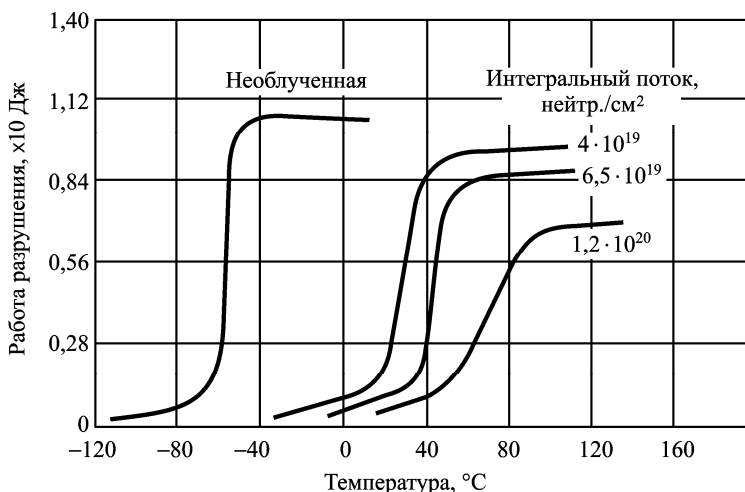


Рис. 13.40. Зависимость работы разрушения стали, содержащей 0,17 % С, от температуры облучения и флюенса нейтронов

¹ Физическое материаловедение. – Т. 6. П. 25.5.

Увеличение $T_{\text{хр}}$ при флюенсах выше 10^{18} нейтр./см² находится в прямой зависимости от длительности облучения. Экспериментальные данные показывают, что после облучения низкоуглеродистых сталей флюенсом 10^{20} нейтр./см² критическая температура хрупко-вязкого перехода возрастает на 120–165 °С, а величина работы разрушения уменьшается на 30–50 %. У некоторых более чувствительных к облучению сталей прирост температуры $T_{\text{хр}}$ может достигать значений 220–250 °С.

Используя экспериментальные данные по изменению предела текучести низкоуглеродистой стали при облучении, было получено полуэмпирическое соотношение между величиной сдвига критической температуры хрупко-вязкого перехода ($\Delta T_{\text{хр}}$) и флюенсом тепловых нейтронов:

$$\Delta T_{\text{хр}} = A_x (\varphi t)^{1/3}, \quad (13.53)$$

где A_x – коэффициент, зависящий от типа стали и условий облучения; φt – флюенс тепловых нейтронов в единицах 10^{18} нейтр./см². Данное уравнение удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами, полученными при испытаниях образцов, облученных в относительно мягком спектре нейтронов (отношение тепловых нейтронов к быстрым – 10:1).

Результаты других исследователей показывают, что сдвиг $T_{\text{хр}}$ возрастает пропорционально кубическому корню из флюенса быстрых нейтронов. Эти изменения в общем виде при флюенсах, изменяющихся в интервале от 10^{18} до 10^{20} нейтр./см² описываются уравнением

$$\Delta T_{\text{хр}} = B_x [(\varphi t)^{1/3} - (\varphi t_0)^{1/3}], \quad (13.54)$$

где B_x – коэффициент, зависящий от условий облучения и состава материала, φt – флюенс в единицах 10^{18} н/см², а φt_0 – величина, примерно равная отношению $10^{16}/10^{18}$.

Экспериментальные данные показывают, что заметное изменение механических свойств при растяжении ферритных сталей, облученных нейтронами, также начинается при флюенсах $\sim 10^{17}$ нейтр./см². При облучении малыми флюенсами свойства этих сталей практически не изменяются, т.е. наблюдается инкубационный период. Так, у железа после облучения флюенсом 10^{17} нейтр./см² наблюдается лишь незначительное увеличение пре-

дела текучести, а остальные свойства при растяжении не изменяются. Однако после превышения флюенсов, соответствующих инкубационному периоду, скорость радиационного упрочнения и охрупчивания велика, а при больших флюенсах она снижается и наблюдается эффект «насыщения» (рис. 13.41).

Как видно на рис. 13.41, предел текучести стали изменяется намного сильнее, чем предел прочности. При этом с увеличением флюенса облучения значение предела текучести приближается к величине предела прочности, т.е. наблюдается значительное уменьшение способности материала к деформационному упрочнению.

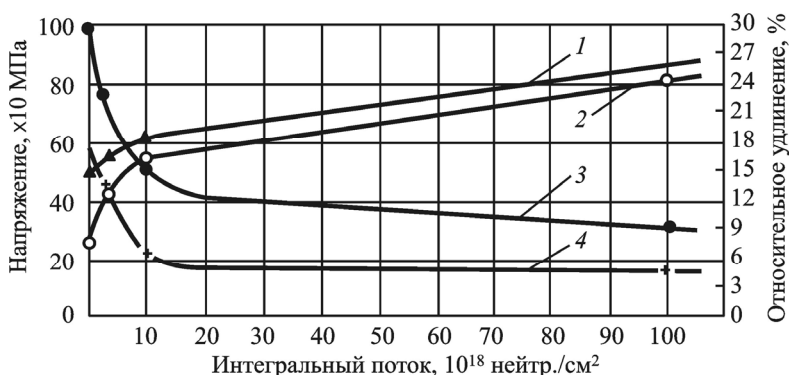


Рис. 13.41. Изменение механических свойств низкоуглеродистой (0,2 мас.% С) стали при растяжении в зависимости от флюенса нейтронов:

1 – предел прочности; 2 – предел текучести; 3 – равномерное удлинение;
4 – общее удлинение

Согласно результатам ряда исследований при облучении нейтронами низкоуглеродистой стали флюенсами от 10^{17} до 10^{19} нейтр./см² ее предел текучести, как и сдвиг критической температуры хрупко-вязкого перехода ($\Delta T_{\text{хр}}$), увеличивается в соответствии с уравнением

$$\Delta \sigma_T = A_T (\varphi t)^{1/3}, \quad (13.55)$$

где A_T – постоянная величина, зависящая от типа стали и условий облучения; φt – флюенс тепловых нейтронов в единицах 10^{18} нейтр./см² (отношение тепловых нейтронов к быстрым – 10:1).

Аналогичная зависимость изменения предела текучести от флюенса нейтронов для ряда отечественных ферритных и ферритно-мартенситных сталей при облучении флюенсами выше 10^{18} нейтр./см² получена в виде

$$\Delta\sigma_T = B_T[(\varphi t)^{1/3} - (\varphi t_0)^{1/3}], \quad (13.56)$$

где B_T – постоянная величина; φt_0 – флюенс нейтронов, соответствующий инкубационному периоду облучения ($\varphi t_0 \sim 4 \cdot 10^{16}$ нейтр./см²).

Влияние энергетического спектра нейтронов. Степень упрочнения и охрупчивания сталей в значительной степени зависит от энергетического спектра нейтронов. Поэтому правильная оценка радиационной стойкости стали по данным изменения свойств образцов после облучения тем или иным флюенсом быстрых нейтронов может быть сделана лишь с учетом реального спектра нейтронов.

На рис. 13.42 показана зависимость прироста предела текучести низкоуглеродистой стали от флюенса быстрых нейтронов для различных энергетических спектров.

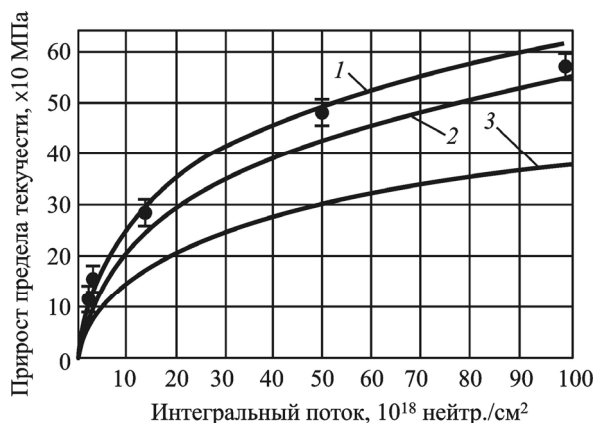


Рис. 13.42. Изменение предела текучести низкоуглеродистой стали в зависимости от флюенса быстрых нейтронов ($E > 1$ МэВ, $T_{обл} \sim 150$ °C):

1 – реактор физико-технический (РФТ) канального типа;

2 – водо-водяной реактор; 3 – спектр деления

Как видно на рис. 13.42, для одинаковых флюенсов быстрых нейтронов предел текучести изменяется на различную величину

при разных энергетических спектрах потока нейтронов. Это свидетельствует о заметной роли нейтронов с энергией менее 1 МэВ в создании упрочняющих дефектов в стали. Следует отметить, что интенсивность нейтронного потока (флакса), а, следовательно, скорость набора заданного флюенса не оказывает заметного влияния на величину изменения механических свойств.

Влияние температуры облучения на степень изменения механических свойств ферритных сталей наблюдается начиная с температур 120–140 °С, а при температурах выше 220–240 °С особенно чувствительны к температуре облучения динамические свойства. В частности, облучение нейтронами при $T = 130$ – 140 °С образцов из низколегированных сталей приводит к более сильному охрупчиванию, чем облучение при температуре 50–60 °С. Кроме того, показано, что отжиг облученных при $T = 30$ °С образцов таких сталей приводит к их дополнительному упрочнению и охрупчиванию, которое наблюдается в области температур 100–300 °С (рис. 13.43). Это, вероятно, обусловлено движением и коагуляцией созданных точечных дефектов, либо радиационно-стимулированным выделением дисперсных карбидов и нитридов.

Начиная с температур 230–260 °С ($\sim 0,28T_{пл}$ и выше) эффект влияния

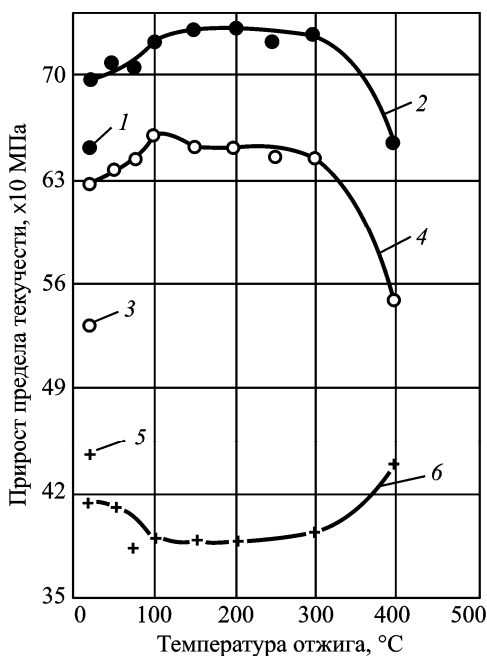


Рис. 13.43. Изменение свойств при растяжении облученной низколегированной стали в зависимости от температуры отжига (температура облучения — 30 °С, доза — $1,7 \cdot 10^{18}$ дел/см³): 1, 2 — предел прочности до и после облучения; 3, 4 — нижний предел текучести до и после облучения; 5, 6 — удлинение образца до и после облучения

облучения уменьшается, что связывают с возрастанием подвижности и отжигом образовавшихся дефектов. При более высоких температурах величина изменения механических свойств сталей тем меньше, чем выше температура облучения. В частности, облучение сталей при температуре 415 °С ведет лишь к небольшому изменению свойств, а после облучения при температурах 450–500 °С и выше ($T \geq 0,4T_{пл}$) даже довольно большими флюенсами свойства ферритных сталей практически не изменяются. Однако в некоторых сталях, имеющих превращения в твердом состоянии, под действием облучения в относительно жестком спектре нейтронов наблюдается аномальное изменение механических свойств. Так, было показано, что механические свойства при растяжении образцов из сталей 30ХМА, 2Х13, 1Х17Н2, облученных при $T = 500\text{--}600$ °С, значительно изменяются, в то время как свойства стали 1Х17 с ниобием, не чувствительной к термической обработке, остаются практически неизменными. Металлографическими исследованиями исходных (необлученных) и облученных образцов было показано, что наблюдаемое поведение свойств феррито-перлитных сталей обусловлено изменением микроструктуры (перераспределением, а также изменением формы и размеров карбидной фазы) материала в процессе облучения.

Экспериментальные данные показывают, что величина изменения механических свойств при фиксированных условиях облучения (спектр, флюенс нейтронов, температура) в значительной степени определяется исходной структурой и составом стали, причем стали с мелкозернистой структурой менее чувствительны к облучению, чем средне- и крупнозернистые. Влияние размера зерен феррита на радиационную стойкость сталей особенно сильно проявляется при изучении пластичности и ударной вязкости. Так, после облучения образцов из стали Еп2 (0,15 % С, 0,6 % Мп, 0,12 % Si) флюенсом 10^{18} нейтр./см² при температуре 80–100 °С для образцов с крупным зерном (500 зерен/мм²) $T_{хр}$ увеличилась на 20–25 °С, а значение ударной вязкости (a_k) уменьшилось почти в 2 раза, в то время как для образцов с мелким зерном феррита (2000 зерен/мм²) эти характеристики не изменились.

При одинаковом размере зерен и определенном номинальном составе стали степень изменения механических свойств под дей-

ствием облучения нейтронами зависит от морфологии карбидной фазы и микроструктуры стали до облучения. Результаты исследований также показывают, что поведение отожженных низколегированных сталей в процессе облучения нейтронами зависит от формы и расположения перлитных участков. В частности, при одинаковом размере зерен феррита образцы стали с более или менее равномерно распределенными перлитными участками оказались менее чувствительными к облучению, чем образцы с неравномерным распределением перлита относительно крупными участками. Чувствительность стали к облучению усиливается с увеличением количества перлитных участков в структуре стали. Следует отметить, что наличие *стабильных карбидов* (например, карбидов ниобия или титана) в структуре практически не влияет на поведение сталей при облучении.

Усложнение состава сталей путем легирования различными элементами обычно несколько уменьшает их чувствительность к облучению. При этом существенное влияние оказывают лишь те элементы, которые по своим свойствам сильно отличаются от основного металла – железа (например, кремний и молибден). Влияние легирующих добавок на поведение материала под действием облучения, в основном, сводится к тому, что присутствие некоторых элементов как бы смещает инкубационный период и дозу насыщения в сторону более высоких флюенсов. При этом такие элементы как Cr и Ni, несмотря на то, что они упрочняют железо в исходном состоянии, не оказывают заметного влияния на чувствительность ферритных сталей к облучению.

Наблюдаемые изменения свойств ферритных и низколегированных сталей в процессе облучения нейтронами, в основном, обусловлено образованием комплексов дефектов, которые не являются стабильными и при повышенных температурах отжигаются. Эксперименты показывают, что температура отжига упрочняющих дефектов практически не зависит от их количества и степени легирования стали. В случаях облучения при температурах ниже 200–220 °C отжиг этих дефектов и, следовательно, возврат механических свойств облученных образцов ферритных сталей начинается при температуре отжига около 250 °C и завершается полностью при $T_{\text{отж}} = 450\text{--}470$ °C. Для образцов сталей, облученных при температурах в интервале от 200 до 400 °C температура отжига смеща-

ется в сторону более высоких температур. Это обусловлено тем, что дефекты, приводящие к упрочнению, образующиеся в процессе облучения при температурах 200–400 °С, являются более стабильными, чем дефекты, образованные при более низких температурах, и поэтому отжигаются полностью только при повышенных температурах.

Выявлено, что температура полного отжига или возврата свойств, независимо от флюенса и температуры облучения, составляет $(0,40–0,45)T_{пл}$. Поэтому, как отмечалось выше, облучение при $T = 450$ °С и выше даже большими флюенсами не приводит к заметному изменению механических свойств сталей.

Действие облучения быстрыми нейтронами на свойства **мартенситных сталей**, у которых металлическая матрица так же, как и у перлитных сталей, имеет ОЦК решетку, аналогично перлитным сталям: облучение вызывает значительное повышение пределов текучести и прочности и понижение пластичности сталей, причем тем большее, чем ниже температура облучения и больше значение флюенса.

Коррозионно-стойкие аустенитные стали. Коррозионно-стойкие аустенитные стали, несмотря на большое сечение захвата нейтронов, находят широкое применение в реакторостроении из-за хорошей коррозионной стойкости в различных средах и жаропрочности при повышенных температурах. Они используются главным образом для изготовления оболочек твэлов, внутрикорпусных устройств (ВКУ) и некоторых ответственных деталей и узлов активной зоны реакторов, работающих при повышенных температурах. В процессе работы эти конструктивные элементы подвергаются интенсивному облучению в достаточно жестком спектре нейтронов и за срок эксплуатации могут быть облучены довольно большими (выше 10^{23} нейтр./см²) флюенсами.

Поведение аустенитных сталей под действием облучения нейтронами несколько отличается от поведения ферритных сталей, что обусловлено другой кристаллической структурой. В аустенитных сталях вследствие облучения нейтронами кроме обычного радиационного упрочнения наблюдается *высокотемпературное радиационное охрупчивание* (ВТРО). Этот эффект должен учитываться при проектировании высокотемпературных реакторов. Поэтому в настоящее время, изучая радиационную стойкость аустенитных

сталей, следует рассматривать обычное радиационное упрочнение, которое происходит при облучении при комнатных и относительно невысоких (ниже 500–600 °С) температурах, а также высокотемпературное радиационное охрупчивание, наблюдаемое при облучении нейтронами при температурах выше 600 °С.

Облучение аустенитных сталей при температурах ниже 600 °С, как и ферритных, приводит к повышению пределов текучести и прочности, твердости и сопровождается уменьшением пластичности и величины ударной вязкости материала. Однако аустенитные стали в отличие от ферритных после облучения даже большими флюенсами нейтронов полностью не охрупчиваются и сохраняют определенный запас пластичности. В частности, облучение отожженных аустенитных сталей нейтронами ($E > 1$ МэВ) флюенсами $\sim 10^{20}$ нейтр./см² при температурах ниже 600 °С приводит к возрастанию предела текучести на 110–130 %, а предела прочности – на 15–20 %. При этом, несмотря на значительное снижение относительного удлинения на 40–50 % от исходной величины, их пластичность, в отличие от низколегированных сталей ферритного и ферритно-перлитного классов остается достаточно высокой. При повышении флюенса от $2 \cdot 10^{20}$ до $4 \cdot 10^{21}$ нейтр./см² происходит лишь небольшое увеличение пределов текучести и прочности отожженной аустенитной стали, и при этом наблюдается дальнейшее уменьшение пластичности материала. Однако, даже после облучения флюенсом $1,1 \cdot 10^{22}$ нейтр./см² аустенитная сталь является еще достаточно пластичной при комнатной температуре: относительное удлинение образцов стали SS347 (18 % Cr, 10 % Ni, 0,5 % Nb) составляет ~ 23 %.

Интересным следствием облучения аустенитных сталей является появление на диаграмме растяжения облученных образцов, как видно на рис. 13.44 (кривые 1 и 2), площадки текучести.

Изучение свойств при растяжении образцов аустенитных сталей до и после облучения различными флюенсами показывает, что небольшие изменения механических свойств аустенитных сталей происходят уже после облучения флюенсом 10^{17} нейтр./см², однако интенсивные изменения механических свойств сталей наблюдаются при флюенсах в интервале от 10^{17} до $7 \cdot 10^{19}$ нейтр./см². При этом, как и для ферритных сталей (см. рис. 13.41), изменение предела текучести закаленной и отожженной аустенитной стали в за-

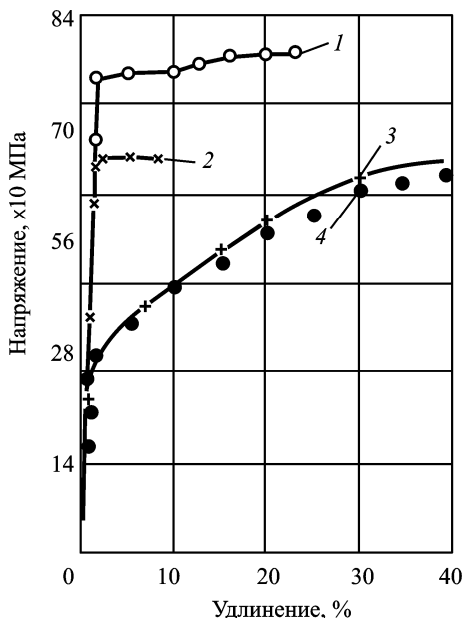


Рис. 13.44. Диаграммы растяжения образцов аустенитной стали SS347 до и после облучения при комнатной температуре до флюенса $1,1 \cdot 10^{22}$ нейтр./см²: 1, 2 – облученные образцы; 3 – необлученный образец; 4 – облученный и отожженный образец (1, 3, 4 – испытание при $T = 25^\circ\text{C}$; 2 – испытание при $T = 316^\circ\text{C}$)

висимости от флюенса происходит намного сильнее, чем изменение предела прочности. Следует отметить, что поведение предварительно деформированной стали при облучении нейтронами несколько отличается от поведения отожженной стали. Это отличие проявляется, в основном, в изменении величины предела текучести, которая после облучения образцов деформированной стали флюенсом 10^{20} нейтр./см² увеличивается всего лишь на 20–30 %.

Повышение температуры облучения нейтронами аустенитной стали от 100 до 220–250 °C практически не влияет на величину изменения механических свойств. Влияние темпе-

ратуры облучения в интервале 250–350 °C зависит от состава стали, что, по-видимому, обусловлено, наряду с возникновением радиационных дефектов и их комплексов, частично происходящим распадом твердого раствора.

Дальнейшее повышение температуры облучения (выше 350 °C) приводит к уменьшению эффекта влияния облучения в аустенитных сталях, что обусловлено частичным отжигом дефектов, образовавшихся в процессе облучения. Как отмечалось выше, низкотемпературное упрочнение сталей под действием облучения нейтронами обусловлено образованием радиационных дефектов. Эти дефекты нестабильны и в процессе термической обработки при соответствующих температурах отжигаются. В аустенитных сталях

радиационные дефекты упрочнения отжигаются при более высоких температурах, чем в ферритных. При температуре облучения 350 °С и выше, независимо от состава и флюенса нейтронов, отжиг дефектов и, следовательно, восстановление механических свойств облученных образцов аустенитных сталей происходит в интервале температур 420–650 °С. Именно поэтому в результате облучения, например, стали 1Х18Н9Т при $T = 450\text{--}500$ °С ее механические свойства изменяются несколько меньше, чем в случае облучения при температурах 220–255 °С, а облучение аустенитных сталей при температуре 600 °С практически не приводит к заметному изменению их свойств.

Установлено, что температура полного отжига дефектов и изменения свойств аустенитных сталей составляет 0,50–0,55 абсолютной температуры плавления стали, что несколько выше, чем для ферритных ($(0,40\text{--}0,45)T_{\text{пл}}$).

На рис. 13.45 представлено изменение прочностных свойств образцов из стали 1Х18Н9Т при растяжении в зависимости от температуры испытания.

Анализ экспериментальных результатов показал, что относительное изменение механических свойств облученной стали аустенитного класса зависит от температуры испытаний. В частности, для образцов облученной стали при температурах испытания ниже 650 °С величины пределов текучести и прочности больше, а относительного удлинения меньше, чем в исходном состоянии. При этом, начиная с температур ~ 400 °С влияние облучения уменьшается и в интервале температур 625–650 °С свойства облученной и необлученной стали становятся практически одинаковыми, что обусловлено отжигом радиационных дефектов. Однако при дальнейшем повышении температуры испытания ($T > 650$ °С) пластичность облученной стали снова становится меньше пластичности необлученной стали. Кроме того, при этом для облученных образцов снижается напряжение разрушения материала при кратковременных испытаниях на растяжение.

Экспериментально показано, что наблюдаются некоторые закономерности по влиянию легирующих элементов на чувствительность аустенитных сталей к нейтронному облучению. Так, усложнение состава сталей, как и в случае ферритных, сдвигает флюенс

насыщения изменения механических свойств в сторону более высоких значений. При этом наличие в сталях стойких карбидов, а также изменение концентрации атомов никеля и хрома практически не влияет на их механические свойства после облучения, а наиболее заметное влияние оказывают такие элементы, как кремний и молибден. Это влияние проявляется в том, что введение в сталь до 1% Si и 2% Mo снижает прирост пределов текучести и прочности облученных образцов в 2–3 раза.

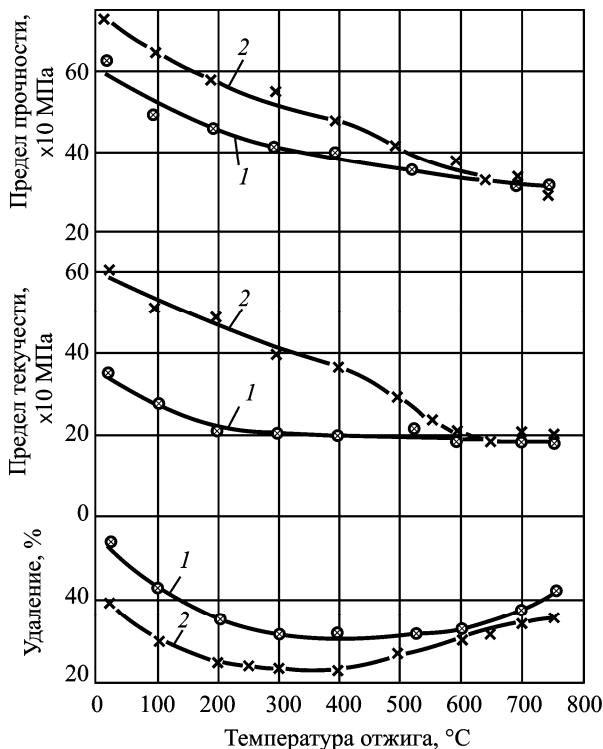


Рис. 13.45. Изменение механических свойств при растяжении аустенитной стали 1X18H9T в зависимости от температуры испытания: 1 – необлученные образцы; 2 – облученные при $T = 100\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$ до флюенса $1,3 \cdot 10^{21}$ нейтр./см²

Влияние облучения на механические свойства урана. Как и в случае конструкционных сталей, прочностные и пластические свойства урана в процессе облучения также испытывают значи-

тельные изменения. Нелегированный или малолегированный α -уран при облучении резко охрупчивается, причем этот эффект сопровождается снижением прочности при испытаниях на разрыв. Изменения в поликристаллическом уране носят более сложный характер, так как частично зависят от накопления радиационных дефектов внутри кристалла, а также связаны с взаимодействием разноориентированных зерен, создающих внутренние напряжения в зернах. Чтобы исключить последний фактор, изучение изменений механических свойств α -урана проводили на монокристаллических образцах. Было установлено, что в большинстве случаев существенного различия в поведении при пластической деформации «несовершенных» и «совершенных» монокристаллов урана нет, за исключением несколько более высокого значения предела текучести у несовершенных кристаллов.

На рис. 13.46 показаны начальные участки кривых растяжения нескольких монокристаллических образцов урана близкой ориентировки, облученных различными флюенсами (номера кривых соответствуют номерам на стереографической проекции выхода оси растяжения).

Как видно на рисунке, с увеличением дозы облучения (степени выгорания) происходит возрастание критического скалывающего напряжения, причем насыщение кривой достигается примерно за тот же период времени, которым характеризуется насыщение и других свойств облученного урана, например, электрического сопротивления. Наступление такого предельного состояния может означать образование наибольшего числа устойчивых упрочняющих дефектов. В качестве таких дефектов следует рассматривать точечные радиационные дефекты и их комплексы, закрепляющие свободные дислокации или их источники, и продукты деления.

Отжиг облученных образцов монокристаллов приводит к постепенному восстановлению их свойств. В частности, отжиг при температуре 400 °C в течение двух часов приводит к почти полному восстановлению свойств монокристаллов, облученных флюенсом $\sim 10^{18}$ нейтр./см².

Учитывая приведенные выше результаты изменений механических свойств монокристаллов урана, можно было бы ожидать, что в поликристаллическом металле после облучения даже значительным флюенсом нейтронов должна сохраняться некоторая

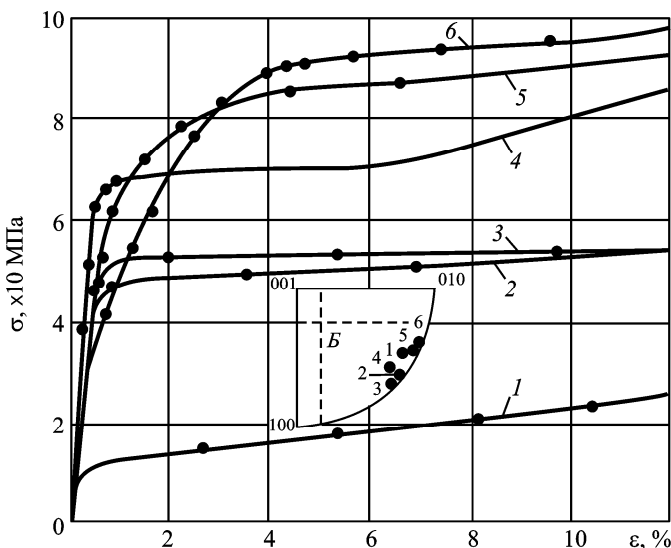


Рис. 13.46. Начальные участки кривых растяжения монокристаллических образцов урана: 1 – необлученного; 2–6 – облученных до разных флюенсов ($2 - 2,9 \cdot 10^{15}$; $3 - 5,8 \cdot 10^{15}$; $4 - 1,2 \cdot 10^{16}$; $5 - 5,6 \cdot 10^{16}$; $6 - 3,5 \cdot 10^{17}$ нейтр./см²)

остаточная пластичность. Даже, если некоторые менее благоприятно ориентированные зерна и не могут выдерживать больших деформаций, то наличие других зерен, возможная степень растяжения которых сохраняется почти на уровне необлученного материала, должно бы обеспечивать достаточную пластичность облученного поликристаллического урана. Однако экспериментальные исследования показывают, что облучение весьма сильно изменяет пластичность и механические свойства и поликристаллического урана. После облучения небольшой дозой предел текучести возрастает, а пластичность снижается, а при больших выгораниях происходит резкое уменьшение пластичности и снижение прочности поликристаллического урана (рис. 13.47).

Экспериментальные данные по измерению микротвердости облученных образцов урана показывают некоторое упрочнение материала (в среднем на 20 %), тогда как кратковременный предел прочности резко (в некоторых случаях более чем в два раза) уменьшается. Также снижается (почти до нуля) работа разрушения. После облучения образцы, независимо от технологии их изготов-

ления, оказываются весьма хрупкими, причем хрупкость сопровождается появлением в материале значительного количества внутренних трещин.

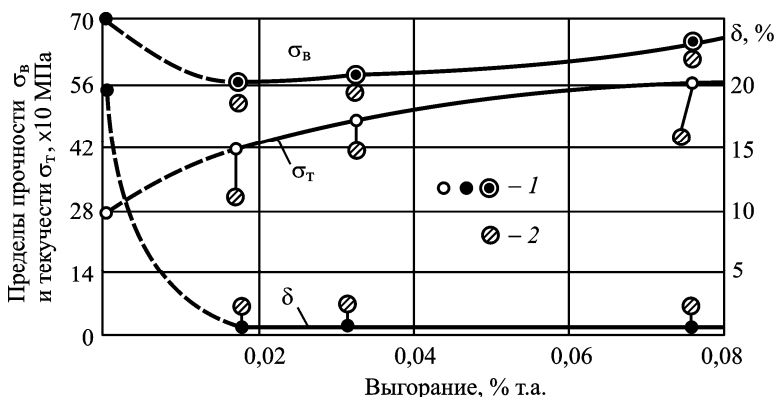


Рис. 13.47. Изменение механических свойств облученного поликристаллического урана в зависимости от степени выгорания: 1 – облученные образцы; 2 – облученные и отожженные при $T = 600^\circ \text{C}$

Сопоставляя относительно большую пластичность монокристаллов с резким охрупчиванием поликристаллического урана, можно сделать вывод, что дополнительной причиной хрупкости поликристаллических образцов является накопление межзеренных напряжений, возникающих вследствие анизотропного радиационного роста урана (см. п. 13.2.1). Для подтверждения этого использовали образцы, которые представляли собой бикристалл, и испытывали их на разрыв до и после облучения. Было показано, что в облученных бикристаллах самым слабым местом является граница соединения кристаллов. Предполагается, что при небольших флюенсах облучения деформация, создаваемая неодинаковым ростом соседних зерен, находится в упругой области. Однако в дальнейшем нарастающие внутренние напряжения могут превысить предел прочности и вызвать появление межзеренных разрывов и трещин. Именно это ослабляет металл так, что снижается его пластичность (величина удлинения или ударная вязкость) и значительно падает величина напряжений, приводящих к разрушению образцов при статическом растяжении. Кроме того, длительное напряженное состояние, особенно при повышенных температурах,

может вызвать локальное хрупкое разрушение, приводящее к возникновению микротрещин, ослабляющих металл.

С другой стороны, межзеренная деформация, протекающая в условиях большой концентрации дефектов, создаваемых облучением, способствует образованию пор, концентрирующихся по границам зерен. В облученном уране концентрация создаваемых под действием осколков деления вакансий весьма велика, поэтому образование зародышей пор возможно даже при относительно невысоких температурах. Распределяясь по границам зерен и ослабляя их, поры служат дополнительной причиной уменьшения пластичности.

При исследовании структуры облученного урана, было отмечено два вида микроскопически наблюдаемых дефектов: цепочки пор по границам зерен, часто сливающиеся вместе и образующие в этом случае тонкие щели, разделяющие зерна, и настоящие трещины по границам зерен, образующиеся в результате хрупкого разрушения. Микропоры с округлыми контурами встречаются преимущественно при температурах облучения ниже 450 °С, но наблюдаются только в случаях больших выгораний (0,5–0,7 % т.а.). Хрупкие трещины наблюдаются в материале, облученном при температуре выше 450 °С и могут появляться при малых выгораниях (~0,05 % т.а.)

Образование пор по границам зерен есть следствие конденсации вакансий на границах. Если флюенсы облучения не слишком большие, такие скопления вакансий на границах между разноориентированными зернами не приводят к полному разрыву, а только ослабляют металл, вызывая его охрупчивание. На этой стадии эффект пористости практически не обнаруживается вследствие малых размеров пор. Лишь в случае, когда при большом выгорании в уране в образовавшихся порах накопится значительное количество газообразных продуктов деления, они вырастают настолько, что их можно обнаружить электронно-микроскопическим методом.

Цепочки пор, являясь слабыми местами, могут служить началом зарождения трещин, если в силу случайных обстоятельств (например, из-за температурных колебаний) произойдет локализация напряжений. Межзеренные трещины, наблюдаемые в уране, облучавшемся при повышенных температурах, могут быть также следствием разрушения под влиянием длительно действующих напря-

жений, возникающих из-за анизотропии радиационного роста α -урана.

13.5.4. Высокотемпературное радиационное охрупчивание материалов

Высокотемпературное радиационное охрупчивание (ВТРО) является одним из факторов, ограничивающих работоспособность конструкционных материалов активной зоны ядерных реакторов. Это явление заключается в значительном необратимом снижении пластичности материала, облученного (или испытанного на растяжение после облучения) при температурах выше $0,5T_{пл}$, причем с повышением температуры эффект ВТРО усиливается. С обнаружением этого явления было отвергнуто существовавшее ранее мнение о полной обратимости последствий радиационного повреждения металлов и сплавов при их отжиге при температурах выше $0,5T_{пл}$ (см. п. 13.5.3). ВТРО наблюдали на никеле и его сплавах, алюминии, ванадии, меди, аустенитных и ферритных сталях и других конструкционных материалах, однако проявляется оно только на поликристаллических материалах.

Явление ВТРО не наблюдается на монокристаллах, что свидетельствует о преимущественной роли в высокотемпературном радиационном охрупчивании процессов, происходящих на границах зерен. В отличие от обычного низкотемпературного радиационного охрупчивания ВТРО не устраняется при длительных высокотемпературных отжигах вплоть до $T_{отж} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\sim 0,8T_{пл}$).

Механизмы ВТРО. Большинство гипотез о механизме ВТРО основывается на результатах, полученных в экспериментальных исследованиях образцов после реакторного облучения. В материалах, облученных в реакторах, в результате нейтронного и γ -облучения образуются различные дефекты, их скопления и комплексы, а также продукты ядерных реакций. Многообразие происходящих изменений в значительной степени затрудняет выделение основных причин, ответственных за ВТРО.

Наиболее широкое распространение получила так называемая *гелиевая теория* ВТРО. Гелий генерируется в конструкционных материалах в процессе облучения за счет (n,α) - или (γ,α) -реакций.

Например, в аустенитных сталях при облучении тепловыми нейтронами гелий может образоваться из бора по реакции



или из изотопов основных элементов стали (Fe, Cr, Ni и др.), в частности,



Гелий практически нерастворим в металлах и при повышенных температурах мигрирует к границам зерен и другим дефектам, где происходит образование газовых пузырьков.

При температурах, при которых в материалах наблюдается минимальная пластичность, одним из вероятных механизмов деформации считают скольжение по границам зерен, что может вызвать появление микропор или микротрещин на границах зерен. Миграция границ зерен, возрастающая с повышением температуры, способствует залечиванию микропор, чем собственно и объясняют возрастание удлинения с увеличением температуры. Однако, как показывают эксперименты, в облученных образцах плотность гелиевых пузырьков на границах зерен значительно выше, чем внутри зерна, поэтому эти пузырьки закрепляют (заклинивают) границы зерен и предотвращают их миграцию. В этом случае образование и распространение межзеренных микротрещин в процессе деформации облученных материалов будет соответствовать более низким значениям, как прочности, так и пластичности.

Другой взгляд на роль гелия в высокотемпературном радиационном охрупчивании заключается в том, что основной причиной ВТРО считают нарушение в облученных материалах баланса прочности тела зерна и границ зерен, вследствие чего в них происходит преимущественное разрушение по границам зерен. Такое нарушение баланса может происходить за счет того, что внутри зерна сохраняются мелкие гелиевые пузырьки, которые обуславливают его упрочнение. Закрепление дислокаций гелиевыми пузырьками было подтверждено экспериментально с помощью электронной микроскопии, что указывает на возможность матричного упрочнения. С другой стороны, упрочнение зерна может произойти в результате подавления в теле зерна в присутствии гелия процессов полигонизации и рекристаллизации.

Вместе с тем имеется гипотеза, авторы которой полностью отрицают роль гелия в понижении высокотемпературной пластичности металла, основываясь на том, что ВТРО проявляется наиболее ярко в материалах, склонных к потере высокотемпературной пластичности в результате структурно-фазовых превращений (например, распада твердого раствора с образованием зернограницных сегрегаций) при различной обработке даже без облучения. При этом они полагают, что эффект ВТРО обусловлен процессами, которые протекают и в необлученных материалах, и считают, что при рассмотрении механизмов ВТРО необходимо связывать их с вопросом о природе зернограницного хрупкого разрушения необлученных металлических материалов.

Реакторное облучение способствует ускоренному и более глубокому протеканию процессов старения материалов. Облучение может также стимулировать процессы перераспределения примесных элементов и образование зернограницных сегрегаций и выделений (см. п. 13.4.4). В результате этого изменяется соотношение прочности матрицы и границ зерен, и склонность к хрупкому разрушению по границам зерен в интервале температур 500–800 °С возрастает. К недостаткам данного механизма можно отнести тот факт, что послерадиационный высокотемпературный отжиг не приводит к полному или существенному восстановлению пластичности облученных материалов, хотя образующиеся в процессе облучения карбиды и интерметаллиды после отжига должны полностью растворяться.

Таким образом, следует подчеркнуть, что одной из основных черт ВТРО является межкристаллитное разрушение материала, и основную роль при этом должна играть деформация по границам зерен. Такая деформация будет протекать в случае, когда прочность зерна заметно выше прочности материала приграничных зон и поэтому процессы, разупрочняющие зерна или упрочняющие их границы, будут способствовать снижению эффекта ВТРО. Поэтому в высокотемпературном радиационном охрупчивании значительную роль играют процессы, которые путем изменения структуры, свойств и химического состава границ зерен могут вызвать снижение способности материала зернограницному деформированию.

Зависимость ВТРО от условий облучения. Анализ экспериментальных данных не позволяет выявить существенного влияния

температуры облучения на высокотемпературное радиационное охрупчивание. Склонность конструкционных материалов к ВТРО слабо зависит от температуры облучения, по крайней мере, до температур ниже 500 °С. При более высоких температурах облучения и эквивалентных флюенсах отмечали несколько большее охрупчивание, что, вероятно, обусловлено совместным влиянием выделения вторичных фаз, усиленного облучением, и образования большого количества гелиевых пузырьков на границах зерен вследствие большой подвижности атомов гелия при таких температурах.

Эффект высокотемпературного радиационного охрупчивания проявляется после облучения материалов до, так называемой, *пороговой дозы* (флюенса), которая зависит от химического состава материала, типа его кристаллической решетки, размера зерен, исходной механико-термической обработки и свойств облучаемого материала, энергии нейтронов. Пороговый флюенс, например, для никеля равен 10^{17} – 10^{18} нейтр./см², а для аустенитных коррозионно-стойких сталей – 10^{20} – 10^{21} нейтр./см². С увеличением флюенса нейтронов относительное удлинение материалов уменьшается, а дозовая зависимость потери пластичности для многих материалов в широком интервале температур описывается формулой

$$\Delta\delta = K \ln(\Phi - \Phi_0 - C), \quad (13.59)$$

где $\Delta\delta$ – относительное изменение общего удлинения исходного и облученного образцов, в %; Φ и Φ_0 – общий и пороговый флюенсы облучения соответственно; K и C – константы, зависящие от материала, температуры и других условий испытания.

Зависимость (13.59) экспериментально установлена для ряда сплавов и сталей, облученных нейтронами флюенсами, изменяющимися в интервале 10^{18} – 10^{23} нейтр./см². Усиление степени охрупчивания с увеличением дозы облучения, как правило, связывают с возрастанием содержания гелия, а также проявлением процессов радиационно-ускоренной диффузии и радиационно-индуцированной сегрегации при больших дозах (см. п. 13.4). В частности, для образцов из стали, содержащей 20 % Cr, 20 % Ni и стабилизированной титаном, установлена корреляция между потерей пластичности и концентрацией гелия, образующегося под облучением в результате (n, α)-реакций.

Увеличение дозы облучения смещает также температуру начала проявления явления ВТРО в сторону более низких температур. Так, в образцах из стали X16H15M3Б, облученных нейтронами до флюенса $1 \cdot 10^{20}$ нейтр./см², ВТРО проявляется при температуре 850 °С, а до флюенса $2,5 \cdot 10^{22}$ нейтр./см² – при $T = 600$ °С.

На ВТРО существенное влияние оказывает энергетический спектр нейтронов. В частности, экспериментально установлено, что экранирование потока тепловых нейтронов в реакторе с помощью кадмиевого экрана позволяет избежать высокотемпературного охрупчивания сталей типа X20H15 и SS316, тогда как в контрольных образцах, облученных в этом же эксперименте без экрана, обнаружили ВТРО, начиная с температуры 650 °С при флюенсе нейтронов $2 \cdot 10^{19}$ нейтр./см². Данный эффект объясняется тем, что при облучении материалов, содержащих никель, в реакторе с тепловым спектром нейтронов накапливается гораздо больше гелия, чем в реакторе на быстрых нейтронах. Хотя реакция на быстрых нейтронах также рассматривается как источник гелия, но гораздо больше гелия образуется за счет двухстадийных реакций на тепловых нейтронах – $\text{Ni}^{58} + n \rightarrow \text{Ni}^{59} + \gamma$ и $\text{Ni}^{59} + n \rightarrow \text{Fe}^{56} + \alpha$, поэтому спектр нейтронов оказывает существенное влияние на охрупчивание материалов, содержащих никель.

Результаты многочисленных исследований показали, что ферритные стали (ОЦК решетка) менее склонны к ВТРО, чем аустенитные стали и никелевые сплавы (ГЦК решетка). Это указывает на тот факт, что наличие гелия в материалах еще не является достаточным условием его склонности к высокотемпературному охрупчиванию. Важную роль играет еще тип кристаллической решетки. Например, в двухфазных ферритно-мартенситных сталях ВТРО наблюдается лишь при температурах выше температуры α - γ превращения, а в однофазной ферритной области те же стали не проявляют склонности к ВТРО.

Все эксперименты по изучению влияния размера зерен на ВТРО свидетельствуют о том, что охрупчивание усиливается с ростом размера зерен. Такой эффект можно было ожидать из простых геометрических соображений. При измельчении зерен общая протяженность их границ значительно возрастает, что уменьшает относительную концентрацию гелиевых пузырьков на границах и должно способствовать уменьшению склонности материала к

ВТРО. Однако следует учитывать тот факт, что при сильном измельчении зерен расстояние, необходимое для выхода пузырьков гелия на границы, резко сокращается, и большее число пузырьков будет достигать границ зерен за более короткое время. По-видимому, положительное влияние на снижение охрупчивания при измельчении зерен оказывает совокупность факторов, одним из которых является высокая скорость миграции границ зерен в материале с очень мелким зерном. Так, было показано, что если исходные образцы из стали 0X26H6T с очень мелким зерном деформировались при высоких температурах сверхпластично, то и образцы, облученные α -частицами, оказались несклонными к ВТРО. В этом случае граница зерна способна «убегать» от пузырька гелия, оставляя его сзади в теле зерна.

В ряде работ исследовалось влияние предварительной холодной деформации на ВТРО. Образцы из стали типа X16H13 были подвергнуты холодной деформации на 25, 50 и 75 % и облучены тепловыми нейтронами до флюенса $3 \cdot 10^{20}$ нейтр./см² при температуре 50 °С. Механические испытания, проведенные в интервале температур от 600 до 800 °С, показали, что при предварительной деформации на 25 % охрупчивание стали минимально. Однако продолжительный отжиг облученных образцов при высоких температурах приводил к появлению высокотемпературного охрупчивания. Исследования микроструктуры образцов показали, что подавление охрупчивания путем предварительной холодной деформации связано с преимущественным созданием гелиевой пористости на дислокациях, а не на границах зерен. Восстановление склонности стали к ВТРО после длительного отжига обусловлено накоплением гелия в пузырьках на границах зерен. Таким образом, предварительная холодная деформация, хотя и приводит к временному снижению охрупчивания, но не делает материал стойким к охрупчиванию после длительных выдержек при высоких температурах.

Роль исходной термообработки в проявлении явления ВТРО не может быть определена однозначно. Однако, считается, что выделение мелкодисперсных карбидов на границах зерен снижает степень высокотемпературного охрупчивания вследствие упрочнения границ зерен и затруднения зернограницного проскальзывания и растрескивания. Кроме того, некогерентные выделения внутри зер-

на могут служить внутризеренными стоками для гелия и уменьшать вероятность его выхода на границы зерен.

Прослеживается определенное влияние легирующих элементов на ВТРО. Как отмечалось ранее, увеличение содержания никеля, а также марганца в хромоникелевых и хромоникелемарганцевых сталях аустенитного класса усиливает ВТРО при эквивалентных условиях облучения. Учитывая, что в ядерных реакциях на атомах марганца образуется значительно меньше гелия, чем в реакциях на никеле, то влияние марганца на ВТРО нельзя связать только с образованием гелия в облученных материалах: следует учитывать и структурный фактор, так как с увеличением содержания марганца в сплаве повышается склонность к межкристаллитному разрушению сталей и без облучения. Не исключено также, что особенности, обусловленные введением никеля, связаны с более высокой энергией дефектов упаковки. Из-за отрицательного влияния никеля и марганца целесообразно ограничивать их содержание в сплавах, предназначенных для работы при высоких температурах.

Легирующие аустенитных коррозионно-стойких сталей молибденом, вольфрамом, ниобием и титаном способствует уменьшению склонности стали к ВТРО и сдвигают температурный интервал проявления хрупкости к более высоким температурам.

Добавки в аустенитную сталь бора могут оказывать двойственное влияние. С одной стороны, бор способствует усилению ВТРО из-за образования гелия по (n, α) – реакции, а, с другой – улучшает межзеренную прочность при высоких температурах и, следовательно, уменьшает склонность к ВТРО. Экспериментально установлено, что при концентрациях бора в стали, изменяющейся в интервале от 0,001 до 0,01 мас.%, проявляется его положительная роль в уменьшении склонности к ВТРО.

В большинстве исследований показано, что повышение чистоты материалов путем вакуумной выплавки или электронно-лучевого переплава способствует уменьшению их склонности к ВТРО.

Способы уменьшения высокотемпературного радиационного охрупчивания. Несмотря на то, что склонность к ВТРО наблюдалась практически у всех материалов, экспериментальные исследования позволяют сделать заключение, что путем соответствующего легирования и термообработки можно добиться снижения (если не полного подавления) охрупчивания.

Возможны несколько металлургических способов уменьшения высокотемпературного охрупчивания.

1. Использование легирующих компонентов, обладающих малым сечением (n , α)-реакций (в частности, уменьшение в сплавах содержания никеля, бора и т.п.).

2. Уменьшение размера зерен облучаемого материала.

3. Увеличение сопротивления разрушению по границам зерен путем легирования добавками, упрочняющими границы зерен.

4. Создание на границах зерен выделений, препятствующих проскальзыванию по границам зерен и образованию на них трещин.

5. Образование в матрице выделений, захватывающих атомы гелия, чтобы уменьшить выход гелия на границы зерен. Роль таких центров могут играть вторичные карбидные или интерметаллидные фазы. Равномерность распада и развитая поверхность межфазных границ способствуют закреплению гелия в местах предвыделений и обособления наночастиц вторичных карбидных и интерметаллидных фаз. Вследствие этого замедляются как процессы миграции гелия к границам зерен, так и его коагуляция внутри них.

6. Введение в матрицу дислокаций с концентрацией, которая обеспечивала бы эффективный захват атомов гелия.

13.6. Радиационная ползучесть материалов

Поскольку в большинстве случаев облучаемые материалы находятся в напряженном состоянии, то одной из основных причин изменения их размеров является ползучесть, которая значительно усиливается под облучением. Ползучесть – это деформация металлов и сплавов при длительно действующем постоянном напряжении, которое может быть ниже предела текучести. В общем случае процесс ползучести характеризуется тремя стадиями (рис. 13.48): I – неустановившаяся ползучесть (скорость ползучести изменяется со временем, II – установившаяся ползучесть (скорость ползучести постоянна), III – разрушающая (ускоренная, третичная) ползучесть (скорость ползучести резко возрастает, и происходит разрушение материала). Более подробно явление ползучести описано ранее¹.

¹Физическое материаловедение. – Т. 1. П. 4.4.

При облучении появляется компонента *радиационной ползучести*, и для большинства материалов скорость радиационной ползучести значительно выше, чем скорость термической ползучести. Однако при высокотемпературном (выше $0,5T_{пл}$) облучении деформация материала главным образом определяется процессом термической ползучести. В случае облучения поликристаллического урана изменения носят более сложный характер, так как частично зависят от накопления радиационных дефектов внутри кристалла, а также связаны с взаимодействием разноориентированных зерен, создающим в зернах внутренние напряжения.

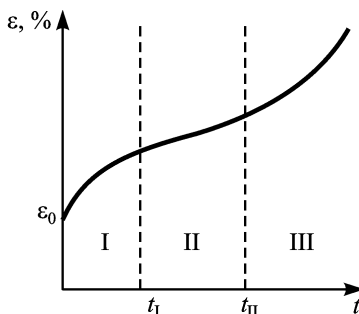


Рис. 13.48. Общий вид кривой ползучести (ε_0 – мгновенная деформация)

13.6.1 Закономерности радиационной ползучести

Скорость радиационной ползучести и ее вклад в общую деформацию зависят от многих факторов и, прежде всего, от условий облучения (плотности потока, флюенса облучения, приложенного напряжения, температуры и т.п.).

На рис. 13.49 и 13.50 приведены типичные кривые ползучести для алюминия и циркониевого сплава циркалой-2.

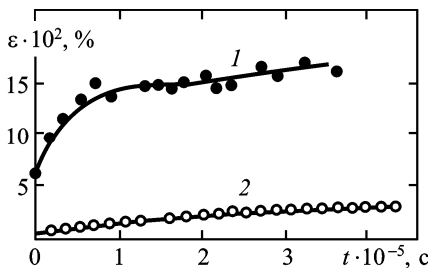


Рис. 13.49. Кривые ползучести алюминия при напряжении равном 17 МПа и температуре 160 °C:
1 – в процессе реакторного облучения ($\Phi_n = 1,38 \cdot 10^{14}$ нейтр./ $(cm^2 \cdot c)$);
2 – необлученные образцы

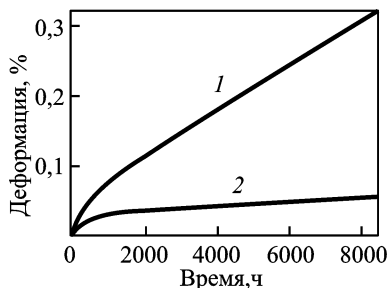


Рис. 13.50. Кривые внутриреакторной (1) и вне реакторной (2) ползучести сплава циркалой-2 (температура испытания – 300 °C, напряжение – 110,3 МПа, плотность потока – $2,4 \cdot 10^{13}$ нейтр./ $(cm^2 \cdot c)$)

Как видно на рисунках, при указанных условиях испытания вклад чисто термической ползучести (для необлученных образцов, кривые 2) незначителен. На кривых, полученных в процессе облучения, имеется ярко выраженная переходная стадия, на которой скорость деформации монотонно уменьшается со временем. За переходной стадией наблюдается установившаяся стадия, где скорость деформации постоянна.

На установившейся стадии накопление деформации в зависимости от флюенса (или повреждающей дозы) происходит сначала по линейному закону. Однако при более высоких степенях повреждений (флюенсах выше 10^{22} нейтр./см²) радиационная ползучесть сталей отклоняется от линейной зависимости и может быть описана степенной функцией с показателем степени, превышающим единицу (рис. 13.51).

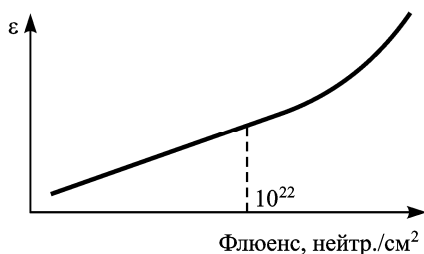


Рис. 13.51. Качественная зависимость скорости радиационной ползучести стали на установившейся стадии от флюенса нейтронов

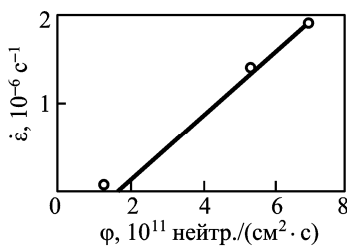


Рис. 13.52. Зависимость скорости радиационной ползучести алюминия на установившейся стадии от плотности нейтронного потока ($\sigma = 14,7$ МПа)

Наиболее сильное влияние на скорость радиационной ползучести на установившейся стадии оказывает флюкс нейтронов, причем для большинства металлов и сплавов оказалось, что скорость ползучести с увеличением флюкса частиц возрастает линейно (рис. 13.52). В частности, для стали 09Х16Н15МЗБ, испытанной в реакторе БР-10 при напряжении равном 300 МПа и различных уровнях мощности реактора, эта зависимость может быть аппроксимирована функцией

$$d\epsilon/dt = A_n \phi_n, \quad (13.60)$$

где полуэмпирический коэффициент $A_n = (1,25 \pm 0,14) \cdot 10^{-27}$, если скорость ползучести измеряется в единицах с^{-1} , а φ_n – нейтр./ $(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

Зависимость радиационной ползучести от приложенного напряжения при температурах $(0,3-0,4)T_{\text{пл}}$ и умеренных напряжениях в большинстве случаев также близка к линейной (рис. 13.53). Данные, представленные на рисунке, показывают, что скорость радиационной ползучести образцов алюминия линейно возрастает с увеличением напряжения до величины $\sigma = 19,6$ МПа, однако при дальнейшем повышении напряжения намечается некоторая тенденция к отклонению от линейности в сторону более сильной зависимости.

Испытания при повышенных температурах и относительно высоких напряжениях также показали, что наблюдаются отклонения от линейной зависимости скорости ползучести облучаемых образцов от величины напряжения. При этом в одних случаях это можно объяснить усилением вклада термической компоненты в суммарную ползучесть, в других – чисто радиационным эффектом, в том числе, например, распуханием материалов.

Анализ полученных экспериментальных результатов позволяет заключить, что для многих металлических материалов скорость радиационной ползучести в зависимости от напряжения изменяется линейно, однако, эта зависимость сохраняется лишь до определенного значения напряжения, например, для циркониевых сплавов до величины $\sigma = \sigma_{0,2} / 3$. При дальнейшем росте напряжения наблюдается отклонение от линейной зависимости. Часто делают попытки описать зависимость скорости ползучести от приложенного напряжения в области повышенных значений напряжений степенной функцией вида $\dot{\epsilon} \sim \sigma^n$. Однако в таком случае необходимо учи-

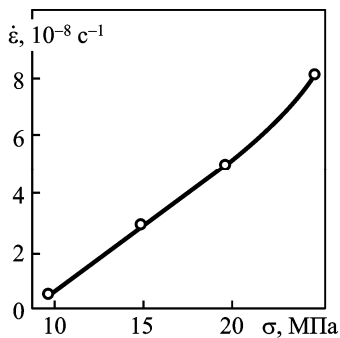


Рис. 13.53. Зависимость скорости радиационной ползучести для алюминия от приложенного напряжения ($\varphi_n = 2,5 \cdot 10^{11}$ нейтр./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, $E > 0,1$ МэВ)

тивать, что показатель степени n не является постоянной величиной и увеличивается с ростом напряжения.

Деформация и скорость ползучести материалов под облучением в значительной степени зависят от температуры испытания. Это может быть обусловлено изменением подвижности радиационных дефектов и их эволюцией, а также изменением вклада термической ползучести в общую деформацию. На рис. 13.54 представлены зависимости термической и внутриреакторной ползучести образцов стали SS316 от обратной температуры.

Как следует из анализа представленных результатов, при температуре ниже $0,46T_{пл}$ внутриреакторная деформация стали в основном обусловлена радиационной ползучестью. При этом для всех изученных условий испытаний (значений степени повреждаемости и приложенных напряжений) прослеживается тенденция к возрастанию радиационной ползучести с повышением температуры, однако, она изменяется в существенно меньшей степени, чем термическая ползучесть. Увеличение степени повреждаемости (флюенса нейтронов) и величины напряжения, повышая уровень деформации, практически не оказывает влияния на ход кривых зависимости ползучести от температуры. Судя по характеру кривых изменения радиационной и термической ползучести, можно сказать, что в области температур около $0,5T_{пл}$ и выше преобладающей является термическая компонента ползучести.

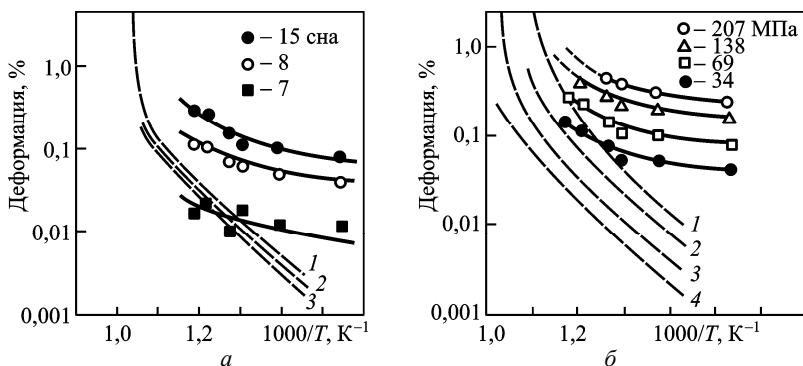


Рис. 13.54. Температурные зависимости внутриреакторной (сплошные линии) и термической (пунктирные) ползучести стали SS316 при напряжении 70 МПа и различных уровнях повреждения (а) и при уровне повреждения равном 15 снт и разных напряжениях (б)

Интересным является наблюдаемый эффект, что при температурах $\sim 0,5T_{пл}$ на кривых внутриреакторной деформации аустенитной стали появляется характерный максимум и при дальнейшем повышении температуры степень деформации не возрастает, а уменьшается (рис. 13.55).

Этот факт указывает на наличие в стали другого, отличающегося от ползучести процесса. Если учесть, что вблизи температур облучения порядка $0,5T_{пл}$ наблюдается максимальное радиационное распухание (см. п. 13.3.2), величина которого затем с повышением температуры резко уменьшается, то можно предположить, что наблюдаемый максимум связан с процессом распухания.

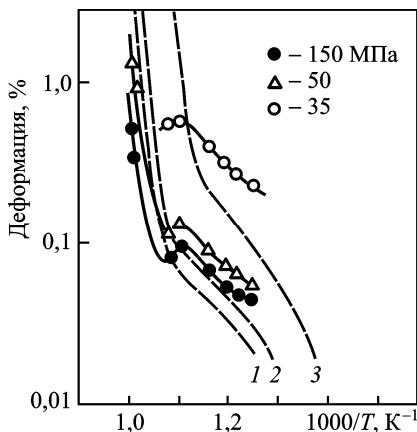


Рис. 13.55. Температурные зависимости внутриреакторной (сплошные линии) и термической (пунктирные) ползучести образцов холодно-деформированной на 20 % стали SS316 при степени повреждения 3 сна и различных напряжениях

13.6.2. Механизмы радиационной ползучести

Исследования ползучести урана, помещенного под нагрузкой в канал работающего реактора, показали, что уран обладает исключительно высокой радиационной ползучестью. Было выявлено, что под действием облучения скорость ползучести на установившейся стадии в 50–100 раз больше, а время неустановившейся ползучести, составляющее без облучения 200–400 ч, под облучением уменьшается до 10–30 ч. Такое ускорение ползучести урана в работающем реакторе было тем более удивительным, что механические свойства образцов урана, испытываемых после облучения, не только не снижались, а наоборот несколько повышались (см. п. 13.5.3).

Первоначально явлению радиационной ползучести было дано объяснение, в основу которого было положено представление о радиационном росте α -урана и взаимодействии вследствие этого раз-

ноориентированных зерен поликристаллического α -урана, приводящем к созданию внутренних напряжений. Предложенная модель предполагает сложение прикладываемого внешнего напряжения с внутренними напряжениями, возникающими в α -уране вследствие радиационного роста зерен. Следовательно, в некоторых зернах напряжения будут увеличиваться по сравнению с напряжениями, создаваемыми под действием приложенной внешней нагрузки. Эти суммарные напряжения могут превысить условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$) урана, и образец будет подвергаться пластической деформации в направлении внешней нагрузки и дополнительно удлиняться.

Согласно данной модели, если $\dot{\epsilon}_g$ – скорость радиационного роста, а $\dot{\epsilon}_e$ – скорость ползучести, то

$$\dot{\epsilon}_e = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{0,2}} \right) \dot{\epsilon}_g, \quad (13.61)$$

где σ – внешнее приложенное напряжение.

Приведенная формула дает хорошее совпадение расчетов с экспериментальными результатами по скорости ползучести урана под действием облучения.

В данной модели существенным является тот факт, что радиационная ползучесть – явление вторичное, а первичным является рост урана. Поэтому для проявления радиационной ползучести должен быть инкубационный период, так как зерна должны вырасти до размеров, вызывающих необходимый прирост напряжения. Однако экспериментальных данных, подтверждающих наличие инкубационного периода для радиационной ползучести, нет.

Предложенное объяснение, очевидно, не является единственным, поскольку радиационная ползучесть была обнаружена во многих конструкционных материалах и в том числе в материалах, которые не подвержены радиационному росту. Поэтому ускорение ползучести вследствие облучения обусловлено более общими процессами, не связанным со специфическими условиями, существующими в поликристаллическом α -уране вследствие анизотропного роста. Можно только предполагать, что эффект ползучести α -урана значительно усилен в результате дополнительного возрастания внутренних напряжений при его радиационном росте.

Кроме того, при низких температурах облучения (температуре жидкого азота), когда релаксационные явления заторможены, механизм достижения предела текучести, изложенный выше, вероятно, остается единственным механизмом, определяющим значительную ползучесть образцов поликристаллического урана по сравнению с монокристаллическими. (Проведенные эксперименты показали, что монокристаллы не проявляют практически никакого эффекта радиационной ползучести.) Уменьшение радиационной ползучести α -урана при температурах 450 °С и выше, возможно, также связано со снижением явления радиационного роста, хотя и может быть прямым результатом отжига радиационных дефектов при таких температурах.

Известно, что облучение приводит к заметным изменениям структурного, а иногда и фазового состава металлов и сплавов. Эти изменения сами по себе способны существенно влиять на параметры ползучести материала. При этом наличие внешнего напряжения, действующего одновременно с облучением, приводит к появлению специфических особенностей радиационного воздействия. Одно из главных отличий облученного материала от необлученного состоит в образовании под действием облучения равного количества вакансий и межузельных атомов, тогда как в термических условиях роль межузельных атомов пренебрежимо мала из-за их низкой концентрации. В первом приближении можно считать, что избыточные радиационные дефекты будут отжигаться на дислокациях. Это должно привести к существенному изменению кинетики движения дислокаций, а значит и скорости ползучести.

В настоящее время механизмы радиационной ползучести можно объединить в три группы:

1) модели, основанные на учете анизотропии взаимодействия радиационных точечных дефектов с дислокациями в поле приложенного напряжения;

2) модели, учитывающие появление в процессе облучения дислокационных петель, распределение которых по различным плоскостям также неравномерно из-за влияния приложенного напряжения;

3) модели «переползания – скольжения», предполагающие, что облучение способствует ускорению процессов диффузионного преодоления дислокациями препятствий, контролирующих ско-

рость ползучести, в то время как деформация ползучести накапливается в основном за счет скольжения дислокаций.

Наибольшее распространение получила модель радиационной ползучести за счет *преимущественного взаимодействия дислокаций с одним типом точечных дефектов* в присутствии внешнего приложенного напряжения, получившая в зарубежной литературе название SIPA (stress induced preferential absorption), а в отечественной ИНПА (индуцированная напряжением преимущественная абсорбция).

Межузельные атомы и вакансии, образующиеся при облучении в равном количестве, по-разному отжигаются на одних и тех же стоках. Существует асимметрия взаимодействия дислокаций с точечными дефектами разного сорта, а также дефектов одного сорта с различно ориентированными краевыми дислокациями. Первый эффект является следствием «размерного» взаимодействия за счет разного размера точечного дефекта и соответствующего замещенного объема матрицы и выражается в преимущественном взаимодействии дислокаций с межузельными атомами по сравнению с вакансиями. Зависимость диффузионных потоков точечных дефектов к краевым дислокациям от их ориентации относительно внешнего напряжения связана с «модульным» взаимодействием, обусловленным различием упругих модулей матрицы и точечных дефектов, и выражается в разделении потоков точечных дефектов одного сорта к различно ориентированным дислокациям. В частности, дислокации с вектором Бюргерса, параллельным приложенному растягивающему напряжению, будут преимущественно поглощать межузельные атомы, а с вектором Бюргерса, перпендикулярным приложенному напряжению, – вакансии. Именно это явление и ответственно за преимущественную абсорбцию точечных дефектов одного сорта на определенно ориентированных дислокациях в поле приложенного напряжения. Следствием этого будет преимущественное движение дислокаций, благоприятно ориентированных относительно приложенного напряжения, то есть преимущественная деформация в одном направлении, что и характеризует ползучесть.

Важным параметром этой модели является параметр дислокационного преференса B_d (см. (13.16)), характеризующий степень асимметрии взаимодействия дислокаций с точечными дефектами

разного типа. Сейчас не существует достаточно надежных теоретических оценок для определения значений эффективности взаимодействия межузельных атомов (z_{di}) и вакансий (z_{dv}) с полем напряжения дислокаций, а следовательно, и количественных оценок возможного вклада механизма ИНПА в деформацию ползучести. Во многом это обусловлено применением для расчетов потоков дефектов к дислокациям теории скоростей реакций с принимаемыми при этом упрощающими предположениями.

Наиболее серьезным упрощением является использование среднего коэффициента диффузии, что предполагает однородное распределение дефектов и соответственно исключает наличие градиентов их концентрации. Очевидно, что когда имеет место неэквивалентность потоков разных дефектов к стокам, такое предположение несправедливо. Весьма существенную коррекцию для величин z_{di} и z_{dv} следует провести, если учесть, что дефект, захваченный стоком, имеет некоторую конечную вероятность испариться из него. Учет реальной структуры дислокационного ядра приводит к заключению, что дефект поглощается дислокацией лишь в том случае, если он успевает за время своей жизни в ядре дислокации достичь ступеньки.

Проведенные оценки показали, что для вакансий существует возможность рассматривать дислокацию как абсолютно поглощающий (т.е. ненасыщаемый сток), тогда как для межузельных атомов дислокацию во всех случаях следует считать дискретным стоком, т.е. не только поглощающим, но и испускающим. Для таких стоков, как поры, показано, что в зависимости от близости других стоков, например, ловушек типа «примесь – точечный дефект», вероятность удержания дефекта порой заметно изменяется, т.е. изменяется мощность поры как стока.

На величину преференса дислокаций также влияет окружающая их дислокационная структура. Расчеты показывают, что дислокации в скоплениях имеют меньший преференс к межузельным атомам, чем свободные дислокации, что может привести к различной скорости переползания свободных дислокаций и дислокаций в скоплениях.

Учитывая вышеизложенное, в разных теоретических работах, использующих механизм ИНПА для описания скорости радиационной ползучести, получены различные выражения. В одной из ра-

бот принималось, что возникающая при облучении разность потоков вакансий и межузельных атомов приводит к переползанию дислокаций v -типа (поглощающих вакансии) со скоростью v_v , вследствие чего идет процесс ползучести со скоростью $\dot{\epsilon} = \rho_v b v_v$ (ρ_v – плотность дислокаций v -типа, b – вектор Бюргерса). Подставив в это выражение вычисленные значения для ρ_v и v_v , получили уравнение для скорости ползучести, качественно эквивалентное экспериментально установленной зависимости:

$$\dot{\epsilon} = B \epsilon_e \varphi, \quad (13.62)$$

где B – константа, несущественно зависящая от температуры; ϵ_e – упругая деформация, создаваемая приложенным напряжением σ ($\epsilon_e = \sigma/E$), в материале с модулем Юнга E ; φ – флакс нейтронов.

Полученная зависимость характерна для случая низких приложенных напряжений (много меньше предела текучести необлученного материала), когда термическая ползучесть полностью подавлена. Константа B в приведенном выражении (13.62) оказывается характеристикой и «размерного», и «модульного» эффектов, а ее температурная зависимость связана с температурной зависимостью упругих констант.

Отмечается, что механизм ползучести ИНПА возможен до температур около $0,3T_{пл}$, так как в нем не учитывается потеря дефектов на порах, возникающих при более высоких температурах. Главным достижением этой модели можно считать линейную зависимость скорости радиационной ползучести от приложенного напряжения, а также ее слабую зависимость от температуры.

Разделение потоков точечных дефектов разного типа к различно ориентированным относительно внешнего приложенного напряжения дислокациям лежит в основе механизмов радиационной ползучести и радиационного распухания (см. п. 13.3.2). Попытки более корректно учесть все факторы, влияющие на разделение потоков, приводят к успешному описанию явления распухания металлов, однако получить количественное согласие между экспериментальными данными по радиационной ползучести и теоретическими оценками в рамках этой модели не удается до сих пор.

Модели радиационной ползучести, учитывающие образование дислокационных петель. Облучение может изменять как ско-

рость движения дислокаций, так и их плотность. С этой точки зрения рассмотренный механизм ИНПА явно ограничен, так как не учитывает возможность изменения плотности дислокаций в процессе облучения. Образование в металлах при облучении новых дислокационных петель является экспериментальным фактом и его можно считать одной из важнейших особенностей структурного состояния кристаллических материалов, подвергнутых воздействию облучения.

Появление новых дислокационных петель в процессе облучения в ненапряженном материале приводит лишь к росту плотности дислокаций. Однако в условиях ползучести ситуация усложняется за счет влияния внешнего приложенного напряжения. Естественно считать, что появление зародышей дислокационных петель в виде небольших скоплений точечных дефектов, в частности, межузельных атомов, равновероятно в любых кристаллографических плоскостях. Однако дальнейший рост данных зародышей, т.е. образование петель, уже зависит от ориентации плоскости относительно приложенного напряжения.

Качественно можно проследить два основных пути, по которому межузельные петли могут оказывать влияние на скорость радиационной ползучести. Во-первых, под воздействием внешней одноосной растягивающей нагрузки условия зарождения петель в плоскостях, ориентированных перпендикулярно оси приложенной нагрузки и параллельно ей, становятся различными. При этом зарождается больше петель с вектором Бюргерса вдоль оси приложенного напряжения, чем петель с другими направлениями вектора Бюргерса. Очевидно, что уже одно это обстоятельство должно приводить к увеличению ползучести, поскольку вследствие преференса все дислокации, ограничивающие межузельные петли, переползают в среднем с одинаковой скоростью, но так как петель с вектором Бюргерса, параллельном приложенному напряжению, больше то и образец будет удлиняться в этом направлении.

Во-вторых, если даже плотности и средние размеры образующихся петель в разных плоскостях одинаковы, то может иметь место ползучесть, подобная механизму ИНПА, так как петли, у которых вектор Бюргерса параллелен приложенному напряжению, должны поглощать больше межузельных атомов, чем петли, ориентированные в других направлениях, и, следовательно, должны рас-

ти с большей скоростью. Так как межузельные петли представляют собой части встроенных атомных плоскостей, то материал будет деформироваться вдоль направления приложенного напряжения.

Безусловно, что в каждом конкретном случае эволюция микро-структуры в условиях облучения зависит от сложного соотношения между существующими и вновь образованными стоками для радиационных точечных дефектов, их мощности, плотности и распределения в объеме материала.

Следует отметить, что развитие представлений о механизме элементарных процессов, ответственных за радиационную ползучесть, привело к тому, что механизмы ползучести типа ИНПА и механизмы, связанные с рассмотрением образования и роста дислокационных петель, в настоящее время часто рассматриваются совместно.

Механизмы переползания–скольжения. Рассмотренные выше механизмы способны объяснить радиационную ползучесть в области относительно низких напряжений, когда термическая ползучесть практически подавлена. Однако если напряжения достаточно велики и при используемой температуре наблюдается термическая ползучесть с заметной скоростью, то эти механизмы не способны адекватно описать ситуацию.

Поскольку скорость деформации, рассчитанная в рамках механизмов ползучести, основанных на одном только переползании дислокаций, оказалась значительно ниже экспериментальных величин, были сделаны попытки по созданию теоретических моделей радиационной ползучести, в которых наряду с переползанием дислокаций рассматривалось их скольжение. В частности, одна из теорий основана на том, что в кристалле имеются источники дислокаций Франка–Рида, плотность которых на установившейся стадии ползучести постоянна, и внешнее напряжение достаточно для активации этих источников. В таких условиях источники Франка–Рида срабатывают, образуя дислокационные петли, расширяющиеся до некоторого предельного радиуса. При этом дислокации «зависают» на имеющихся препятствиях.

Если облучение отсутствует, то при температурах ниже $0,5T_{пл}$ дислокации практически не могут преодолеть препятствия путем переползания, так как концентрация термических вакансий низка. Вероятность термофлуктуационного преодоления препятствий при

относительно низких температурах тоже незначительна. Следовательно, в такой ситуации пластическая деформация затруднена и проходит с очень малой скоростью. Ползучесть имеет место лишь при повышенных температурах, когда переползание дислокаций реализуется в результате испускания и поглощения ими термических вакансий, концентрация которых становится достаточно высокой.

Облучение существенным образом изменяет условия деформирования при температурах $T < 0,5T_{\text{пл}}$, создавая избыточную концентрацию точечных дефектов и давая тем самым возможность дислокации переползать через препятствия, поглощая преимущественно межузельные атомы по сравнению с вакансиями. Избыток вакансий идет на нейтральные стоки. Выйдя на новую плоскость скольжения, дислокация может рекомбинировать с дислокацией противоположного знака. Установившаяся ползучесть при этом реализуется благодаря тому, что каждая исчезнувшая пара дислокаций восстанавливается в результате действия источников Франка–Рида.

Создаваемые в процессе облучения потоки точечных дефектов к дислокациям оказывают также заметное влияние на процесс термической ползучести, контролируемой диффузионными процессами. При этом радиационно-усиленная диффузия способствует лишь диффузионному преодолению препятствий дислокациями, в то время как деформация обеспечивается в основном скольжением дислокаций между препятствиями.

В некоторых работах, как отмечалось выше, рассматривается связь между радиационной ползучестью и распуханием. Как известно (см. п. 13.3.2), при облучении материалы подвергаются распуханию в температурном интервале $(0,2-0,55) T_{\text{пл}}$ и, следовательно, в них имеется значительная концентрация вакансионных пор, которые служат нейтральными стоками, поглощающими излишек вакансий. В итоге можно найти связь между скоростью переползания дислокаций и скоростью распухания материала.

Рассмотренный выше подход носит скорее качественный, чем количественный характер. В нем фактически продемонстрирована возможность описания радиационной ползучести с привлечением комбинированного движения дислокаций. Однако к его достоинствам следует отнести следующие. Во-первых, предсказана связь

скорости ползучести с распуханием, которая подтверждается экспериментально. Во-вторых, используемая схема преодоления дислокациями препятствий в определенной степени отражает реальную ситуацию, имеющую место в облучаемых материалах, так как позволяет рассматривать в качестве препятствий скопления точечных дефектов радиационного происхождения (кластеры, дислокационные петли, поры), которые эффективнее, чем дислокации леса, тормозят скольжение дислокаций.

В реальных кристаллах дислокации, скользящие под действием сдвигового напряжения, должны преодолевать набор случайным образом расположенных в плоскости скольжения барьеров. Точный расчет движения дислокаций в такой ситуации сопряжен с большими вычислительными сложностями, так как на возможность преодоления каждого отдельного барьера влияет расположение и мощность других барьеров и конфигурация дислокаций в данный момент времени.

13.7. Релаксация напряжений в материалах при облучении

Явление ускоренной *релаксации упругих напряжений* под действием облучения по существу представляет собой ползучесть в области малых деформаций и напряжений, не превосходящих предела упругости.

Релаксация остаточных микронапряжений, создаваемых, например, действием холодной пластической деформации, впервые наблюдалась в облученном уране по уменьшению ширины рентгеновских линий. Это уменьшение ширины, указывающее на релаксацию внутренних напряжений, наблюдалось как в образцах α -урана, так и в легированном молибденом γ -уране (U–9мас.% Mo), имеющем объемноцентрированную кубическую решетку. Результаты действия облучения на α - и γ -уран, приводящего к изменению профиля рентгеновской линии 135 α -урана и линии 222 γ -урана, представлены на рис.13.56.

Как известно, причиной уширения рентгеновских линий может являться, как наличие распределенных микронапряжений, так и измельчение областей кристалла, когерентно рассеивающих рентгеновские лучи. То, что облучение уменьшает внутренние микронапряжения и не затрагивает той части эффекта, которая связана с

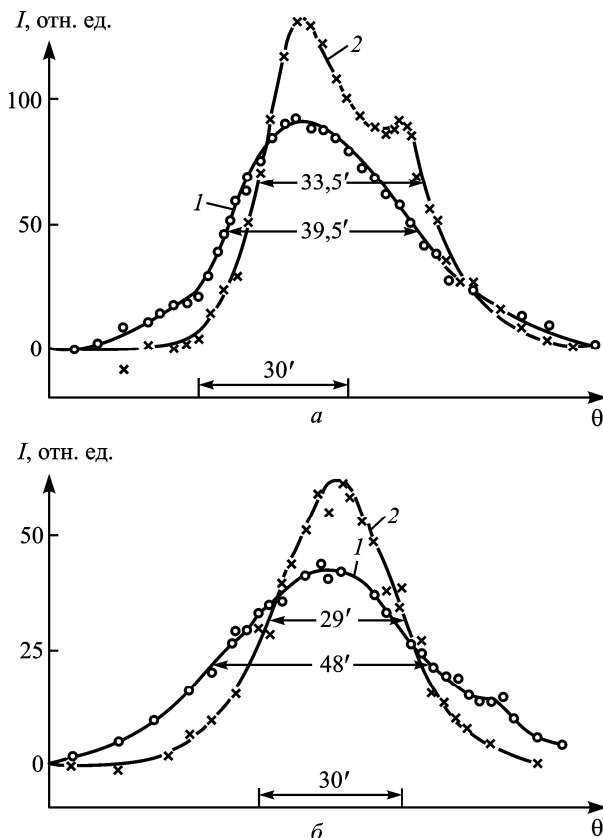


Рис. 13.56. Ширина рентгеновских линий 135α -урана (а) и 222γ -урана (б) в исходном состоянии (1) и после облучения (2)

диспергированием кристаллитов холоднодеформированного металла, вытекает из результатов фурье-анализа расширенных рентгеновских линий¹.

На рис. 13.57 приведены две кривые, представляющие зависимость относительной величины первых фурье-коэффициентов (номера гармоник отложены на оси абсцисс) линий 114 рентгенограмм двух различно обработанных образцов урана. Кривая 1 относится к образцу, холоднодеформированному и облученному флюенсом

¹ Физическое материаловедение. — Т. 3. П. 9.7.

около 10^{19} нейтр./см² при температуре, не превышающей 100 °С, а кривая 2 – к образцу, испытывшему после холодной деформации отжиг при температуре 320 °С в течение 10 ч. Предварительными исследованиями установлено, что отжиг при температуре 320 °С холоднодеформированного урана снимает только микронапряжения и не изменяет степени дисперсности кристаллитов. Следовательно, практически одинаковый ход кривых 1 и 2 на рис. 13.57 указывает на то, что роль облучения сводится к снятию микронапряжений.

Релаксацию упругих напряжений экспериментально наблюдали на плоских пружинах из урана. Прокатанные полоски урана размером $30 \times 1,5 \times 0,1$ мм³, изогнутые по дуге радиусом 28,5 мм, подвергали вначале рекристаллизационному отжигу, снимавшему полностью напряжения, после чего пружины приобретали остаточную кривизну. Далее эти полоски помещали в зажим между двумя плоскими поверхностями и в таком виде облучали. Степень релаксации после облучения определяли по изменению стрелы прогиба дугообразной полоски. Изменения напряженного состояния для образцов α - и γ -урана в зависимости от времени облучения (плотность потока $1,5 \cdot 10^{13}$ нейтр./(см² · с)) показаны на рис. 13.58.

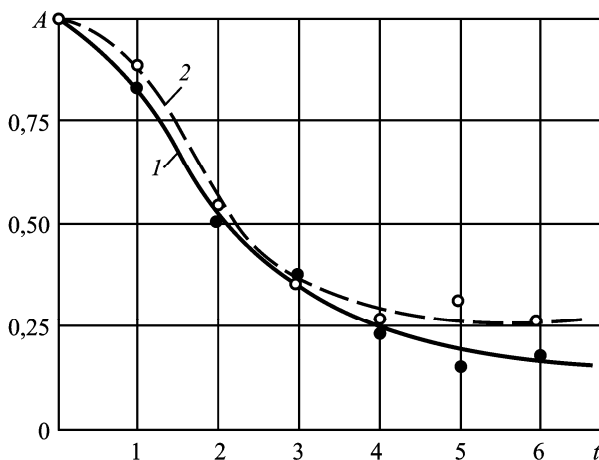


Рис. 13.57. Зависимость от индекса величины коэффициентов разложения в ряд Фурье функции, представляющей разность ширины линии 114 образцов холоднодеформированного урана в двух состояниях: 1 – облученном, 2 – отожженном

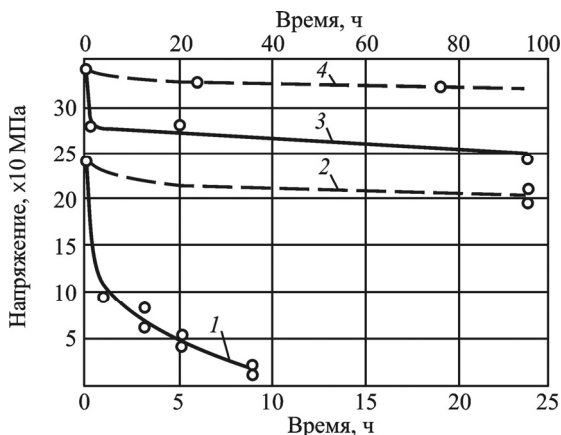


Рис. 13.58. Изменение напряжения в плоских пружинах из сплавов урана в зависимости от времени облучения (нижняя шкала – сплавы 1 и 2, верхняя шкала – сплавы 3 и 4) при $\phi_n = 1,5 \cdot 10^{13}$ нейтр./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$: 1, 2 – α -уран (U–0,9 мас.% Мо); 3, 4 – γ -уран (U–9 мас.% Мо) (2 и 4 – контрольные, необлученные образцы)

Контрольные эксперименты, в которых образцы 2 и 4 в плоских зажимах выдерживали без облучения при несколько более высокой температуре (200 °C), показали, что ускоренная релаксация связана именно с действием нейтронного облучения.

На рис. 13.59 и 13.60 приведены зависимости остаточных напряжений и ширины рентгеновских линий для α - и γ -урана, соответственно, от флюенса нейтронов.

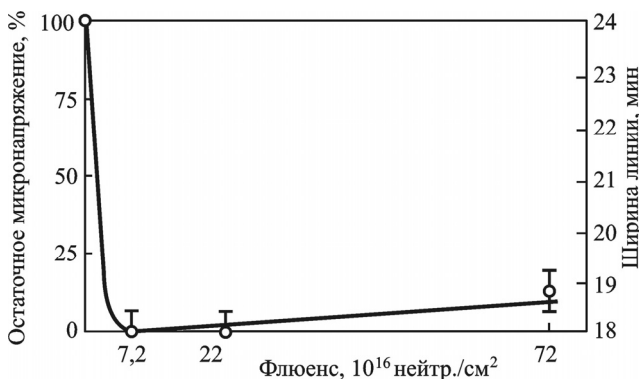


Рис. 13.59. Зависимости величины остаточных напряжений и ширины линии 114 α -урана от флюенса нейтронов

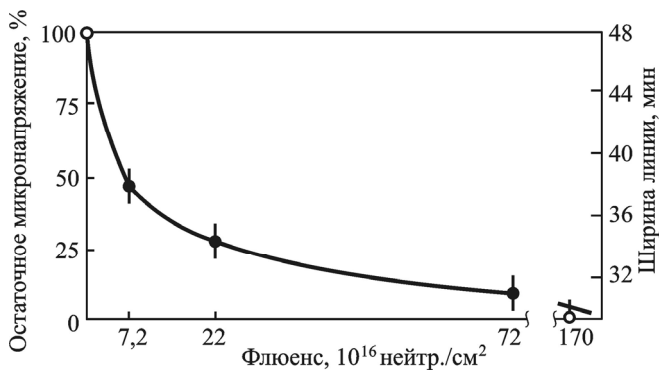


Рис. 13.60. Зависимости величины остаточных напряжений и ширины линии 112γ -урана от флюенса нейтронов

Как видно на рис. 13.59, при флюенсе облучения $\sim 7 \cdot 10^{16}$ нейтр./см² микронапряжения в α -уране почти полностью исчезают. Релаксация напряжений в γ -уране также проходит довольно полно, хотя и с меньшей скоростью, чем в α -уране (см. рис. 13.60).

Рассмотрение зависимости изменения микронапряжений от флюенса нейтронов для α -урана показывает (см. рис. 13.59), что после первоначального резкого спада напряжений начинается новое, более медленное их возрастание. Это вторичное увеличение микронапряжений, несомненно, связано с радиационным ростом разноориентированных зерен поликристаллического урана. Можно утверждать, что в этом случае в образцах α -урана одновременно идут два процесса: релаксация и накопление в кристаллической решетке напряжений. Как видно на рис. 13.59, на начальных стадиях облучения второй процесс является более медленным и напряжения, возникающие вследствие анизотропии роста α -урана, ликвидируются из-за релаксации. Однако релаксация не может полностью воспрепятствовать росту таких напряжений, и при высоких флюенсах напряжения, обусловленные радиационным ростом, могут достигать определенной величины, хотя и ограниченной наличием процесса релаксации.

Необходимо отметить, что релаксация под действием облучения обладает свойством частичной обратимости. Если облучение было не слишком продолжительным, образец, показавший уменьшение ширины рентгеновских линий или уменьшение остаточной стрелы

прогиба, после длительной выдержки при комнатной температуре или легкого (низкотемпературного) отжига стремится вернуться к начальному состоянию. При этом линии рентгенограммы, испытывавшие некоторое сужение, вновь расширяются. Это явление называется *возвратом релаксации*. Степень возврата зависит от дозы облучения. На рис. 13.61 показаны относительные изменения (увеличение) ширины рентгеновских линий при возврате образцов облученного деформированного α - и γ -урана, испытывавших предварительную релаксацию под действием облучения флюенсами различной величины.

Как видно на рис. 13.61, при относительно низких флюенсах облучения $(1-2) \cdot 10^{17}$ нейтр./см² возврат значителен. На образцах, облученных более высокими флюенсами степень возврата уменьшается, особенно быстро для образцов α -урана (кривая 1). Из приведенных результатов видно, что в γ -уране способность к возврату релаксации больше, чем в α -уране.

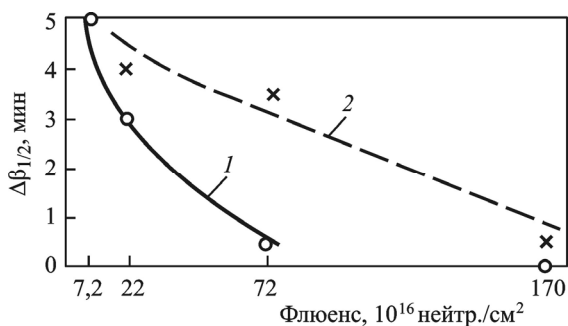


Рис. 13.61. Зависимость величины возврата уширения рентгеновских линий в сплавах урана от флюенса облучения: 1 — α -уран; 2 — γ -уран

Релаксация упругих напряжений в уране при облучении представляет собой термически активированный процесс (скорость релаксации зависит от температуры облучения). Так, при уменьшении температуры облучения от +30 до -80 °С скорость снижения уровня микронапряжений, определяемых по ширине рентгеновских линий, уменьшается. При повышении температуры от 30 до 150 °С скорость снижения внутренних микронапряжений в α -уране изменяется незначительно, а в образцах γ -урана она становится даже меньше, чем при комнатной температуре. Хотя в настоящее время

экспериментальных данных по влиянию температуры на релаксацию напряжений недостаточно, можно утверждать, что существует температура облучения, при которой скорость релаксации имеет максимум. Эта температура для α -урана лежит вблизи $T = 150^\circ\text{C}$, а для γ -урана она находится ниже – между 30 и 150°C .

Сравнивая начальные скорости спада напряжений при двух температурах облучения (-80 и $+30^\circ\text{C}$), были определены следующие значения энергий активации процесса релаксации: 0,036 и 0,047 эВ для α - и γ -урана соответственно. Эти весьма низкие энергии активации заставляют предположить, что в основе явления радиационной релаксации напряжений лежит перемещение легкоподвижных дефектов, создаваемых облучением. Следовательно, подобные явления релаксации напряжений под действием облучения должны наблюдаться и у конструкционных материалов, что и подтверждается экспериментально.

Как правило, эффективность радиационной релаксации у недеформируемых металлов меньше, чем у сплавов урана. Однако явление возврата, протекающее при легком нагревании облученных образцов, и в этом случае хорошо наблюдается. Оно обнаруживается по дополнительному расширению линий, суженных действием облучения. На примере графита показано, что явление релаксации определяется величиной флюенса облучения. Так, нагрев при температуре 400°C восстанавливает первоначальную форму пружины (пластинки графита), облученной флюенсом 10^{17} н/см², почти полностью (на 80 %), тогда как при этой же температуре образец, облученный флюенсом более $2 \cdot 10^{19}$ н/см², восстанавливает форму только на 25 %. Таким образом, продолжительное облучение как бы закрепляет те изменения формы пружины, которые были приданы ей изгибом, или, говоря иначе, почти целиком переводят упругую деформацию в пластическую. К такому перераспределению дефектов, которое закрепляет деформацию, например, особенно склонен никель. Возможно, что именно поэтому возврат в никеле протекает лишь при значительном повышении температуры и достигает максимального значения ($\sim 70\%$) только после отжига при температуре 600°C .

Нужно различать две стадии релаксации: начальную, на которой закрепление деформации еще недостаточно прочно, и при осво-

бождении пружины из зажимов она стремится вновь вернуться к прежней форме, и вторую, необратимую стадию, когда структурные изменения, созданные облучением, полностью снимают напряжения, сохраняя форму пружины, которую ей придала упругая деформация.

Совокупность экспериментальных фактов согласуется с представлением о диффузионном механизме явления релаксации. Это вытекает из температурной зависимости релаксации, эффекта возврата при малых дозах облучения и экспериментальных данных, свидетельствующих о том, что релаксация протекает аналогичным образом как в делящихся, так и в конструкционных (неделящихся) материалах и сравнительно мало зависит от типа кристаллической решетки.

Ряд исследователей полагают, что релаксация является частным случаем диффузии радиационных дефектов под влиянием существующего поля напряжений. Облучение создает большое число парных дефектов (вакансий и межузельных атомов). При этом образование одной пары дефектов означает появление дополнительного объема $-\Delta V = V_i + V_v$, где V_i и V_v – дополнительные объемы, создаваемые из-за возникновения межузельного атома и вакансии соответственно.

Часть возникших дефектов образуют близкие пары, которые даже при относительно низкой температуре могут легко рекомбинировать друг с другом и исчезать. Другая часть дефектов «расходится» по кристаллической решетке, и некоторое время они существуют в виде одиночных промежуточных атомов и вакансий. Очевидно, что напряженное состояние, созданное, например, путем закрепления изогнутой пластины в зажимах, должно сильно тормозить рекомбинацию в областях растяжения и облегчать ее в областях сжатия. При этом сохранение пары дефектов в области растяжения и рекомбинация ее в области сжатия и представляет собой частичную релаксацию напряжений. Поскольку сохранение близких пар обусловлено лишь временно существующей деформацией, то ее изменение (извлечение образца из зажимов) должно создавать условия для дальнейшей рекомбинации оставшихся пар. Таким образом, происходит восстановление формы пружины, т.е. возврат после релаксации.

Вследствие различия в концентрации близких пар, которое возникает в результате их удержания в области растяжения и аннигиляции в области сжатия, происходит изменение плотности материала. Внедрение смещенного атома в междоузлие решетки означает увеличение средней плотности, а замена одного атома вакансией означает уменьшение плотности.

Раздельный отжиг межузельных атомов и вакансий может происходить при их адсорбции дислокациями или при образовании ими комплексов дефектов одного типа. Отжиг дефектов путем адсорбции дислокациями или образование комплексов представляет собой более устойчивое изменение, чем простое перемещение дефектов внутри кристаллической решетки, так как энергия активации, требующаяся для разрушения комплексов, много больше энергии активации для движения одиночных дефектов или для воссоединения близких пар. Поэтому следует считать, что если первая фаза релаксации соответствует удержанию полями напряжений отдельных дефектов, то вторая фаза означает постепенное закрепление деформации путем образования более стабильных атомных группировок.

Так как вероятность образования комплексов растет с концентрацией дефектов, то этим можно объяснить снижение способности к возврату релаксации по мере увеличения дозы. Различие в склонности к возврату образцов α - и γ -урана объясняется их различной способностью образовывать комплексы. Меньшая обратимость релаксации (возврат) для α -урана должна быть связана с его способностью образовывать более прочные комплексы. Возникающие при облучении в α -уране дефекты быстро соединяются в комплексы, которые по современным представлениям лежат в основе явлений радиационного роста α -урана. Если α -уран подвергается облучению в упругонапряженном состоянии, то комплексы распределяются так, чтобы произошло максимально возможное снижение упругой энергии. При облучении ненапряженных образцов урана последующая их выдержка в упругодеформированном состоянии не вызывает ускоренной релаксации, так как большая часть образовавшихся под действием облучения дефектов уже связана в прочные комплексы. С этой точки зрения следует считать, что в γ -уране способность к образованию комплексов меньше, чем

в α -уране, поэтому тенденция к возврату релаксации в γ -уране сильнее.

Перемещение одиночных дефектов вследствие градиента упругих объемных напряжений также может служить причиной радиационной релаксации. Однако эффект такой миграции может быть значительным лишь при относительно больших градиентах объемной деформации.

Приведенные механизмы не могут рассматриваться в качестве единственных. Было показано, что релаксация может происходить не только в результате местного изменения атомного объема вследствие аннигиляции дефектов или их диффузионного перемещения, но также и в результате местного изменения формы отдельных ячеек кристаллической решетки. Возможно, что основой остаточной деформации решетки при облучении в случае изгиба или кручения является поворот дефектов гантельного типа, которые в кубических решетках могут ориентироваться в пространстве в одном из трех взаимно перпендикулярных направлениях под влиянием упругих напряжений.

Явление релаксации в делящихся и конструкционных материалах имеет, несомненно, важное практическое значение и должно учитываться в реакторостроении. Например, если узлы конструкций соединены за счет сил трения (резьбовые соединения), то облучение может вызывать ослабление этих соединений. Определенное значение может также иметь снижение исходного уровня микронапряжений под действием облучения. Например, в тепловыделяющих сборках ядерных реакторов типа ВВЭР и РБМК твэлы с помощью дистанционирующих решеток удерживаются в определенных позициях, в частности, с помощью упругих элементов ячеек решетки. В процессе эксплуатации и релаксации упругих напряжений увеличивается вибрация твэлов, и может возникнуть их фреттинг-износ.

13.8. Радиационная эрозия поверхности

В зависимости от типа, энергии и плотности потока бомбардирующих частиц, температуры и вида материала мишени возможны различные механизмы *радиационной эрозии* поверхности: физическое и химическое *распыление*, *радиационный блистеринг* (шелу-

шение), выброс материала *униполярными дугами*. Кроме того, при воздействии концентрированных потоков энергии возможно плавление приповерхностных слоев и испарение материала. Основным показателем, характеризующим склонность твердого тела к радиационному разрушению, является *коэффициент эрозии*, определяемый как среднее число атомов, удаляемых из приповерхностного слоя твердого тела одной падающей высокоэнергетичной частицей. Такими частицами могут быть ионы, атомы, нейтроны, электроны и фотоны с большой энергией.

13.8.1. Распыление материалов

Распыление, т.е. удаление атомов приповерхностных слоев мишени при бомбардировке ускоренными частицами, происходит в результате столкновений налетающих частиц с атомами твердого тела. Интенсивность процесса распыления характеризуют *коэффициентом распыления* (Y).

Распыление происходит при соударении направленного пучка быстрых частиц с поверхностью и при воздействии на твердое тело потоков плазмы. В электрическом газовом разряде распыление вызывается на катоде потоком быстрых ионов, образующихся в области катодного падения потенциала. Распыление наблюдается также в ускорителях в источнике ионов, на диафрагмах и мишенях. Исследование закономерностей процесса распыления имеет важное значение с точки зрения определения эрозионной стойкости материалов, в частности, выбираемых для использования в качестве первой стенки термоядерных установок и реакторов (ТЯР) типа токамак, а также применения его для поверхностного ионного травления, анализа поверхности и получения тонких пленок.

При определении коэффициента распыления и расчете числа удаленных из мишени атомов необходимо учитывать только атомы твердого тела, а бомбардирующие частицы, которые претерпели отражение или вторичную эмиссию, не принимают во внимание. Подобное разделение невозможно осуществить при рассмотрении явления *самораспыления*, т.е. распыления при бомбардировке мишени ионами тех же атомов, из которых она состоит. При этом, если коэффициент самораспыления равен единице, то это означает,

что в среднем в пересчете на одну первичную частицу излучения из поверхностного слоя удаляется один атом.

Коэффициент распыления зависит от условий облучения (энергии, массы и флюенса бомбардирующих частиц, угла их падения относительно нормали к поверхности мишени), а также типа распыляемого материала, его структурно-фазового состояния и в особенности структуры и состава поверхности. Число атомов, распыляемых одной налетающей частицей, является статистической величиной. Экспериментально определенные значения коэффициентов распыления обычно лежат в интервале от 10^{-3} до 10^{-1} ат/част. Однако для тяжелых ионов величина коэффициента Y может достигать нескольких атомов на одну падающую частицу.

Эффект распыления традиционно разделяется на *физическое* и *химическое*. Первое является результатом передачи кинетической энергии от падающей частицы атомам мишени и последующего выхода через поверхность тех атомов, которые получают энергию, достаточную для преодоления поверхностных сил со стороны мишени. Второе обусловлено химическими реакциями, происходящими между бомбардирующими частицами и атомами твердого тела, в результате которых на поверхности мишени образуется нестабильное (легколетучее) соединение. Физическое распыление происходит при энергиях падающих частиц, изменяемых в широком интервале – от десятков электронвольт до мегаэлектронвольтной области. Однако физическое распыление не наблюдается в области низких энергий частиц (порядка нескольких электронвольт), т.е. существует некоторая минимальная (*пороговая*) энергия для распыления. В противоположность этому, химическое распыление может иметь место вплоть до очень низких энергий бомбардирующих частиц.

Физическое распыление. Физика явления распыления тесно связана с прохождением частиц в веществе и процессами атомных столкновений, описанными более подробно в п. 12.7. Наиболее изученной областью физического распыления является распыление металлов и сплавов под действием ионной бомбардировки. Считается, что в этом случае преобладает так называемое распыление за счет прямого выбивания атомов из равновесных положений в твердом теле. Элементарным процессом здесь является каскад атомных столкновений, когда падающий ион в результате упругих столкно-

вений выбивает атомы мишени из положения равновесия в решетке и приводит их в движение. Движущиеся в веществе атомы сталкиваются с другими атомами и при определенных условиях могут выбить их из мишени. Такой механизм взаимодействия атомов с образованием каскада атомных столкновений считается наиболее универсальным и при соответствующих энергиях применим к рассмотрению бомбардировки всех твердых тел ионами и некоторыми другими частицами. Однако распыление за счет прямого выбивания атомов не всегда является доминирующим механизмом. В частности, ионизирующее излучение, например, рентгеновское, электронное и т.д., не приводящее к образованию каскадов, также может вызывать вполне заметное разрушение поверхности.

Из энергетических спектров распыленных атомов следует, что большинство выбитых из мишени атомов имеют энергию порядка нескольких электронвольт. Следовательно, в большинстве случаев только небольшая часть начальной энергии частиц излучения идет на распыление, а остальная превращается в тепло и расходуется на образование объемных радиационных нарушений. Это особенно важно знать при изучении распыления при длительной бомбардировке.

При рассмотрении упругих столкновений в металлах можно выделить три качественно различных случая (рис. 13.62).

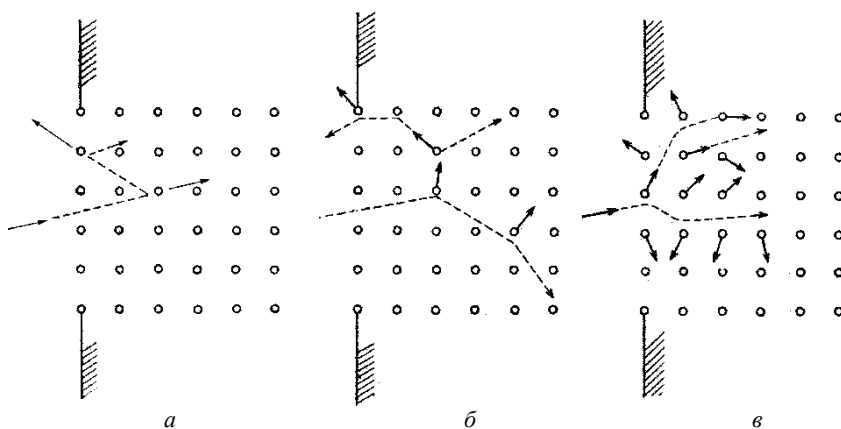


Рис. 13.62. Три режима распыления материалов в модели упругих столкновений:

a – режим первичного выбивания атомов, *б* – режим линейных каскадов,

в – режим тепловых пиков

В режиме первичного выбивания (рис. 13.62,а) бомбардирующий ион передает свою энергию атомам мишени, которые могут после небольшого числа дальнейших столкновений выйти через поверхность, если их скорость достаточна для преодоления поверхностных сил связи. В двух других случаях (рис. 13.62,б и в) выбиваемые атомы получают энергию, достаточную для выбивания вторичных, третичных и т.д. атомов, часть которых может достичь поверхности мишени и преодолеть поверхностный барьер. При этом в режиме линейных каскадов пространственная плотность движущихся атомов мала, а в режиме тепловых пиков велика.

Если считать, что атомы вылетают из определенного слоя толщиной Δx , то коэффициент распыления должен быть пропорционален числу атомов, выбитых в этом слое. В режиме первичного выбивания атомов это число определяется в основном соответствующим эффективным сечением рассеяния; в режиме линейных каскадов оно пропорционально энергии, выделяющейся в слое единичной толщины; в режиме тепловых пиков можно говорить о некой температуре, соответствующей энергии, поглощенной в единице объема, и определять коэффициент распыления по давлению паров облучаемого вещества при этой температуре.

Приближенно можно считать, что распыление в режиме первичного выбивания происходит при энергиях бомбардирующих частиц порядка единиц и десятков электронвольт для всех ионов, кроме очень легких (например, H^+), для которых из-за малой эффективности передачи энергии распыление происходит при более высоких энергиях. Область линейных каскадов соответствует энергиям от сотен электронвольт до мегаэлектронвольтового диапазона для всех ионов, кроме самых тяжелых, которые быстро тормозятся и обычно создают тепловые пики.

Возможно также распыление за счет электронного возбуждения, например, в диэлектриках, в которых время жизни возбуждаемого электронного состояния может быть достаточно большим для того, чтобы энергия возбуждения перешла в кинетическую энергию атома.

Экспериментальные исследования углового распределения и скорости распыленных частиц, а также эксперименты по распылению монокристаллических образцов позволили установить, что

физическое распыление преимущественно обусловлено процессами передачи импульса и энергии налетающими ионами атомам мишени и образованием каскадов атомных столкновений. Были развиты теории распыления аморфных и поликристаллических мишеней, основанные на модели каскадов атомных столкновений, которые для простых веществ довольно хорошо описывают зависимости коэффициента распыления, от условий бомбардировки (энергия, угол падения и вид ионов) и материала мишени. Из существующих в настоящее время теорий распыления наиболее признанной и удовлетворительно описывающей (для простых веществ) экспериментальные результаты является *теория П. Зигмунда*, поэтому рассмотрим ее основные положения.

Согласно теории П. Зигмунда в первом приближении коэффициент распыления определяется выражением:

$$Y(E, \theta) = \Lambda F(x=0, E, \cos \theta), \quad (13.63)$$

где $\Lambda = \frac{3}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{nC_0U_0}$ – константа, определяемая свойствами материала мишени; F – функция распределения энергии, выделяющейся на глубине x проникновения ионов в слое толщиной dx ; E – энергия налетающих частиц; θ – угол падения ионов (угол между нормалью к поверхности мишени и ионным пучком); n – атомная плотность; U_0 – высота поверхностного потенциального барьера (обычно приравнивают к энергии сублимации); C_0 – константа, равная

$$C_0 = \frac{\pi}{2} \lambda_0 a_{\text{БМ}}^2, \quad (13.64)$$

где $\lambda_0 = 24$; $a_{\text{БМ}} = 2,19 \cdot 10^{-2}$ нм – константа для межатомного потенциала взаимодействия Борна–Майера (см. п. 12.2).

Функция распределения энергии, выделяющейся в слое толщиной $(x, x + dx)$, зависит от атомного номера и энергии бомбардирующих ионов как

$$F(x=0, E, \cos \theta) = \alpha n S_n(E), \quad (13.65)$$

где $S_n(E)$ – поперечное сечение торможения; α – безразмерный коэффициент.

Таким образом, исходя из выражений (13.63) и (13.65) коэффициент распыления по теории П. Зигмунда определяется по формуле

$$Y = \frac{3}{4\pi^2} \cdot \frac{\alpha S_n}{C_0 U_0} \cong 0,042 \frac{\alpha S_n}{U_0}. \quad (13.66)$$

Параметр α зависит от угла падения ионов, отношения масс m_2/m_1 (индекс 1 соответствует бомбардирующей частице, 2 – мишени) и безразмерной энергии ε , равной

$$\varepsilon = \frac{m_2 E_1}{m_1 + m_2} \bigg/ \frac{z_1 z_2 e^2}{a_n}, \quad (13.67)$$

где e – заряд электрона; $a_n = 0,0529$ нм – боровский радиус (радиус первой электронной орбиты для водорода).

Зависимость коэффициента распыления от угла падения ионов (вплоть до $\theta \sim 70^\circ$), в общем случае имеет вид

$$Y(\theta) = Y(0)(\cos \theta)^{-n}.$$

Обычно показатель степени n составляет около $5/3$, однако для легких ионов при выполнении условия $m_2/m_1 \gg 1$ наиболее хорошее соответствие с экспериментальными результатами дает зависимость вида – $Y(\theta) = Y(0)/\cos \theta$.

Таким образом, основные выводы теории П. Зигмунда применительно к условиям распыления материалов легкими ионами следующие:

- 1) коэффициент распыления зависит от энергии бомбардирующих ионов и имеет пологий максимум в интервале безразмерной энергий $\varepsilon = 1 \div 10$ в зависимости от вида иона и материала мишени;
- 2) зависимость коэффициента распыления от угла падения ионов определяется функцией $Y(\theta) = Y(0)/\cos \theta$ (*закон косинуса*);
- 3) коэффициент распыления является функцией массы и атомного номера атомов мишени и бомбардирующих ионов.

Следует отметить, что хотя теория П. Зигмунда достаточно хорошо описывает характер изменения коэффициентов распыления материалов в зависимости от условий облучения, численные значения Y могут отличаться в 2–3 раза по сравнению с экспериментальными величинами. Кроме этого, теория применима в основном для простых веществ. Поэтому на основе теории П. Зигмунда были

разработаны другие методы определения коэффициентов Y материалов с использованием некоторых экспериментальных значений коэффициентов распыления.

Так, М.И. Гусева и Ю.В. Мартыненко предложили вычисление коэффициентов распыления путем использования теоретической зависимости Y от энергии и массы иона, получаемой из теории П.Зигмунда, и экспериментального значения коэффициента распыления данного материала, полученного при какой-либо энергии. Ими предложено выражение для вычисления коэффициента распыления при бомбардировке легкими ионами в виде

$$Y = \Lambda E \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} (z_1^{2/3} + z_2^{2/3})^{-1} f(\epsilon), \quad (13.68)$$

где $f(\epsilon)$ – функция, зависящая от безразмерной энергии и типа ионов.

Используя выражение (13.68) и экспериментальное значение коэффициента распыления Y для одного из легких ионов (например, H^+ , D^+ , T^+ , He^+), можно определить коэффициент Λ данного материала. Затем, зная Λ и $f(\epsilon_x)$, для любой представляющей интерес энергии ионов ϵ_x по формуле (13.68) можно определить коэффициент распыления при данной энергии ϵ_x для любого легкого иона.

Рядом исследователей получены полуэмпирические зависимости коэффициентов распыления от энергии и угла падения ионов.

В частности, предложен метод, в котором коэффициент распыления в общем виде определяется выражением

$$Y = \frac{C}{U_0} f(z, m) q(E, z), \quad (13.69)$$

где C – константа; $f(z, m)$ – функция, описывающая зависимость коэффициента Y от атомных номеров и масс налетающей частицы и материала мишени; $q(z, E)$ – функция, определяющая энергетическую зависимость коэффициента распыления.

Для определения функции $f(z, m)$ использовано упрощенное выражение зависимости коэффициента распыления от массы и атомного номера бомбардирующей частицы и матрицы из теории П.Зигмунда:

$$f(z, m) = z_1 z_2 m_1/m_2. \quad (13.70)$$

Калибровочная константа C и значения функции $q(z, E)$ получены полуэмпирически на основе экспериментальных данных:

$$q(z, E) = \frac{z_1 z_2 E}{(E + 50 z_1 z_2)^2}, \quad (13.71)$$

где E – энергия бомбардирующей частицы в эВ.

Таким образом, результирующее выражение для определения коэффициента распыления представляется в виде

$$Y = \frac{20}{U_0} (z_1 z_2)^2 \frac{m_1}{m_2} \frac{E}{(E + 50 z_1 z_2)^2}. \quad (13.72)$$

Полученное выражение (13.72) позволяет определить значения коэффициентов распыления в зависимости от материала мишени, вида и энергии ионов. Сравнение расчетных кривых $Y = f(E)$ для железа, ниобия, молибдена, вольфрама и углерода с экспериментальными значениями коэффициентов распыления показывает хорошее соответствие значений для простых веществ (с учетом разброса экспериментальных результатов) и достоверность формулы (13.72).

Следует отметить, что в некоторых случаях предложенные методы расчета дают хорошее совпадение с экспериментальными значениями. Однако в общем случае такие выражения не учитывают влияния ряда факторов, важных применительно к реальным условиям облучения материалов. Поэтому использование расчетных значений коэффициентов распыления, по-видимому, целесообразно на начальном этапе исследования эрозии материалов.

Большинство экспериментальных исследований по распылению материалов посвящено изучению зависимостей коэффициентов распыления от энергии, угла падения, массы и атомного номера бомбардирующих ионов, состава материала и температуры мишени. Основные методы определения коэффициентов распыления следующие: по потери массы мишени; определение толщины распыленного слоя, например, с помощью электронной микроскопии или профилометрии; метод активации приповерхностного слоя мишени; спектроскопия обратнорассеянных ионов или распыленных атомов с помощью специальных детекторов.

При выборе конструкционных материалов для термоядерных установок и реакторов значительный интерес представляют резуль-

таты по изучению распыления перспективных материалов ионами изотопов водорода и гелия, быстрыми нейтронами, примесями и элементами, входящими в состав конструкционного материала (так называемое самораспыление). Изучение распыления различных материалов в большинстве случаев проводится с помощью облучения моноэнергетическими пучками ионов и в плазме тлеющего разряда. Такие исследования позволяют получать количественные значения коэффициентов распыления при различных энергиях, температурах и дозах, изучать механизмы радиационной эрозии и, на основании полученных данных, проводить сравнительную оценку стойкости материалов к разрушению поверхности,

На рис. 13.63 представлены энергетические зависимости коэффициентов распыления коррозионно-стойких сталей от энергии бомбардирующих частиц.

Как видно на рисунке, зависимости коэффициентов распыления от энергии при облучении легкими ионами имеют пологий максимум в интервале энергий от 1 до 10 кэВ. Значение энергии, при которой наблюдается максимальное распыление, зависит от вида материала и иона и увеличивается с ростом массы бомбардирующей частицы. Подобные зависимости были получены и для других металлов, а также сплавов и сложных соединений (карбидов, боридов, оксидов).

Необходимо подчеркнуть, что экспериментальные значения коэффициентов распыления существенно зависят от состава распыляемых материалов и условий облучения. В частности, наличие в окружающей мишень среде или пучке ионов атомов таких газов, как H_2 , O_2 , N_2 , обычно проявляется в уменьшении величины коэффициента распыления. Снижение коэффициента распыления материалов при бомбардировке ионами кислорода связывают с образованием на поверхности оксидов, что приводит к изменению энергии связи поверхностных атомов мишени и уменьшению эмиссии атомов.

Изучение углового распределения распыленных частиц показало, что, как правило, наблюдается преимущественное распыление в направлении, перпендикулярном к поверхности мишени. При нормальном падении легких ионов угловое распределение распыленных частиц близко к закону косинуса, отклонение от которого наблюдается при наклонном падении ионов. Степень этого откло-

Figure 1 is a log-log plot showing the dependence of the yield of ions $Y_{\text{ион}}$ (in atomic units, ат) on the energy E (in keV). The y-axis ranges from 2×10^{-2} to 10^1 , and the x-axis ranges from 5×10^{-2} to 10^3 . A dashed line indicates the threshold energy for ionization, labeled 3.6×10^{-4} .

The legend identifies the elements and their corresponding symbols:

- He: $\square, \blacksquare, \boxplus, \boxminus$
- H: $\circ, \bullet, \circ, \bullet, \circ, \bullet$
- D: $\blacktriangle, \triangle, \blacktriangle, \triangle, \blacktriangle, \triangle$
- Fe: $\blacklozenge$
- Ne: $\diamond, \blacklozenge, \diamond$
- Ar: $\circ, \bullet, \circ, \bullet, \circ, \bullet, \circ, \bullet, \circ, \bullet$
- Kr: $\blacktriangle, \triangle, \blacktriangle, \triangle, \blacktriangle, \triangle$
- Xe: $\boxplus, \boxminus, \boxplus, \boxminus$
- Hg: $\blacktriangledown, \triangledown, \blacktriangledown$
- N: $\blacktriangleright, \triangleright, \blacktriangleright$
- O: ϕ, ϕ, ϕ
- Pb: $\times, \times, \times$
- Cs: $\circ, \bullet, \circ, \bullet$

The plot shows several curves for different elements, with some elements (He, H, D, Fe, Ne, Ar, Kr, Xe, Hg) showing a sharp increase in yield at low energies, followed by a plateau or a slight decrease. Other elements (N, O, Pb, Cs) show a more gradual increase in yield with energy. The dashed line represents the threshold energy for ionization, which is approximately 3.6×10^{-4} keV.

313

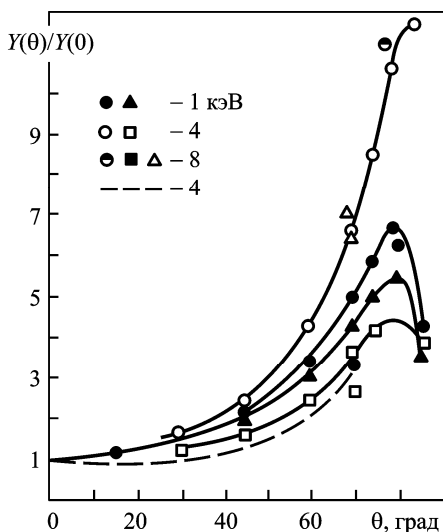


Рис. 13.64. Зависимость относительного коэффициента распыления Ni от угла падения ионов H^+ (●, ○), D^+ (▲) и He^+ (□, ■) для различных энергий

В термоядерных установках бомбардирующие частицы падают на поверхность стенки под различными углами, поэтому важно знать зависимость коэффициента распыления от угла падения ионов. Экспериментальная зависимость коэффициента распыления от угла падения ионов имеет экстремальный характер с максимумом (для легких ионов) при угле $\theta \sim 80^\circ$ (рис. 13.64).

Степень изменения коэффициента распыления от угла падения ионов зависит от энергии, вида ионов и материала мишени. В част-

ности, при увеличении энергии бомбардирующих ионов угол, при котором распыление максимально, возрастает, а при уменьшении массы иона – снижается.

Экспериментальные исследования показывают, что коэффициент распыления практически не зависит от температуры мишени вплоть до температур $\sim 0,7T_{пл}$. При более высоких температурах облучения ($T > 0,7T_{пл}$) коэффициент распыления возрастает с температурой почти экспоненциально, причем эта зависимость усиливается с уменьшением энергии ионов. Увеличение коэффициента распыления при высоких температурах обычно связывают с возрастающим вкладом испарения облучаемого материала.

При распылении многокомпонентных систем может происходить изменение состава приповерхностного слоя по сравнению с объемом вследствие предпочтительного (*селективного*) распыления или сегрегации какой-либо компоненты. Изменение концентрации элементов в поверхностных слоях может вызвать изменение фазового состава или стимулировать химические реакции, особенно при высоких температурах. Следует отметить, что стали и

сплавы, предполагаемые для использования в качестве конструкционных материалов в ТЯР, не склонны к такому поведению (по крайней мере, при относительно низких температурах), и их коэффициенты распыления можно сравнить с коэффициентами соответствующих компонент. Однако при распылении карбидов и боридов, исключая карбид бора, различия масс основных компонентов достаточно велики, и наблюдается уменьшение содержания на поверхности компоненты с малой массой, а величина коэффициента распыления определяется компонентой с более тяжелой массой.

Коэффициенты распыления легкими ионами практически не зависят от структуры и предшествующей термообработки материала. Однако установлено, что структура и термообработка весьма заметно влияют на величину коэффициента распыления при бомбардировке металлических материалов быстрыми нейтронами с энергией 14 МэВ. Согласно теории каскадного распыления значения Y при облучении нейтронами с энергией 14 МэВ должны находиться в интервале 10^{-4} – 10^{-6} ат./нейтр., но при изучении нейтронного распыления образцов холоднокатаного ниобия была обнаружена *эмиссия чанков* (микроскопических кусочков материала) размерами 0,1–5,0 мкм (количество атомов в чанке составляет 10^{10} – 10^{12}), что приводило к увеличению коэффициента распыления до величины $\sim 0,25$ ат./нейтр. Последующие исследования показали, что эмиссия чанков связана с исходной структурой материала и обусловлена наличием в образцах высоких внутренних напряжений. Предварительный отжиг образцов для снятия внутренних напряжений приводит к уменьшению эмиссии чанков в 25 раз, а их размеров – на порядок величины. Тщательный анализ полученных экспериментальных данных позволил установить, что в общем случае чанковая эмиссия является локальным механизмом эрозии и в пересчете на всю поверхность первой стенки ТЯР коэффициент распыления быстрыми нейтронами, по-видимому, не будет превосходить величины $\sim 10^{-4}$ ат./нейтр.

Большинство экспериментальных исследований, в которых получены абсолютные значения коэффициентов распыления, выполнены при использовании моноэнергетических пучков ионов, хотя в реальных условиях работы термоядерного реактора ионы будут иметь широкий спектр энергий, описываемый, как правило, максвелловским распределением. Поэтому интерес представляют дан-

ные по распылению материалов полиэнергетическими ионами, а также при одновременной бомбардировке мишени различными ионами. Немногочисленные результаты изучения распыления коррозионно-стойких аустенитных сталей типа SS304 и SS 316 и сплава инконель, облученных пучком полиэнергетических ионов H^+ , D^+ , He^+ с энергиями, линейно изменяющимися в интервале от 0,3 до 4,7 кэВ, показали, что коэффициент распыления в этом случае может быть определен путем линейного суммирования значений Y для моноэнергетических ионов. Полученные экспериментальные данные по распылению различных материалов позволяют оценить скорости утонения облучаемого материала вследствие распыления в предположении максвелловского распределения бомбардирующих ионов по энергиям. В частности, скорость утонения коррозионно-стойких сталей в ожидаемых условиях работы ТЯР может составить 0,26 мм/год.

Таким образом, экспериментальные исследования и расчетные оценки распыления материалов показывают, что коэффициент распыления зависит от условий бомбардировки, вида материала и его

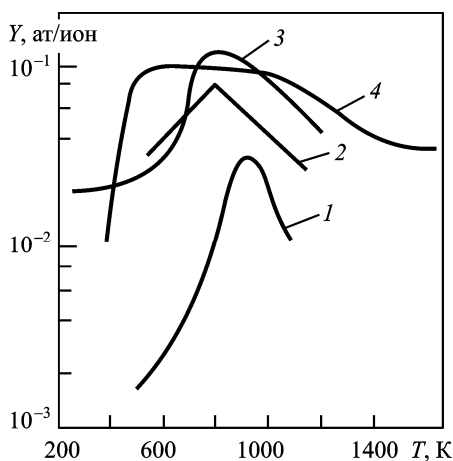


Рис. 13.65. Температурная зависимость коэффициентов химического распыления различных видов графита при разных условиях облучения: 1 — H_2^+ , $E = 6$ кэВ; 2 — H^0 и H^+ , $E = 0,58$ и $0,88$ кэВ соответственно; 3 — H_2^+ , $E = 5$ кэВ; 4 — H^+ , $E = 10$ кэВ

предварительной обработки, причем наибольшее влияние на величину Y оказывают энергия, угол падения и тип бомбардирующих ионов.

Химическое распыление. Как было отмечено выше, химическое распыление наблюдается при бомбардировке материалов ионами, образующими с атомами мишени легколетучие соединения, например, при облучении графита ионами изотопов водорода. Это приводит к аномально высоким значениям коэффициентов распыления в определенном интервале температур (рис. 13.65).

Интенсивные исследования химического распыления углеграфитовых материалов проводятся в связи с рассмотрением возможности их применения в качестве защитных (экранных) материалов для первой стенки и ограничительных диафрагм термоядерных реакторов. Как видно на рис 13.65, на температурной зависимости коэффициентов распыления различных видов графита, облученных ионами изотопов водорода в широком интервале энергий, обнаружено экстремальное изменение величины Y с максимумом, наблюдаемым в интервале температур 470–1070 К, зависящим от вида материала и условий бомбардировки. Дальнейшее повышение температуры до 1200–1400 К приводит к уменьшению значения коэффициента распыления. Наблюдаемые изменения величин коэффициентов распыления с ростом температуры обусловлены химическим распылением и связаны с образованием в процессе ионной бомбардировки легколетучих углеводородных соединений типа метана. Проведенные масс-спектрометрические исследования продуктов химического распыления обнаружили образование молекул CH_4 и CH_3 или CD_4 и CD_3 при бомбардировке образцов графитов ионами водорода и дейтерия соответственно.

При разработке механизма химического распыления полагают, что образование углеводородных молекул происходит в основном на поверхности мишени, так как проникновение внедряемых ионов водорода и образование молекул типа CH_n в глубине мишени затруднено в связи с тем, что все валентные связи атома углерода заняты связями с другими атомами углерода. Поступление атомов водорода на поверхность происходит либо путем их диффузии из глубины мишени, либо вследствие «движения» поверхности из-за распыления.

Число молекул углеводородов, десорбируемых с единицы поверхности в единицу времени, определяется произведением их концентрации на скорость десорбции. Концентрация молекул на поверхности пропорциональна скорости их образования, которая может быть представлена в виде

$$v = f(n)F(T), \quad (13.73)$$

где $f(n)$ – функция, определяющая концентрацию водорода или дейтерия на поверхности; $F(T) = F_0 \exp(-E_f/RT)$ – скорость хими-

ческой реакции образования метана (F_0 – константа, E_f – энергия активации).

Изменение концентрации водорода на поверхности со временем определяется уравнением

$$dn/dt = \varphi - \varphi_0 \sigma n - K_0 n^m \exp(-E_t/RT), \quad (13.74)$$

где φ_0 – плотность потока бомбардирующих ионов; φ – плотность потока ионов, достигающих поверхности из объема мишени; σ – поперечное сечение десорбции вследствие ионного облучения; E_t – энергия активации термодесорбции; K_0 – константа; $m = 1$ или 2 для термодесорбции атомарного или молекулярного водорода соответственно.

Второй член в правой части уравнения (13.74) определяет количество газа, выбитого с поверхности ионным пучком, а третий – десорбируемого термически.

Для получения температурной зависимости количества водорода на поверхности полагают, что в стационарном состоянии справедливы условия: $dn/dt = 0$ и $\varphi = \varphi_0$. Тогда из уравнения (13.74) следует, что

$$n = \frac{\varphi_0}{\varphi_0 \sigma + K} \quad (\text{при } m = 1); \quad (13.75)$$

$$n = \frac{-\varphi_0 \sigma \pm \sqrt{(\varphi_0 \sigma)^2 + 4\varphi_0 K}}{2K} \quad (\text{при } m = 2), \quad (13.76)$$

где $K = K_0 \exp(-E_t/RT)$.

Полагая, что скорость образования углеводородов пропорциональна концентрации водорода на поверхности, с учетом выражений (13.73), (13.75) и (13.76) получаем

$$v = \frac{\varphi_0 F_0 \exp(-E_f/RT)}{\varphi_0 \sigma + K} \quad (\text{при } m = 1); \quad (13.77)$$

$$v = F_0 \exp(-E_f/RT) \left[-\varphi_0 \sigma \pm \sqrt{(\varphi_0 \sigma)^2 + 4\varphi_0 K} \right] / 2K \quad (\text{при } m = 2). \quad (13.78)$$

Как следует из уравнений (13.77) и (13.78), скорость образования углеводородов зависит от температуры мишени и имеет максимум при температурах

$$T_m = \frac{E_T}{R} \left[\ln \frac{K_0(E_T - E_f)}{\Phi_0 \sigma E_f} \right]^{-1}, \quad (13.79)$$

$$T_m = \frac{E_T}{R} \left[\ln \frac{K_0(E_T - 2E_f)^2}{\Phi_0 \sigma^2 E_f (E_T - E_f)} \right]^{-1} \quad (13.80)$$

при $m = 1$ и 2 соответственно.

Предложенная модель хорошо объясняет полученные экспериментальные результаты. В частности, из выражений (13.77)–(13.80) следует, что скорость образования метана и, следовательно, коэффициент химического распыления, имеют экстремальную зависимость от температуры мишени с максимумом в определенном интервале температур. Модель объясняет сдвиги температуры максимального химического распыления в зависимости от энергии ионов вследствие изменения поперечного сечения десорбции и вида бомбардирующих ионов из-за различия в энергии активации десорбции, являющейся одним из основных параметров определения температуры T_m максимальной скорости образования углеводородов.

Исследования влияния энергии ионов на химическое распыление показали, что, как и для физического распыления, коэффициент химического распыления имеет экстремальную зависимость от энергии ионов с максимумом при $E \sim 1$ кэВ (рис. 13.66).

Величина коэффициента химического распыления и значение температуры максимальной эрозии зависят от плотности ионного потока: увеличение интенсивности облучения приводит к уменьшению максимального значения Y и возрастанию величины T_m . Скорость образования углеводородов и коэффициент химического распыления практически не зависят от давления остаточных газов, наличия атмосферы водорода в процессе облучения и предварительной выдержки образцов в водороде.

Таким образом, коэффициент химического распыления материалов, склонных к образованию легколетучих соединений с бомбардирующими частицами, в определенном интервале температур мо-

жет более чем на порядок величины превышать значения коэффициентов физического распыления. Данный эффект необходимо учитывать при выборе материалов ограничительных диафрагм, защитных экранов или покрытий для ТЯР и условий их эксплуатации.

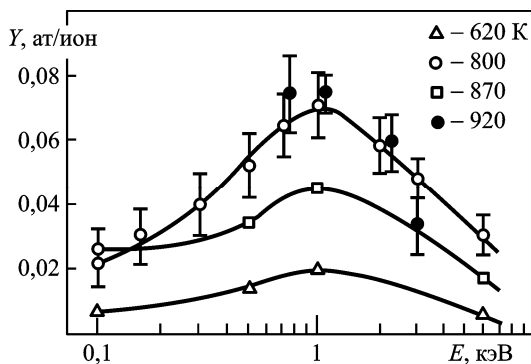


Рис. 13.66. Зависимость коэффициента химического распыления углерода от энергии ионов H^+ при различных температурах

13.8.2. Радиационный блистеринг

Явление локальной деформации поверхности с образованием вздутий (*блистеров*) или отшелушивание поверхностного слоя кусочками неопределенной формы без заметной деформации (*флекинг*) при облучении материалов ионами нерастворимых газов впервые было обнаружено на диэлектриках и на металлах в начале 60-х годов прошлого столетия. Этот эффект получил название *радиационного блистеринга* (рис. 13.67). Разрушение поверхности, обусловленное блистерингом и (или) флекингом в результате внедрения в материал малорастворимых газов (гелия, дейтерия, трития), является одним из наиболее серьезных механизмов эрозии поверхности при ионном облучении.

Интенсивное исследование блистеринга проводилось в связи с проблемой выбора конструкционных материалов для термоядерного реактора. Выяснилось, что блистерообразование зависит от условий облучения и приводит к эрозии поверхности, которая происходит либо в результате отщепления куполов (крышек) блистеров, либо отшелушиванием поверхностного слоя кусочками неопределенной формы, размеры которых превосходят размер блистеров.

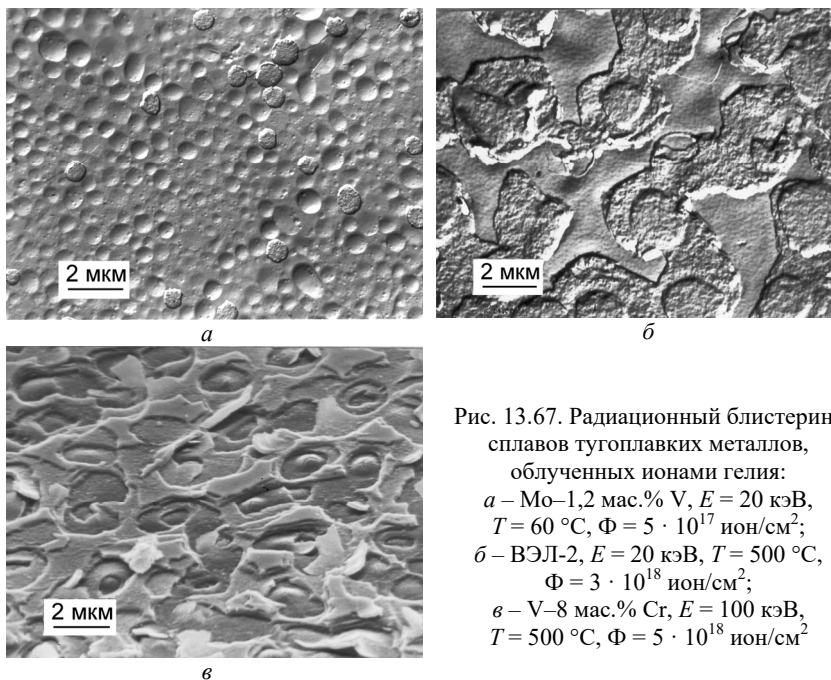


Рис. 13.67. Радиационный блистеринг сплавов тугоплавких металлов, облученных ионами гелия:
а – Mo–1,2 мас.% V, $E = 20$ кэВ, $T = 60$ °C, $\Phi = 5 \cdot 10^{17}$ ион/см²;
б – ВЭЛ-2, $E = 20$ кэВ, $T = 500$ °C, $\Phi = 3 \cdot 10^{18}$ ион/см²;
в – V–8 мас.% Cr, $E = 100$ кэВ, $T = 500$ °C, $\Phi = 5 \cdot 10^{18}$ ион/см²

Однако следует отметить, что один и тот же эффект шелушения поверхности большими кусочками может проходить по двум механизмам: либо путем совместного отщепления нескольких близко расположенных друг к другу крышек блистеров, либо отрывом сразу большого кусочка без предварительного заметного деформирования (вспучивания) поверхности. Последнее явление часто называют флекингом. Хотя конечная картина эрозии поверхности одинакова (особенно для относительно хрупких материалов), механизмы шелушения путем отрыва куполов блистеров и отщепления поверхностного слоя без вспучивания различны. Образование блистеров, в частности, является более инерционным процессом и по времени занимает порядка одной секунды, начиная с момента их появления на поверхности до приобретения ими окончательного размера, причем при дальнейшем облучении форма блистеров остается практически неизменной до начала разрушения куполов. Флекинг протекает гораздо быстрее – отшелушивание одного слоя происходит менее чем за 0,02 с, а при последующем облучении

каждый раз при накоплении определенной *критической дозы* отшелушивается новый слой.

Учитывая вышеизложенное, следует различать «чистый» флекинг, т.е. быстрый отрыв больших площадей поверхности без ее заметной деформации, и флекинг (шелушение), обусловленный совместным отщеплением крышек соприкасающихся блистеров. Установившаяся в литературе терминология подразумевает под радиационным блистерингом общее явление деформации и разрушения поверхности, включая как флекинг, так и собственно блистеринг (образование куполообразных вздутий). В дальнейшем будем придерживаться этого понятия радиационного блистеринга, но различать механизмы эрозии: шелушение путем образования и отщепления куполов отдельных блистеров будем называть *эрозией по механизму блистеринга*; шелушение большими кусочками, включая и эрозию, происходящую путем совместного отщепления нескольких блистеров – *эрозией по механизму флекинга*.

Основными параметрами радиационного блистеринга являются:

- критическая доза (флюенс) образования блистеров ($D_{кр}$, ион/см²);
- средний диаметр ($\bar{d}$, мкм), и распределение блистеров по размерам;
- плотность блистеров ($\rho_{бл}$, см⁻²) – число блистеров на единицу площади;
- степень блистеринга (флекинга), т.е. отношение площади, занятой блистерами, или отшелушенной площади к общей площади облученной поверхности ($\Delta F/F$, %);
- критическая доза шелушения, т.е. флюенс, при котором появляются первые отщепленные блистеры или флекинг ($D_{кр}^{ш}$, ион/см²);
- коэффициент эрозии вследствие шелушения поверхности (S , ат/ион);
- толщина крышек блистеров (t , мкм);
- критическая доза обрыва блистеринга – флюенс, при котором прекращается образование блистеров ($D'_{кр}$, ион/см²).

Блистеринг наблюдается практически на всех материалах, применяемых в технике (металлы и сплавы, углеграфитовые материалы, диэлектрики и т.д.) при облучении их газовыми ионами (He^+ , H^+ , D^+ , Ne^+ , Ar^+ , и др.) или потоками плазмы после достижения критического флюенса $D_{\text{кр}}$ при температурах облучения ниже $\sim 0,5T_{\text{пл}}$ и при условии, что глубина проникновения внедряемых ионов (R_p) больше толщины слоя, распыляемого при данном флюенсе, т.е. если $R_p > YD_{\text{кр}}/n$.

Учитывая, что с ростом энергии падающих ионов коэффициент распыления Y уменьшается (см. рис. 13.63), а глубина проникновения ионов увеличивается, последнее условие относительно легко выполняется для ионов с энергией выше нескольких килоэлектрон-вольт. Кроме этого, $D_{\text{кр}}$ зависит от диффузионной подвижности и растворимости внедренного газа, природы материала, температуры мишени и ряда других факторов. Например, если внедренные ионы имеют широкий профиль распределения или при бомбардировке под изменяющимися углами, радиационный блистеринг уменьшается или полностью подавляется.

В реальных условиях при работе реактора синтеза может существовать довольно узкая компонента в энергетическом спектре ионов, бомбардирующих поверхность элементов конструкции первой стенки, так что будет иметь место блистеринг или флекинг. Коэффициенты эрозии при флекинге обычно больше коэффициентов эрозии при блистеринге и распылении и могут достигать нескольких атомов на один падающий ион. Особенность эрозии вследствие радиационного блистеринга заключается в том, что разрушение поверхности материала идет не выбиванием отдельных атомов, как при распылении, а микрокусочками, содержащими до 10^{15} (а при флекинге и более) атомов. Такой характер эрозии весьма нежелателен для устройств, поверхности узлов которых взаимодействует с ионным излучением. При скоростях эрозии, обусловленных радиационным блистерингом, может произойти быстрое утонение облучаемых элементов конструкции, вследствие чего они могут потерять свою конструктивную прочность и выйти из строя. Другая особенность эффекта заключается в том, что шелушение идет при значительном энерговыделении в поверхностном слое. При этом нарушение сплошности между отщепляемыми кусочками и осно-

вой материала первой стенки реактора будет приводить к локальному перегреву этих участков и усилению испарения материалов.

Образование газовых пузырьков – зародышей блистеров. Основной причиной блистерообразования и шелушения поверхности при внедрении ионов является накопление большой концентрации малорастворимых газов в тонком поверхностном слое материалов, к числу которых относятся все инертные газы, включая гелий, а в некоторых материалах и водород. Степень образования блистеров и шелушения поверхностного слоя определяется захватом и растворимостью газов, которые зависят от энергии и флюенса ионов, вида и температуры мишени и ряда других факторов. По мере роста дозы ионного облучения происходит накопление газа, образование радиационных дефектов и изменение структуры облучаемого слоя материала, а затем появление газовых пузырьков – зародышей блистеров и разрушение поверхности.

На начальном этапе облучения (флюенсы менее 10^{13} ион/см²) внедренные атомы газа (гелия) мигрируют по кристаллической решетке материала по механизму межузельной диффузии и захватываются ловушками, в качестве которых могут быть различные точечные и линейные дефекты, примесные атомы, границы зерен и другие несовершенства структуры. Из-за малой концентрации внедренного газа наиболее вероятно образование элементарных комплексов типа HeV (гелий – вакансия) и He-II (гелий – примесь). С увеличением дозы облучения (концентрации введенного гелия) образуются более сложные комплексы типа He_nV (*n* – число атомов гелия, связанных с одной вакансией).

Как видно из обобщенных данных, приведенных в табл. 13.3, полученных разными авторами, подвижность атомов He в таких металлах, как Ta, V, Fe, Mo и W, весьма высока – энергия активации равна нескольким десятым долям электронвольт. В этих же металлах энергия связи комплекса HeV высока и составляет порядка 3–4 эВ.

Единичная вакансия может присоединять лишь ограниченное количество атомов He и удерживать его с достаточно высокой энергией связи ($E^b \geq 2$ эВ). Связь каждого нового атома He с комплексом меньше, чем предыдущего (табл. 13.4).

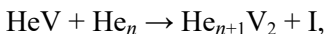
Таблица 13.3

Энергия связи комплексов HeV (E_{HeV}^b) и энергия активации миграции

He по межузлиям (E_{He}^m) в некоторых металлах

Энергия, эВ	Ta	Ni	V	Fe	Mo	W	Cu	Ag	Pd
E_{He}^m	0,01	0,19– 0,67	0,13	0,1– 0,3	0,3	0,28– 0,4	0,08– 0,63	0,23– 0,86	0,94– 1,74
E_{HeV}^b	3,30	1,23– 2,34	2,96	3,75	3,0– 3,8	4,4– 4,42	2,13– 3,37	1,32– 4,19	2,1– 3,16

При количестве атомов He в комплексе, большем некоторого критического числа n , образуются новые комплексы, которые связывают He сильнее, чем одна вакансия. Такие комплексы можно представить как He_nV_m , и они содержат несколько вакансий. Присоединение гелия к комплексу может проходить по реакции типа



где I – атом облучаемого металла, вытесненный в межузельное положение. Например, в Mo эта реакция протекает при $5 \leq n \leq 8$, в Ni – при $n \geq 6$, в W – при $n \geq 4$.

Таблица 13.4

Энергия связи (E^b) и энергия активации распада (E^d) (эВ) при нагреве в W, Mo и Ni различных комплексов He_nV

Реакция диссоциации	W			Mo		Ni
	$E_{\text{расч}}^b$	$E_{\text{расч}}^d$	$E_{\text{эксп}}^d$	$E_{\text{расч}}^b$	$E_{\text{расч}}^d$	$E_{\text{эксп}}^d$
$\text{HeV} \rightarrow \text{He} + \text{V}$	4,39	5,07	4,05	4,2	3,05	2,10
$\text{He}_2\text{V} \rightarrow \text{He} + \text{HeV}$	2,89	3,43	3,14	2,82	2,5	1,70
$\text{He}_3\text{V} \rightarrow \text{He} + \text{He}_2\text{V}$	2,52	3,02	2,88	2,50	2,3	–
$\text{He}_4\text{V} \rightarrow \text{He} + \text{He}_3\text{V}$	2,50	2,94	2,41	2,37		–
$\text{He}_5\text{V} \rightarrow \text{He} + \text{He}_4\text{V}$	2,31	–	–	2,37	2,05	–
$\text{He}_6\text{V} \rightarrow \text{He} + \text{He}_5\text{V}$	2,52	–	–	2,37		
$\text{He}_7\text{V} \rightarrow \text{He} + \text{He}_6\text{V}$	1,03	–	–	–	–	–

Энергия связи атома He в комплексе возрастает при увеличении количества вакансий. С ростом дозы облучения возрастает вероятность образования сложных комплексов типа He_nV_m . Наблюдали комплексы, содержащие до 100 и более атомов He. Такие комплексы представляют собой кластеры или центры зарождения газовых пузырьков в металлах, нанопузырьки. Момент образования зародышей кластеров и их концентрация существенно зависят от энергии миграции гелия (E_{He}^m). При малых величинах E_{He}^m образуются преимущественно смешанные кластеры с $n \approx m$; при больших E_{He}^m доминируют кластеры, обогащенные гелием, т.е. $n > m$.

В отличие от гелия водород взаимодействует слабее с местами захвата (ловушками). Например, энергия связи атома H с вакансией в ГЦК металлах низка и составляет всего лишь сотые доли электронвольт ($E_{\text{HV}}^b \sim 0,03$ эВ) а в ОЦК металлах $E_{\text{HV}}^b \sim 0,3$ эВ. Данные значения E^b – меньше или равны энергии активации миграции атомов водорода по междоузлиям. Вследствие этого маловероятны процессы захвата атомов H вакансиями в кристаллической решетке и образование ими сколько-нибудь крупных комплексов и зародышей пузырьков в металлах, для которых E_{H}^m низка. Поэтому внедряемый водород может эффективно захватываться и накапливаться лишь в крупных несовершенствах материала (порах, пустотах), на фазовых границах или других структурных дефектах, а также взаимодействовать химически с образованием гидридов металла.

С увеличением дозы облучения количество захваченного в материалах газа возрастает, причем при умеренных температурах облучения (вблизи комнатной или ниже) и флюенсах до $\sim 10^{17}$ ион/см² захватывается весь внедряемый гелий, а при некоторой определенной дозе захват гелия выходит на насыщение (рис. 13.68).

Флюенс, при котором наблюдается отклонение от 100 %-ного захвата гелия, зависит от энергии внедряемых ионов и соответствует примерно критической дозе образования блистеров. Максимальная концентрация гелия в пике распределения при насыщении изменяется от $\sim 0,3$ ат.Не/ат.Ме в ГЦК металлах до $\sim 0,6$ ат.Не/ат.Ме в ОЦК металлах.

Когда концентрация He в кристалле превысит несколько атомных процентов, в структуре металлов появляются разрешаемые в просвечивающем электронном микроскопе гелиевые пузырьки размером 0,5–1,0 нм. При относительно невысоких температурах облучения ($T \leq 0,3T_{\text{пл}}$) подобные пузырьки образуются при флюенсах около 10^{16} ион/см². Распределение первых пузырьков, как правило, хаотическое, и при низких температурах их размеры не превышают 1–5 нм. Высокотемпературное облучение или послерадиационный отжиг вызывают появление пузырьков с размерами до нескольких сотен нанометров в диаметре.

С увеличением дозы облучения при $T \leq 0,3T_{\text{пл}}$ объемная плотность пузырьков непрерывно возрастает и при флюенсах порядка 10^{17} ион/см² выходит на насыщение, притом размеры пузырьков практически не изменяются. Интересным является явление образования пузырьками объемной решетки (сверхрешетки), подобной кристаллической решетке облучаемого металла, только в узлах этой сверхрешетки расположены газовые нанопузырьки, которые имеют примерно одинаковые размеры ($\bar{d} \approx 2$ нм) во всей области ее существования. По микродифракционным картинам можно определить параметры *сверхрешеток* пузырьков.

Развитие газовой пористости при увеличении дозы характеризуется увеличением давления газа в пузырьках и возникновением в облученном слое внутренних сжимающих напряжений вследствие набухания поверхностного слоя. В результате эволюции газовых пузырьков и изменения механических свойств облучаемого материала в зоне максимальной концентрации пузырьков зарождаются микротрещины (полости), вызывающие расслаивание и, возможно,

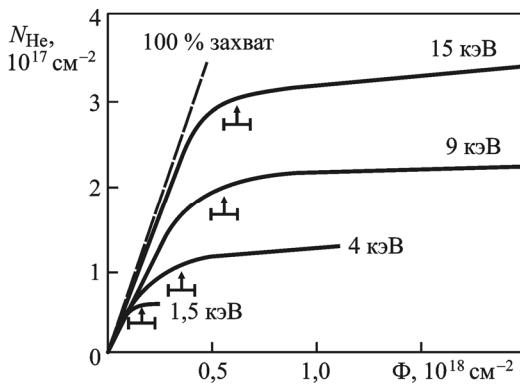


Рис. 13.68. Зависимость количества захваченных атомов гелия в Nb от флюенса облучения при комнатной температуре

вспучивание (блистеринг) отслоившегося материала. В зависимости от условий облучения и вида материала характер разрушения поверхностного слоя отличается и либо наблюдаются блистеры, либо происходит отшелушивание материала без видимого деформирования поверхностного слоя материала, т.е. флекинг.

Механизмы радиационного блистеринга. Анализ известных механизмов блистеринга и флекинга показывает, что образование микротрещины-полости возможно за счет объединения (коалесценции) пузырьков и развития межпузырьковой трещины. Последующее разрушение поверхностного слоя осуществляется под действием давления газа внутри полости при наличии внутренних сжимающих напряжений, возникающих в имплантированном слое, и стабилизирующих движение трещины. Эволюция этого подхода прошла путем разработки и объединения ряда моделей, представляющих самостоятельный интерес. В этой связи целесообразно кратко рассмотреть некоторые модели.

Модель газового давления. Эта модель была развита в предположении, что микротрещина-полость образуется в результате коалесценции газовых пузырьков. По этой модели схема развития процесса образования блистеров следующая. Увеличение дозы ионной бомбардировки вызывает некоторое возрастание размеров образующихся пузырьков и значительное повышение их плотности. При достижении определенной критической дозы вследствие уменьшения расстояния между пузырьками происходит их объединение (коалесценция) в области максимальной концентрации пузырьков. Соприкосновение газовых пузырьков, например, для ОЦК металлов, будет происходить при их относительном объеме равном ~68 %. Коалесценция пузырьков приводит к увеличению размера (радиуса) r образующейся газовой полости и, следовательно, снижению равновесного давления p , определяемого как $p = 2\sigma/r$ (см. п. 13.3.1).

Образующееся при слиянии пузырьков избыточное давление суммируется и при достижении предела текучести материала приводит к пластической деформации приповерхностного слоя и образованию блистеров. Для круглого блистера из условия пластической деформации материала получаем уравнение баланса сил:

$$\pi r^2 p = 2\pi r R_p \sigma_T,$$

из которого определяется радиус образующего блистера:

$$r = 2R_p \sigma_T / p. \quad (13.81)$$

При условии, что весь внедренный газ участвует в коалесценции, давление газа в блистере можно оценить как

$$p = \Phi/2,7 \cdot 10^{19} \Delta R, \quad (13.82)$$

где ΔR – разброс распределения внедренного газа (страгглинг).

Следовательно, с учетом выражений (13.81) и (13.82) по модели коалесценции размер образующегося блистера определяется по формуле

$$r = \frac{5,4 \cdot 10^{19} R_p \sigma_T}{C}, \quad (13.83)$$

где $C = D_{кр}/\Delta R$ – критическая концентрация гелия, необходимая для образования блистеров.

Таким образом, согласно модели коалесценции газовых пузырьков толщина крышек блистеров соответствует наиболее вероятной глубине проникновения внедряемых ионов ($t = R_p$), а диаметр образующихся блистеров $d \sim R_p$. Первый вывод хорошо согласуется с экспериментальными результатами для энергий ионов He выше 40–60 кэВ. Однако исследования соотношения между толщиной крышек и средней глубиной проникновения ионов для низких энергии (меньше 40 кэВ) показали, что измеренная величина t значительно (в 1,5–2 раза) выше R_p . Для объяснения данного факта, а также малой величины газовой реэмиссии при образовании блистеров и отсутствия прямо пропорциональной зависимости между диаметром и толщиной купола блистеров, предсказываемой теорией коалесценции, была разработана модель, согласно которой движущей силой образования блистеров являются боковые напряжения.

Модель боковых напряжений. Появление высоких внутренних напряжений в тонком поверхностном слое при ионном облучении установлено экспериментально и вычислено теоретически. Согласно имеющимся данным интегральные боковые напряжения по величине могут быть значительными и в максимуме достигать значений предела текучести материала. Из рассмотрения модели деформации поверхности, основанной на использовании известного факта потери устойчивости пластины, подверженной действию нор-

мального давления и поперечных сил в плоскости пластины, следует, что величина отклонения круглой пластины

$$W = W_0 / (1 - \alpha), \quad (13.84)$$

где W_0 – отклонение пластины при нулевом боковом напряжении, а параметр α равен

$$\alpha = \sigma_{\Sigma} d^2 (1 - \nu^2) / K t^3 E, \quad (13.85)$$

где σ_{Σ} – интегральное боковое напряжение; ν – коэффициент Пуассона; E – модуль нормальной упругости; d и t – диаметр и толщина пластины соответственно; K – коэффициент, зависящий от краевых условий.

Как видно из выражений (13.84) и (13.85), даже при небольшом значении W_0 , обеспечиваемом давлением газа, при $\alpha = 1$ пластина неустойчива, т.е. существует критическое значение интегрального напряжения $(\sigma_{\Sigma})_{\text{кр}}$, при котором происходит деформация поверхности. На основе экспериментально определенного изменения профиля возникающих боковых напряжений и топографии поверхности показано, что $(\sigma_{\Sigma})_{\text{кр}}$ соответствует максимальным интегральным напряжениям в облученном ионами материале, т.е. толщина крышек блистеров по данной модели равна максимальной глубине проникновения ионов. В соответствии с выражением (13.85) и условием образования блистеров ($\alpha = 1$) диаметр и толщина крышек блистеров связаны соотношением $d = \text{const} \cdot t^{3/2}$.

Из решения задачи о потере устойчивости пластины под действием изгибающих моментов получено следующее соотношение между диаметром d и толщиной пластины t :

$$d = [58E / 12\Sigma(1 - \nu^2)]^{1/2} t^{3/2} = \text{const} \cdot t^{3/2}, \quad (13.86)$$

где $\Sigma = \int_0^t \sigma(z) dz$ – интегральное по толщине распухшего слоя t

сжимающее напряжение, параллельное поверхности пластины.

Таким образом, согласно модели боковых напряжений между диаметром образующегося блистера и толщиной его крышки должно выполняться соотношение $d \sim t^{3/2}$. Однако тщательные экспериментальные исследования соотношения между диаметром (наиболее вероятным или средним) и толщиной крышек блистеров

позволили установить, что в противоположность предсказываемой моделью боковых напряжений соотношению (13.86), оно зависит от вида материала, температуры облучения и других факторов и часто не согласуется с предсказаниями теории боковых напряжений. В общем случае с учетом градиентов напряжений, влияния матрицы, связи отслоившегося облученного слоя с подложкой и т.д. это соотношение будет иметь вид – $d \sim t^m$, а показатель степени m изменяется в интервале от 0,75 до 1,5. Значение m зависит от прочности сцепления отрываемой пластины с матрицей: $m = 0,75$ при очень прочной связи и $m = 1,5$ – при слабой.

Модель боковых напряжений не может объяснить отсутствие блистеров при бомбардировке металлов собственными ионами, хотя при этом также возникают существенные внутренние сжимающие напряжения; усиление степени блистерообразования и эрозии при нагреве облученной мишени; экспериментальные результаты по исследованию блистеринга в зависимости от характера распределения гелия в имплантированном материале.

Кроме того, количественные оценки роли давления газа и возникающих боковых напряжений в образовании блистеров показывают, что решающее значение на радиационный блистеринг оказывает давление газа, хотя определенную роль могут играть и возникающие вследствие набухания напряжения.

Для объяснения несоответствия предсказаний модели газового давления и коалесценции с экспериментальными результатами в качестве наиболее вероятного механизма радиационного блистеринга в последнее время рассматривается модель газового давления с учетом механизма разрушения при образовании микротрещины между пузырьками повышенного давления в области их максимальной концентрации – модель межпузырькового разрушения.

Модель межпузырькового разрушения. Основой данной модели блистерообразования, как и в случае механизма коалесценции, является наличие в облученном материале газовых пузырьков с повышенным давлением. Схема развития межпузырьковой трещины в сверхрешетке газовых пузырьков представлена на рис. 13.69.

Согласно этому механизму с увеличением концентрации и размеров пузырьков, т.е. с уменьшением расстояний между ними, повышенное давление газа в пузырьках будет приводить к росту локальных напряжений, достаточных для образования межпузырько-

вых трещин. Следует отметить, что в общем случае газовое распухание вызывает микронапряжения (σ_n) между пузырьками и боковые сжимающие напряжения (σ_b). Напряжения σ_b всегда действуют в плоскости, параллельной поверхности, в то время как микронапряжения могут иметь направление, перпендикулярное к облучаемой поверхности.

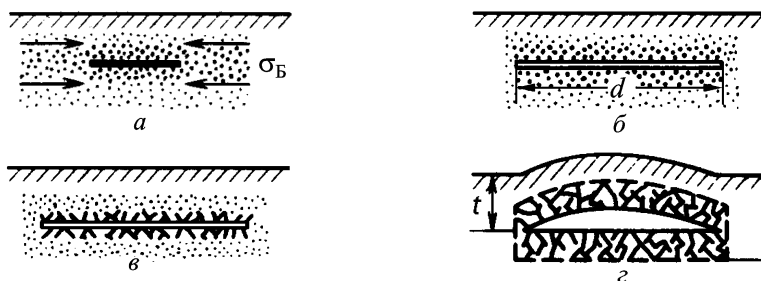


Рис. 13.69. Схема модели межпузырькового разрушения:
 а – образования трещины между пузырьками с избыточным давлением;
 б – расширение трещины до размера блистера; в – локальное снятие боковых напряжений; г – распространение микротрещин по обе стороны дискообразной полости, образование блистера

Существует критический радиус r пузырьков и соответствующее ему давление p для начала развития процесса межпузырькового разрушения. Это давление определяется выражением

$$p - 2\sigma_b / r \geq \sigma_b [(\pi r^2 C^{2/3})^{-1} - 1], \quad (13.87)$$

где $\sigma_b = 0,1G$ – теоретический предел прочности материала, C и r – концентрация и радиус пузырьков соответственно.

Необходимо отметить, что использование в качестве критерия разрушения теоретического предела прочности твердого тела приводит к завышенным значениям давления, необходимого для прохождения межпузырьковой трещины.

Первоначально трещина развивается в плоскости, параллельной облучаемой поверхности, в зоне максимальных микронапряжений, т.е. на глубине, соответствующей максимальному давлению газа в пузырьках (рис.13.69,а). Развитие трещины параллельно поверхности обуславливается двумя факторами: во-первых, возникающие вследствие газового распухания сжимающие боковые напряжения

σ_b препятствуют любому распространению трещины в направлениях, отличных от действия этих напряжений и, следовательно, по направлению к поверхности; во-вторых, направление распространения трещины соответствует направлению контура газовой концентрации. Последующая ионная бомбардировка приводит к увеличению размеров и уширению трещины (рис. 13.69,б) и возрастанию в ней давления газа. Размер образующейся трещины d зависит от механических свойств материалов, давления, глубины залегания трещины и вычисляется как

$$d = 1,55 [G(1-\nu)p]^{1/2} t^m, \quad (13.86)$$

где показатель степени m определяется для каждого материала и изменяется в интервале от 0,75 до 1,5.

Когда избыточное давление газа в трещине достигнет предела текучести облученного материала, происходит деформация поверхности и образование блистеров.

Модель межпузырькового разрушения удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами по блистерингу при ионной бомбардировке в широком интервале энергий и температур. По оценкам, для того чтобы давление газа могло привести к пластической деформации крышки блистера, необходимо выделение в полость 10–30 % газа, внедренного при критической дозе на площадь блистеринга, для чего требуется выход газа минимум из 12 слоев пузырьков.

Одним из основных положений модели является то, что после релаксации боковых напряжений при прохождении первоначальной трещины, параллельной поверхности, устраняется полностью или частично основное ограничение на развитие межпузырьковых трещин перпендикулярно к поверхности (рис. 13.69,в). Это может привести к образованию системы перпендикулярных каналов по обе стороны от первичной микротрещины, что обеспечит выход в нее достаточного количества газа для трансформации трещины в блистерную полость (рис. 13.69,г).

Вычисления значений интегральных боковых напряжений в облученном слое и количества газа, выделяющегося в трещину, в зависимости от энергии ионов и температуры облучения показывают, что первичная трещина развивается на глубине, на которой напряжения вокруг образующихся газовых пузырьков максимальны и

превосходят предел текучести материала, а образование самих блистеров, в принципе, возможно как за счет напряжений, так и давления газа в пузырьках. Вследствие смещения профиля концентрации вакансий ближе к поверхности по сравнению с профилем внедренного гелия уровень локальных внутренних напряжений достигает максимума на большей глубине, чем средний проективный пробег ионов R_p . Этот эффект выражен в большей степени при относительно низких энергиях ионов ($E < 10$ кэВ), чем при высоких, когда $t \approx R_p$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. При прочих равных условиях облучения при больших энергиях ионов, а также повышенных температурах вследствие увеличения количества газа, попадающего в трещину, преобладает механизм газового давления. При низких энергиях ионов и температурах мишени наиболее вероятным является деформация поверхности из-за действия внутренних боковых напряжений. Следует отметить, что ранее такой же вывод был сделан на основе рассмотрения уравнения равновесия круглой пластины, подверженной действию внешних сил.

Таким образом, анализ предложенных механизмов радиационного блистеринга, совместно с имеющимися экспериментальными результатами показывает, что блистеринг является результатом совместного действия микронапряжений, обусловленных избыточным давлением газа в пузырьках, и боковых сжимающих макронапряжений из-за распухания облученного слоя, причем определяющую роль играет давление газа. Зародышами блистеров являются наноразмерные (диаметром 1–4 нм) газовые пузырьки с повышенным давлением, объединяющиеся в газовые полости. Механизм объединения пузырьков (коалесценция или образование межпузырьковой трещины) зависит от температуры облучения и механических свойств материала.

Основные закономерности радиационного блистеринга. Наиболее полно изучены энергетическая, дозовая и температурная зависимости блистеринга при облучении ионами He^+ и изотопов водорода (H^+ , D^+). Анализ полученных результатов показал, что основной вклад в радиационную эрозию вносит гелиевый блистеринг (или флекинг), для которого при больших флюенсах наблюдается интенсивное шелушение поверхности. При облучении ионами изотопов водорода блистеры также образуются, но при температу-

рах облучения, превышающих комнатную ($T > T_k$) они практически не разрушаются и, следовательно, эрозия отсутствует.

Вследствие растворимости и высокой диффузионной подвижности водорода в металлах и сплавах критические дозы блистерообразования, зависящие от природы материала и энергии ионов, как правило, выше, чем при гелиевом блистеринге. В интервале энергий 10–500 кэВ для металлов с высокой растворимостью водорода $D_{кр} = (1-3) \cdot 10^{19}$ ион/см², а с низкой – $D_{кр} = (6-40) \cdot 10^{17}$ ион/см². В целом, явление водородного блистеринга менее опасно по сравнению с гелиевым и по сравнению с другими механизмами эрозии, в частности, распылением. Поэтому ниже будут рассмотрены результаты в основном по гелиевому блистерингу.

Зависимость блистеринга от энергии ионов. Энергия внедряемых ионов определяет глубину их проникновения, количество радиационных дефектов, создаваемых в структуре материала, и влияет на параметры блистерообразования, характер и степень разрушения поверхности.

Существует пороговая энергия, ниже которой блистеры не образуются и эрозия идет в основном за счет распыления поверхности. Блистеры начинают образовываться при энергиях ионов $He^+ \sim 1$ кэВ и выше. Увеличение энергии сопровождается возрастанием величины пробега ионов в материалах и, как следствие, происходит увеличение критической дозы блистерообразования, толщины крышек и размеров блистеров, уменьшение их плотности. Основные закономерности изменения параметров блистеринга в зависимости от энергии ионов практически одинаковы для всех исследованных в настоящее время материалов.

При фиксированной дозе, незначительно превышающей критическую, с ростом энергии ионов выше 100 кэВ наблюдается уменьшение эрозии стали, обусловленное увеличением глубины проникновения ионов, вследствие чего возрастает $D_{кр}$ и, следовательно, при относительно низких флюенсах не успевает произойти шелушение. Однако, при высоких дозах облучения, когда должно быть заведомо большое шелушение поверхности, эрозия с увеличением энергии ионов возрастает за счет увеличения толщины и диаметра крышек блистеров, увеличения количества отшелушенных слоев и их суммарной площади. Например, при возрастании энергии ионов гелия от 20 до 95 кэВ эрозия образцов из стали уве-

личивается в 30 раз, а ванадия – в 15 раз. При одинаковом флюенсе $2 \cdot 10^{18}$ ион/см² наблюдали увеличение числа поколений шелушения поверхности от 1 при $E = 20$ кэВ до 2 и 3 при 40 и 80 кэВ, соответственно, на образцах из никеля и коррозионно-стойкой стали. На образцах из сплава инконель, облученных ионами He^+ с энергией $E = 50$ кэВ при комнатной температуре, наблюдалось многослойное шелушение с отщеплением до 39 слоев (рис. 13.70,а.) Схема процесса многократного шелушения приведена на рис. 13.70,б.

В соответствии с теоретическими оценками разность диаметров двух последующих поколений блистеров приблизительно равна удвоенному боковому разбросу пробега ионов $\sqrt{\Delta \bar{R}_p^2}$, т.е. $d_n - d_{n-1} = 2 \sqrt{\Delta \bar{R}_p^2}$. Из данного соотношения следует, что для каждой энергии ионов существует определенное, конечное число $n_{\max}$ поколений блистеров, определяемое как

$$n_{\max} = (d_1 - d_{\min}) / 2\sqrt{\Delta \bar{R}_p^2}. \quad (13.86)$$

где d_1 – диаметр блистера первого поколения; $d_{\min}$ – минимально возможный (для данной энергии) диаметр блистеров.

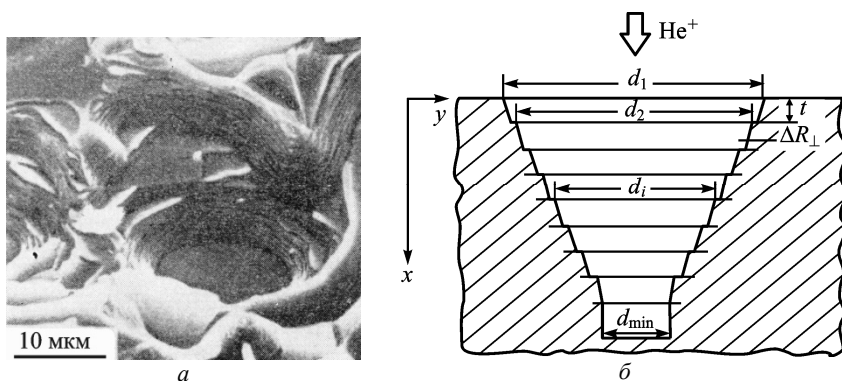


Рис. 13.70. Многослойное шелушение сплава инконель, облученного ионами He^+ ($E = 50$ кэВ, $T = T_k$) (а) и схема эрозии облучаемого материала (б)

В зависимости от условий облучения эрозия осуществляется либо по механизму блистеринга, либо флекинга. При этом в случае флекинга количество отшелушенных слоев в несколько раз превышает

шает число поколений блистеров, характерное для данных условий облучения, поскольку d_1 при флекинге значительно больше, чем при блистеринге, следовательно, в соответствии с выражением (13.86) больше и n_{max} . Кроме того, экспериментально определено, что флекинг протекает значительно быстрее, чем процесс шелушения вследствие образования куполообразных блистеров, а значит, при флекинге коэффициент эрозии существенно больше, чем при блистеринге, и может достигать величины ~ 10 ат./ион.

В целом, следует отметить, что характер разрушения материалов существенно изменяется при повышении энергии ионов в интервале до 40–100 кэВ и практически не изменяется с ростом энергии выше 100–300 кэВ, где в большей степени определяется температурой и флюенсом облучения.

При относительно низких энергиях ионов наблюдается прекращение блистерообразования и шелушения с ростом дозы, т.е. наступает дозовый обрыв радиационного блистеринга, причем установлено, что критическая доза обрыва $D'_{\text{кр}}$ увеличивается с ростом энергии. Например, при облучении образцов из Nb ионами He^+ с энергией 5 кэВ $D'_{\text{кр}} = 6,25 \cdot 10^{18}$ ион/см², а с энергией 15 кэВ – $D'_{\text{кр}} = 18,75 \cdot 10^{18}$ ион/см².

С ростом энергии изменяется соотношение между толщиной крышки блистера и величиной расчетного проективного пробега ионов в материале: при энергиях ионов He^+ , равных 40 кэВ и выше, для большинства материалов наблюдается совпадение в пределах 10–20 % между толщиной крышек блистеров t и расчетной длиной проективного пробега ионов R_p , а для энергий ниже 40 кэВ экспериментально измеренная толщина t , как правило, выше рассчитанной глубины проникновения ионов, причем разница увеличивается с уменьшением энергии ионов. Уменьшение толщин крышек блистеров по сравнению с проективным пробегом ионов объясняется, например, перераспределением внедренного гелия вследствие диффузии в сторону пика радиационных повреждений, расположенного ближе к поверхности мишени, а также смещения профилей распределения внедренного газа и радиационных дефектов. Факт перераспределения гелия в процессе облучения установлен

экспериментально как по измерениям толщин крышек блистеров, так и изучением его распределения по глубине образцов.

Особенностью энергетической зависимости блистеринга является также увеличение влияния природы (вида) материалов на характер разрушения поверхности и величину коэффициентов эрозии с ростом энергии.

Таким образом, выявлено, что энергия ионов оказывает заметное влияние на параметры радиационного блистеринга и коэффициенты эрозии материалов:

- изменяется соотношение между величинами толщин крышек блистеров и проективным пробегом ионов;

- с ростом энергии ионов увеличивается размер и количество поколений блистеров, изменяется характер разрушения поверхности;

- в большей степени проявляется природа (структура) облучаемых материалов;

- изменяется влияние состояния поверхности на процесс блистерообразования.

Дозовая зависимость радиационного блистеринга. Флюенс ионов является одним из основных факторов, определяющих величину и характер эрозии поверхности. Деформация поверхности и образование блистеров при ионной имплантации наступает после достижения критической дозы блистерообразования $D_{кр}$, которая зависит от ряда параметров, таких, как энергия и угол падения бомбардирующих частиц, температура облучения, растворимость и диффузионная подвижность внедренного газа в материале мишени, структура и прочностные свойства материала, кристаллографическая ориентация поверхности и др. Критическая доза блистерообразования примерно соответствует флюенсу насыщения захвата внедряемых ионов (см. рис. 13.68), при том, начало образования блистеров сопровождается интенсивным газовыделением. Определение критической дозы блистерообразования показало, что ее величина возрастает при увеличении энергии ионов, выходит на насыщение при больших энергиях и практически не зависит от нее в интервале энергий 200–2000 кэВ. При этом $D_{кр}$ уменьшается с ростом температуры мишени и в определенной степени зависит от предварительной обработки материалов и их состава. Существен-

ное влияние на $D_{кр}$ оказывает кристаллографическая ориентация мишени, поэтому при облучении монокристаллов она заметно изменяется для разных кристаллографических ориентаций плоскости вследствие изменения условий каналирования ионов (см. п. 12.6.8).

Разрушение блистеров происходит после достижения определенного флюенса – критической дозы $D_{кр}^{III}$, которая также является функцией температуры, энергии и факторов, связанных с природой материалов и подготовкой поверхности мишени. Вследствие разрушения блистеров с ростом флюенса облучения эрозия материалов вначале увеличивается, достигает максимума при определенной дозе, а затем уменьшается и прекращается совсем при достижении некоторого флюенса $D'_{кр}$ – критической дозы обрыва блистеринга. При высоких флюенсах облучения ($\Phi > D'_{кр}$) эрозия определяется в основном распылением поверхностного слоя. При этом после достижения $D'_{кр}$ на облучаемой поверхности формируется равновесная структура (как правило, это губчатая (pine-hole) структура), характер которой не изменяется вплоть до максимально достигнутых доз.

Стадии эрозии перед формированием равновесной структуры существенно зависят от энергии ионов и температуры мишени. В частности, в интервале энергий до ~20 кэВ при комнатной температуре облучения с увеличением дозы наблюдается разрушение блистеров, отшелушивание их крышек и распыление, приводящее к образованию на поверхности вначале пор, а затем с ростом флюенса ($\Phi > 5 \cdot 10^{18}$ ион/см²) – гребней и канавок с глубиной около микрометра и направлением, зависящим от кристаллографической ориентации зерен. При исследовании радиационной эрозии на поверхности образцов из стали, молибдена и ниобиевого сплава (Nb – 1 % Zr – 0,1 % C) при флюенсах выше $2 \cdot 10^{19}$ ион/см² и энергии ионов менее 20 кэВ обнаружено большое количество цилиндрических кратеров-пор размерами до 0,5 мкм. Это свидетельствует о том, что послеблистерное распыление материала идет путем физического распыления с заметным вкладом локальной эрозии, подобной чанковой эмиссии.

В ряде случаев при облучении материалов тяжелыми (Ar^+ , Ne^+ и др.), а также легкими газовыми ионами образуются конусообраз-

ные неровности, плотность и высота которых возрастает с ростом дозы в определенном интервале. При энергиях ионов выше 40 кэВ и флюенсе $3 \cdot 10^{18}$ ион/см² образуются блистеры, которые разрушаются с повышением дозы. При дальнейшем увеличении флюенса возникают блистеры второго и третьего поколений ($\Phi \sim 6 \cdot 10^{18}$ ион/см²), затем распыляются участки между кратерами блистеров ($\Phi \sim 3 \cdot 10^{19}$ ион/см²) и образуется пористая губкообразная структура с размерами пор 100–200 нм и плотностью $\sim 10^9$ см⁻².

В настоящее время обрыв блистеринга экспериментально установлен при энергиях ионов гелия до ~ 40 кэВ. При энергиях ионов выше 40 кэВ прекращение шелушения поверхности послойным отщеплением не обнаружено вплоть до максимально достигнутого в экспериментах флюенса $1,25 \cdot 10^{20}$ ион/см², причем на образцах из Nb при комнатной температуре облучения и $E = 100$ кэВ наблюдали шелушение 17 слоев, а на сплаве инконель, облученном ионами He⁺ с энергией 50 кэВ при той же температуре, – 39 отшелушенных слоев (см. рис. 13.70,а), и дозовый обрыв блистеринга не был достигнут.

Экспериментальные результаты показывают, что критическая доза обрыва блистеринга уменьшается с ростом температуры облучения и повышается при увеличении энергии ионов. При этом, как правило, чем выше коэффициент распыления данного материала, тем меньше величина $D'_{кр}$.

Следует подчеркнуть, что дозовая зависимость блистерообразования и степени эрозии зависят от вида материала, их термообработки и способа подготовки поверхности. Например, механическая полировка способствует более медленному развитию процессов образования блистеров и их разрушения по сравнению с электрополированными образцами; сложнолегированные стали и сплавы, как правило, имеют более высокие коэффициенты эрозии по сравнению с менее легированными материалами и аналогичными чистыми металлами.

Рассмотрим подробнее явление обрыва блистеринга при больших дозах. Прекращение блистерообразования и шелушения поверхности с ростом флюенса обусловлено рядом факторов: уширением профилей распределения внедренного гелия и радиационных дефектов; нарушением компланарности залегания внедряемого газа

и пузырьков в одной плоскости из-за образующихся в результате шелушения поверхности микронеровностей; изменением соотношения между количеством захваченного гелия и концентрацией радиационных дефектов. Вследствие высокой концентрации дефектов в приповерхностном слое облученного материала первый фактор вызывает увеличение диффузии и выхода внедренного гелия через поры и микротрещины, что приводит к снижению внутренних напряжений и так же, как и нарушение компланарности залегания газа, уменьшает вероятность образования и скорость роста микротрещин (зародышей блистеров).

Формирование на поверхности образцов, облученных до высоких флюенсов, характерного микрорельефа (пор, губчатой структуры или конусов) является предметом многочисленных исследований. Образующаяся на поверхности микроструктура – результат комплексного влияния различных факторов, включая зависимость коэффициента распыления от угла падения ионов, присутствие на поверхности примесей и включений второй фазы, изменение состава поверхности при высоких дозах облучения, возможность химического взаимодействия (реакций) между бомбардирующими частицами и атомами на поверхности, присутствие дефектов структуры и т.п.

Наблюдаемая после обрыва блистеринга пористая структура, как правило, образуется при пересечении газовых пузырьков с поверхностью мишени или их миграции вдоль нее. Относительно механизма зарождения и роста конусов большинство исследователей полагают, что центрами их зарождения являются расположенные на поверхности примеси, имеющие меньший коэффициент распыления, или структурные дефекты, приводящие к локальному изменению коэффициентов распыления. Концентрация примесных атомов и дефектов определяет плотность конусов. При наличии на поверхности каких-либо неоднородностей с меньшим, чем у матрицы, коэффициентом распыления может происходить вытравливание материала вокруг этих включений и образование выступов на поверхности. При последующем облучении возможно постепенное выравнивание профиля труднораспыляемых частиц до состояния, когда угол между нормалью к их поверхности и ионным пучком будет равен углу, при котором коэффициент распыления включе-

ния максимален. Рост конусов в этом случае обусловлен угловой зависимостью коэффициента распыления.

Температурная зависимость блистеринга. Температура является одним из важнейших факторов, определяющих развитие радиационного блистеринга. Температурная зависимость коэффициентов эрозии носит универсальный экстремальный характер. Зависимости коэффициентов эрозии от температуры облучения некоторых материалов приведены на рис. 13.71.

Температура максимума эрозии возрастает с увеличением температуры плавления материалов, что особенно заметно при сравнении коэффициентов эрозии между двумя группами материалов – сплавов тугоплавких металлов и аустенитных сталей. Если у первых эрозия максимальна при $T = 800\text{--}1000\text{ K}$, то у вторых – при $T = 470\text{--}670\text{ K}$.

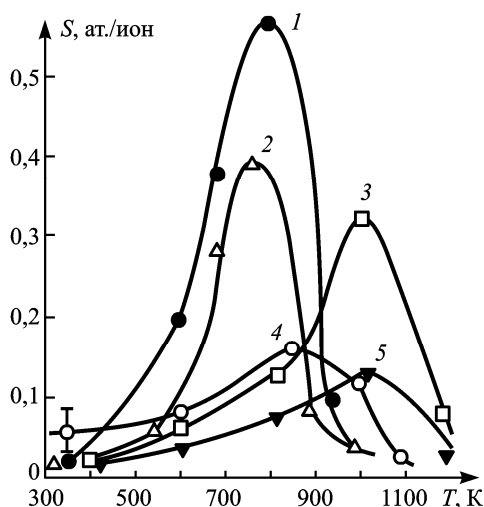


Рис. 13.71. Температурная зависимость коэффициентов эрозии различных сплавов, облученных ионами He^+ с энергией 20 кэВ до флюенса $\sim 10^{18}$ ион/см²:
 1 – ванадий электронно-лучевой плавки (ВЭЛ-2);
 2 – V-2,5Zr-0,4C-0,06Y (ВЦУ);
 3 – Nb-4,1Mo-0,8Zr-0,02C (ВН-2АЭ);
 4 – Mo-0,05Al-0,003B-0,008C (ЦМ-10ВД);
 5 – Nb-1,0Zr-0,1C (ЭЛН-1) (мас. %)

Анализ полученных результатов температурной зависимости эрозии металлов и сплавов по шкале гомологических температур показывает, что в целом характер разрушения поверхности с ростом температуры изменяется в следующей последовательности: блистеринг – $T = (0,1\text{--}0,25)T_{\text{пл}}$; шелушение – $T = (0,1\text{--}0,4)T_{\text{пл}}$; высокотемпературный блистеринг – $T = (0,4\text{--}0,8)T_{\text{пл}}$; пористая структура – при температурах выше $(0,45\text{--}0,8)T_{\text{пл}}$. Как видно, указанные

интервалы температур достаточно широкие, так как зависят от условий облучения и природы материалов.

В частности, с ростом температуры плавления материала гомологическая температура перехода к пористой структуре имеет тенденцию к уменьшению, а с увеличением энергии бомбардирующих ионов гомологические температуры переходов от шелушения к высокотемпературному блистерингу и от блистеринга к порам возрастают. В общем случае с увеличением температуры наблюдается экстремальная зависимость изменения размеров блистеров с максимумом в определенном интервале температур: в области существования низкотемпературных блистеров их размеры возрастают с ростом температуры, а в области высокотемпературного блистеринга – уменьшаются. Характерной особенностью высокотемпературных блистеров являются их выпуклая форма, часто ограниченная, и высокая устойчивость против шелушения вплоть до больших флюенсов облучения. С изменением температуры изменяется соотношение между диаметрами и толщинами крышек блистеров, причем толщина крышек блистеров или отшелушенного слоя уменьшается при увеличении температуры, как и критические дозы образования, шелушения и обрыва блистеринга.

Химический состав материалов также оказывает существенное влияние на характер температурной зависимости и величину коэффициентов эрозии. Зависимость температурных интервалов изменения характера разрушения поверхности от состава сплавов, по видимому, обусловлена различной степенью изменения физико-механических свойств разных материалов с температурой: предела прочности и текучести, пластичности, релаксационной способности, деформационно-радиационного упрочнения, а также изменением кинетики взаимодействия гелия с радиационными дефектами.

Смена низкотемпературного блистеринга шелушением при увеличении температуры мишени объясняется снижением прочностных свойств материалов, изменением условий зарождения и роста газовых пузырьков и увеличением давления гелия в пузырьках (полостях). Шелушение наступает при температуре $(T = (0,1-0,4)T_{пл})$, когда происходит значительное снижение пределов прочности и текучести материалов, возрастает давление газа, но подвижность гелия в решетке остается еще низкой. При последующем росте температуры облучения увеличивается подвижность атомов гелия,

приводящая к его газовой выделению за счет атомарной диффузии и миграции газовых пузырьков, усиливается отжиг радиационных дефектов. Это вызывает сдвиг максимума распределения гелия в сторону пика радиационных повреждений, т.е. ближе к поверхности, и, следовательно, уменьшение толщины крышек блистеров и в соответствии с соотношением (13.84), а также вследствие снижения предела текучести материала, что приводит к более ранней потере устойчивости пластины при меньшем диаметре d , образующиеся высокотемпературные блистеры имеют меньшие размеры по сравнению с низкотемпературными, а давления газа недостаточно для отщепления их крышек. Дальнейшее повышение температуры в интервале $(0,4-0,5)T_{пл}$ стимулирует приток термических вакансий, который достаточен для компенсации избыточного давления в пузырьках и обеспечения их ускоренного роста. Это приводит к

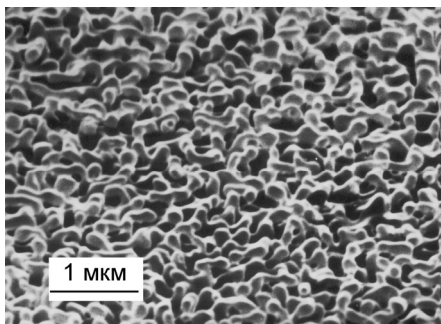


Рис. 13.72. Топография поверхности молибденового сплава ЦМ-6, облученного ионами He^+ с энергией 20 кэВ до флюенса $2 \cdot 10^{18}$ ион/см² при температуре равной 1000 °С

образованию развитой структуры на поверхности в результате пересечения ее пузырьками при их росте. Причем если пузырек при росте пересекает поверхность, то образуется игольчатая структура, если мигрирует вдоль поверхности – губчатая (пористая) структура (рис. 13.72).

Пористая структура, образующаяся при высоких температурах облучения, имеет много общего с высокотемпературной пористой структурой, однако вследствие

активации диффузионных процессов она более сглажена. Образование высокотемпературной пористой структуры означает прекращение блистеринга и шелушения материалов, т.е. наблюдается температурный обрыв радиационного блистеринга. Кроме того, высокотемпературная губчатая структура вследствие развитого рельефа имеет и меньший коэффициент распыления.

Анализ влияния температуры и дозы облучения ионами гелия на характер изменения и величину радиационной эрозии конструктивных материалов показывает, что наблюдается подобие зависимостей коэффициентов эрозии от флюенса и температуры. В частности, обе зависимости имеют экстремальный характер с максимумами в определенных интервалах параметров облучения; наблюдается дозовый и температурный обрывы шелушения; имеется общая тенденция взаимного усиления эрозии при повышении температуры и флюенса облучения.

13.8.3. Эрозия вследствие униполярных дуг

Определенное время *униполярные дуги* не рассматривали в качестве серьезного механизма эрозии в термоядерных установках с магнитным удержанием плазмы (токамаках). Однако, начиная с середины 70-х годов, вследствие развития высокоразрешающих методов диагностики поверхности, подвергаемой воздействию плазмы, стало очевидным, что образование дуг происходит в большинстве термоядерных установок, в том числе и токамаках. В результате образования униполярных дуг на поверхности остаются «следы», часто в виде извилистых или прямых линий, подобных царапинам. Исследование образующихся «следов» при высоком разрешении, например, в растровом электронном микроскопе, показало, что они состоят из большого количества маленьких кратеров, обычно ~10 мкм в диаметре. Более того, неоднородности поверхности, возникающие в результате дугообразования, впоследствии сами могут служить местами инициирования новых дуг. Многократное образование дуг в таких областях приводит к увеличению размеров кратеров дуг до 1000–1500 мкм и повреждению материала на глубину до 100–150 мкм.

Образование униполярных дуг обусловлено тем, что из-за более высокой скорости электронов по сравнению с ионами плазмы поток электронов в начальный момент разряда много больше, чем ионов. Это приводит к тому, что образец (стенка) заряжается отрицательно относительно плазменного шнура. Возникающий при этом потенциал, который называется *плавающим*, равен

$$U = \frac{\lambda T_e}{2e} \ln \left(\frac{m_i}{2\pi m_e} \frac{T_e}{T_e + T_i} \right), \quad (13.87)$$

где T_e , m_e и T_i , m_i – температура и масса электронов и ионов плазмы соответственно.

Если создаваемый плавающий потенциал будет больше разности потенциалов, необходимой для зажигания дуги, на поверхности

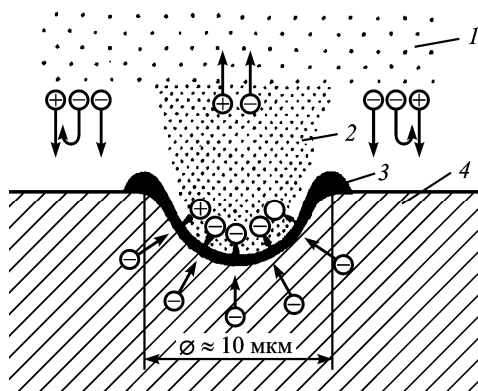


Рис. 13.73. Схема образования униполярной дуги:

- 1 – газовая (водородная) плазма,
- 2 – металлическая плазма,
- 3 – расплавленный металл,
- 4 – твердый металл (стенка)

появляется катодное пятно, из которого происходит сильная локальная эмиссия ионов и электронов, т.е. возникает *униполярная дуга* – дуга между плазмой, являющейся анодом, и твердым телом (стенкой), являющимся катодом. Образование дуги приводит к уменьшению плавающего потенциала на величину $\Delta U \approx 10\text{--}20$ В. Схема образования униполярной дуги приведена на рис. 13.73.

Катодное пятно униполярной дуги представляет собой небольшую область плотной металлической

плазмы с радиусом несколько микрометров. Ток дуги изменяется в интервале от 10 до 100 А, а плотность тока составляет $10^6\text{--}10^8$ А/см². Обычно полагают, что процессы в катодном пятне униполярной дуги подобны аналогичным явлениям в вакуумных дугах, которые хорошо изучены. Для вакуумных дуг известно, что катодное пятно образуется лишь в случае выполнения следующих условий: 1) ток J , переносимый дугой, больше некоторого минимального (критического) тока, приблизительно равного 1–10 А; 2) образующийся плавающий потенциал U должен быть больше величины падения потенциала ΔU .

Первое условие накладывает ограничение на минимальную площадь, на которой возможно образование дуг. Согласно проведенных исследований минимальная площадь поверхности для образования дуг должна составлять $(1-2) \cdot 10^{-5} \text{ мм}^2$.

При определении потоков примесей из-за образования униполярных дуг возникают значительные трудности, обусловленные, в частности, необходимостью экстраполяции эрозии с малых локальных площадей на всю поверхность, взаимодействующую с плазмой. Поэтому приводимые в литературе значения эрозии от униполярных дуг дают, как правило, лишь порядок величины. Оценки коэффициентов эрозии вследствие образования униполярных дуг дают величину $10^{17}-10^{19}$ ат./дугу. Для сравнения эрозия, обусловленная распылением, оценивается величиной $\sim 10^{17}$ ат./разряд. Следовательно, эрозия из-за образования одной дуги примерно равна распылению за время всего разряда.

Для короткого времени разряда (Δt) и небольшой величины перенесенного заряда (q), что характерно для униполярных дуг, скорость эрозии стремится к предельной величине $S_{\text{п}}$, определяемой как

$$S_{\text{п}} = 0,1m_2 / \bar{q}, \quad (13.88)$$

где m_2 — масса атома мишени; $\bar{q}$ — средний заряд ионов дуги.

Вероятность образования униполярных дуг зависит от ряда факторов и может быть уменьшена путем соответствующего выбора материала, причем следует отметить, что введение легирующих добавок не оказывает значительного влияния на склонность материала к образованию униполярных дуг; использованием эффективных методов очистки и тщательной полировки поверхности; применением материалов, не имеющих неметаллических включений, являющихся центрами зарождения дуг.

Таким образом, краткое рассмотрение эрозии материалов вследствие образования униполярных дуг показывает, что они могут вызывать значительные разрушения поверхности, и поэтому возможность их образования необходимо учитывать при оценках суммарной радиационной эрозии материалов и загрязнения плазмы примесями в термоядерных установках и реакторах.

В порядке заключения следует еще раз отметить два отрицательных последствия радиационной эрозии. Во-первых, это утонение материала конструктивных элементов, что опасно с точки зрения снижения работоспособности изделия, и, во-вторых, в условиях эксплуатации термоядерных установок и реакторов – это загрязнение плазмы примесями материалов, контактирующих с плазмой, и снижение ее температуры.

Контрольные вопросы

1. Каковы основные радиационные эффекты при облучении материалов?
2. В чем особенности облучения нейтронами делящихся материалов?
3. Чем отличаются термические пики от пиков смещения при облучении?
4. Каковы основные закономерности радиационного роста делящихся материалов?
5. Каковы современные представления о механизмах радиационного роста урана?
6. От каких факторов зависит радиационный рост конструкционных материалов?
7. Какие виды распухания проявляются при облучении делящихся материалов?
8. Как влияет на газовое распухание урана степень выгорания и температура облучения?
9. Каков механизм газового распухания материалов?
10. Какими способами можно уменьшить газовое распухание делящихся материалов?
11. Каковы условия образования и факторы, влияющие на вакансионное распухание конструкционных материалов?
12. Как зависит вакансионное распухания от температуры и флюенса облучения?
13. Как зависит радиационное упрочнение металлов и сплавов от условий облучения?
14. Какие виды радиационного охрупчивания наблюдаются при облучении металлов и сплавов?
15. Как зависит радиационное охрупчивание от условий облучения?
16. Как влияют структура и легирующие добавки на упрочнение сталей?
17. Каковы механизмы высокотемпературного радиационного охрупчивания (ВТРО)?

18. Как влияют температура, флюенс и спектр нейтронов на ВТРО?
19. Каковы способы уменьшения ВТРО?
20. От каких факторов зависит радиационная ползучесть материалов?
21. Каковы основные механизмы радиационной ползучести конструкционных материалов?
22. В чем проявляется и от чего зависит релаксация напряжений в материалах под облучением?
23. Что такое радиационно-ускоренные и радиационно-индуцированные процессы под облучением?
24. Каковы механизмы радиационно-индуцированной сегрегации под облучением?
25. В чем проявляется радиационно-индуцированная сепарация атомов в сплавах?
26. Каковы основные механизмы радиационной эрозии металлов и сплавов под облучением?
27. Как зависит коэффициент физического распыления от условий облучения?
28. Что такое химическое распыление? Когда оно наблюдается?
29. Какие основные параметры и механизмы радиационного блистеринга?
30. В чем отличие блистеринга от флекинга?
31. Как зависит коэффициент эрозии из-за радиационного блистеринга от условий облучения?
32. Что такое униполярные дуги?

Список использованной литературы

1. Физическое материаловедение: Учебник для вузов / Под общей ред. Б.А. Калина. Т.4 Физические основы прочности. Радиационная физика твердого тела. Компьютерное моделирование / Е.Г. Григорьев, Ю.А. Перлов, Г.И. Соловьев, А.Л. Удовский, В.Л. Якушин. – М.: МИФИ, 2008. – 696 с.
2. Воеводин В.Н., Неклюдов И.М. Эволюция структурно-фазового состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов. – Киев: Наукова Думка. 2006. – 376 с.
3. Конобеевский С.Т. Действие облучения на материалы. – М.: Атомиздат, 1967. – 402 с.
4. Займовский А.С., Калашников В.В., Головин И.С. Тепловыделяющие элементы атомных реакторов. – М.: Атомиздат, 1966. – 520 с.
5. Сокурский Ю.Н., Стерлин Я.М., Федорченко В.А. Уран и его сплавы. – М.: Атомиздат, 1971. – 448 с.

6. Ибрагимов Ш.Ш., Кирсанов В.В., Пятилетов Ю.С. Радиационные повреждения металлов и сплавов. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 240 с.
7. Фазовые превращения при облучении / Перевод под ред. Л.Н. Быстрова. – Челябинск: Metallurgy, 1989. – 312 с.
8. Зеленский В.Ф., Неклюдов И.М., Черняева Т.П. Радиационные дефекты и набухание металлов. – Киев: Наукова думка, 1988. – 296 с.
9. Емельянов В.С., Евстюхин А.И. Metallurgy ядерного топлива. – М.: Атомиздат, 1968. – 484 с.
10. Паршин А.М. Структура, прочность и радиационная повреждаемость коррозионно-стойких сталей и сплавов. – Челябинск: Metallurgy, 1988. – 656 с.
11. Дегальцев Ю.Г., Пономарев-Степной Н.Н., Кузнецов В.Ф. Поведение высокотемпературного ядерного топлива при облучении. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 208 с.
12. Калинин Б.А., Скоров Д.М., Якушин В.Л. Проблемы выбора материалов для термоядерных реакторов. Радиационная эрозия. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 184 с.
13. Залужный А.Г., Сокурский Ю.Н., Тебус В.Н. Гелий в реакторных материалах. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 224 с.

ГЛАВА 14. ОСНОВЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Современная наука о материалах невозможна без широкого применения *математического (компьютерного) моделирования*. Сущность этой методологии состоит в замене исходного объекта его «образом» – математической моделью – и в дальнейшем изучении модели с помощью реализуемых на компьютерах вычислительно-логических алгоритмов. Этот «третий метод» познания (наряду с теоретическим и натурным экспериментом), конструирования новых материалов и проектирования современных высоких технологий обработки материалов сочетает в себе многие достоинства, как теории, так и эксперимента. Работа не с самим объектом (явлением, процессом), а с его моделью дает возможность относительно быстро и без существенных затрат исследовать его свойства и поведение в любых мыслимых ситуациях (преимущества теории). В то же время *вычислительные (компьютерные, имитационные) эксперименты* с моделями объектов позволяют подробно и глубоко изучать поведение и свойства материалов и современных технологий их обработки в достаточной полноте, недоступной чисто теоретическим подходам (преимущества эксперимента). В настоящее время методология компьютерного моделирования бурно развивается, охватывая все сферы – от разработки новых высоких технологий обработки материалов и управления технологическими процессами до изучения свойств материалов исходя из их электромагнитной структуры на основе микроскопического описания.

Введение

Многие современные задачи, которые решает наука о материалах, не поддаются исследованию в нужной полноте и точности обычными теоретическими и экспериментальными методами. Прямые натурные эксперименты слишком длительны (например, в реакторном материаловедении), дороги, часто опасны или попросту невозможны (поведение материалов в аварийных ситуациях). Как следствие, за последние 20 лет вычислительная физика приобрела статус независимого мощного методологического направления в

области исследования материалов наряду с экспериментальной и теоретической физикой. Современной тенденцией стало активное сближение экспериментальной и вычислительной физики, и все чаще эксперимент и моделирование становятся взаимодополняющими частями одного исследования.

Моделирование какого-либо объекта или явления методами вычислительной физики требует четкой постановки задачи с последующей разработкой самосогласованного плана действий. Типичный план действий условно состоит из трех основных этапов (формулировка академика А.А. Самарского): «модель – алгоритм – программа» (см. рис. 14.1).

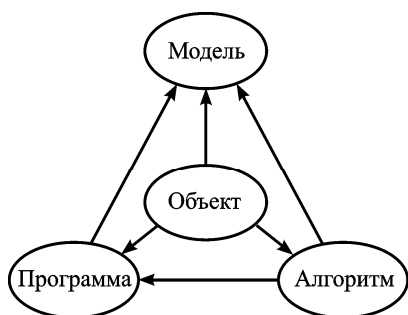


Рис. 14.1. «Триада» метода математического моделирования

На первом этапе формулируется «эквивалент» изучаемого объекта или явления, отражающий в математической форме важнейшие его свойства – законы, которым он подчиняется, связи, присущие составляющим его частям, и т.д. Второй этап заключается в выборе (или разработке) алгоритма для реализации модели на компьютере. Модель представляется в форме, которая

удобна для применения численных методов и определяет последовательность вычислительных и логических операций, которые нужно произвести, чтобы найти искомые величины с заданной точностью. Вычислительные алгоритмы не должны искажать основные свойства модели, быть экономичными и адаптирующимися к особенностям решаемых задач. На третьем этапе создаются программы, «переводящие» алгоритм на доступный компьютеру язык. Их можно назвать электронным эквивалентом изучаемого объекта, уже готовым для испытания на «экспериментальной установке» – компьютере (проведение «компьютерного эксперимента»).

Создав триаду «модель–алгоритм–программа», исследователь получает универсальный, гибкий и сравнительно недорогой инструмент, который вначале отлаживается в пробных компьютерных экспериментах. После того как достаточное соответствие мо-

дели исходному объекту установлено, с моделью можно проводить разнообразные и подробные *компьютерные эксперименты*, дающие требуемые качественные и количественные свойства и характеристики объекта. Процесс компьютерного моделирования сопровождается улучшением и уточнением, по мере необходимости, всех элементов триады.

Компьютерное (численное) моделирование как метод исследования можно представить в виде цепочки последовательно связанных элементов: «исследуемое явление – математические модели – численные алгоритмы – программирование – вычисления на компьютере – анализ результатов». Для различных задач отдельные элементы этой цепочки могут быть объединены или пропущены.

Широкое использование компьютерного моделирования обусловлено многими факторами, основными из которых являются:

- усложнение исследуемых задач, решение которых в рамках чисто экспериментального подхода затруднительно, либо требует создания дорогостоящих установок;
- невозможность проведения в ряде случаев натурного моделирования;
- сокращение сроков и снижения затрат на проведение исследований и получение результатов.

Компьютерное моделирование не подменяет собой математику, физику и другие научные дисциплины. Наоборот, оно играет синтезирующую роль, опираясь на самые разные методы и подходы – от анализа нелинейных моделей до современных методов алгоритмизации процессов, и дает дополнительные стимулы развития самым разным направлениям науки. Использование компьютерного моделирования в решении задач современной науки о материалах дает возможность эффективно разрабатывать высокотехнологичные, конкурентоспособные современные материалы и технологии их получения.

14.1. Концепция вычислительного эксперимента

14.1.1. Типы вычислительного эксперимента

При исследовании нового процесса или явления обычный подход связан с проведением *поисковых* вычислительных эксперимен-

тов. Как правило, такой эксперимент заключается в построении некоторой математической модели и проведении численных расчетов по этой модели с различными исходными параметрами. В основе математической модели лежит описание процесса на языке математических уравнений и соотношений, а в расчетном цикле эти уравнения решаются численными методами. В результате проведения поискового вычислительного эксперимента выясняются механизмы и особенности исследуемых явлений, и прогнозируется поведение исследуемых объектов в тех или иных условиях, возможно и не достижимых в реальных условиях. Такой тип вычислительного эксперимента характерен при проведении теоретических исследований в фундаментальных науках.

С другой стороны, при математическом моделировании технологических процессов в качестве основного часто применяются *оптимизационные* вычислительные эксперименты. При этом предполагается, что исследуемый объект или процесс можно описать некоторой уже отработанной математической моделью, а основной целью вычислительного эксперимента является выявление тех условий, которые оптимизировали бы те или иные свойства или параметры изучаемой системы, позволяя например уменьшить затраты на изготовление какой-то конструкции, облегчить ее и т.п. Характерным примером могут служить задачи *оптимального управления* для уравнений математической физики, например, граничного управления, когда граничные условия подбираются так, чтобы минимизировать некоторый функционал (функционал качества). В этом случае проводятся многовариантные расчеты с целью подобрать такие управляющие параметры, которые дадут наиболее выгодное решение для выбранных критериев оптимизации.

При обработке данных натурных экспериментов используется *диагностический* вычислительный эксперимент. Диагностический вычислительный эксперимент аналогичен решению обратной задачи математической физики. Структура математической модели описывающей исследуемое явление или процесс при этом известна. Задачей численного эксперимента является выяснение параметров модели (например, значений коэффициентов в математических уравнениях описывающих процесс) в конкретных условиях исходя из результатов имеющихся косвенных измерений.

Часто приходится сталкиваться с положением, когда адекватная математическая модель исследуемого объекта или процесса отсутствует, и создать ее не представляется возможным. Такая ситуация характерна, в частности, при обработке данных натурных экспериментов. В этом случае проводятся *аппроксимационные* компьютерные эксперименты: исследуемый объект рассматривается как "черный ящик" и задачей является подбор некоторой формальной модели, позволяющей по имеющемуся набору экспериментальных данных предсказать ожидаемые результаты эксперимента в иных экспериментальных условиях.

14.1.2. Планирование вычислительного эксперимента

Для практических задач современно материаловедения часто оказывается недостаточным применение одной единственной математической модели. Часто для описания поведения материалов приходится использовать наборы взаимосвязанных математических моделей, каждая из которых отражает свои стороны изучаемого явления. Характерной особенностью такого комплексного подхода является многообразие уравнений, описывающих эти модели. Используемые в разных моделях уравнения могут принадлежать к различным типам (гиперболическим, параболическим, эллиптическим или уравнениям переменного типа), что приводит к различной постановке начальных и краевых задач. Это накладывает дополнительные требования на применяемые численные методы.

Типична ситуация, когда исследуемые процессы являются нелинейными и эволюционными, и эти же свойства присущи описываемым ими системам уравнений. Теория таких уравнений изучена недостаточно, для большинства задач не доказаны теоремы существования и единственности решений, более того, их решения могут быть неединственными и разрывными даже при гладких начальных данных. Переход к многомерным задачам и усложнение расчетных областей вносят дополнительные трудности. При отсутствии строгих доказательств существования и единственности их решений остается вопрос о соответствии физико-математической модели исследуемому явлению. При недостаточной информации об исследуемом процессе возникает необходимость рассмотрения

спектра моделей, учитывающих основные закономерности изучаемого явления при различных диапазонах исследуемых параметров. Таким образом, выбор и формулировка физико-математических моделей становится многопараметрической задачей.

В этой ситуации еще до начала моделирования исследователь должен ответить для себя на ряд вопросов.

1. Какова конечная цель исследования, и какие данные ожидается получить, решив поставленную задачу моделирования?

2. Какова точность предполагаемой модели или набора моделей, достаточна ли она для того, чтобы гарантировать надежную интерпретацию полученных результатов?

3. Какие ресурсы надо привлечь для решения поставленной задачи, и какие математические и технологические возможности имеются в наличии?

Фактически необходимо провести анализ всей технологической цепочки *моделирования*, на его основе сделать вывод о возможности решения задачи моделирования и сформулировать условия и требования, необходимые для ее решения.

Выбор моделей, адекватно описывающих исследуемое явление или изучаемый процесс, включает их математическое обоснование и корректную постановку начально-краевых задач. По современным представлениям для задач механики и физики все классы моделей могут быть условно разделены на четыре уровня:

- 1) аналитические приближения и линеаризованные уравнения;
- 2) нелинейные уравнения без учета диссипативных процессов;
- 3) нелинейные уравнения с учетом диссипативных процессов;
- 4) полные нестационарные модели, описываемые уравнениями с учетом реальных эффектов.

Выбор конкретных моделей, начиная от простейших (1-й уровень) до самых полных (3–4-й уровни), зависит от целей исследования и классов решаемых задач, необходимой точности решения, имеющихся в наличии математических и технических возможностей и других факторов. Исследуемые в современном материаловедении задачи настолько разнообразны и сложны, что невозможно сформулировать универсальные подходы для построения математических моделей и получения решений. Можно говорить только о направлениях исследований и основных тенденциях развития, которые включают:

- использование моделей всех уровней в зависимости от целей исследования;

- применение все более сложных моделей с целью учета большего числа реальных аспектов исследуемых явлений;

- более полное обоснование моделей и корректных постановок начально-краевых задач.

Для контроля правильности полученной модели используется ряд методов:

- анализ размерности – все отдельные слагаемые, входящие в левые и правые части расчетного выражения должны иметь одинаковую размерность. При возможности полезно проводить процедуру обезразмеривания вычисляемых выражений;

- проверка порядков и характеров зависимостей – параметры и переменные, которые в данной задаче выражены величинами более высокого порядка малости, могут быть исключены из рассмотрения как несущественные, что позволяет упростить дальнейшие расчеты и анализ их результатов. Характер изменения значений моделируемых величин должен соответствовать их реальному смыслу и не противоречить наблюдаемым данным;

- исследование предельных случаев – результаты моделирования при крайних значениях параметров модели, равных, как правило, нулю или бесконечности, не должны противоречить здравому смыслу (например, энергия реальной физической системы не может оказаться бесконечно большой, время протекания процесса – отрицательным и т.п.). Модель в предельных случаях, как правило, существенно упрощается, причем зачастую настолько, что допускает построение точных аналитических выражений для изучаемых моделью зависимостей;

- проверка замкнутости и корректности математической задачи, т.е. система математических соотношений должна иметь единственное решение.

Задача называется *корректно поставленной*, если:

- 1) решения задачи существуют при любых допустимых входных данных;

- 2) решение задачи единственно (однозначно определено);

- 3) решение непрерывно зависит от начальных данных, так что малые изменения входных данных не приводят к серьезным погрешностям в окончательном результате.

Далеко не все практически важные задачи моделирования являются корректными. К *некорректно поставленным задачам* относятся обратные задачи во многих отраслях науки и техники (распознавания образов, спектроскопии, синтеза и многие другие). Свойство корректности задачи имеет большое значение для выбора метода решения. Строгий анализ корректности во многих случаях сложен, и ограничиваются проверкой соответствия количества неизвестных и связывающих их уравнений в рассматриваемой модели.

Поэтому основным критерием для проверки созданной компьютерной модели явления служит соответствие результатов численных расчетов данным натурных экспериментов.

14.1.3. Выбор способов решения задач моделирования

На этапе программной реализации модели необходимо выбрать методы решения задач моделирования. Обычно используются три основные группы методов:

- графические – методы, основанные на построении и анализе графиков;
- аналитические – методы дающие решения в виде аналитических выражений;
- численные – методы, основанные на применении различных численных методов.

Графические методы используются в сложных исследованиях крайне редко, в лучшем случае для предварительного отбора методов и оценочного определения их применимости.

Аналитические методы имеют то важное достоинство, что при наличии точных решений математических уравнений, описывающих некоторое явление, можно строго предсказать ожидаемые результаты при любых допустимых значениях используемых в модели параметров. К сожалению, использование аналитических методов в реальной жизни достаточно ограничено, поскольку для их успешной реализации приходится сильно упрощать формулировки изучаемых задач. Более типично использование аналитических методов в сочетании с численными методами. Например, если уравнения используемой математической модели могут в определенных диапазонах исходных параметров быть упрощены до уравнений, допускающих строгие аналитические решения, то такие решения

служит важным средством проверки результатов общего численного решения.

Основным средством реализации математических моделей для задач современного материаловедения является *вычислительный эксперимент* на компьютере. В компьютерном эксперименте, в отличие от натурного, начальные данные и граничные условия моделируемой задачи полностью контролируются, так что можно подробно изучить влияние каждого отдельного параметра задачи на общее поведение системы. В связи с этим вычислительный эксперимент позволяет объяснить следствия, вытекающие из предположений, заложенных в математическую модель.

В отличие от аналитического подхода, любое получаемое с помощью компьютера решение является приближенным. Основными источниками погрешности являются:

- 1) приближенное описание реального процесса с помощью сформулированной математической модели (погрешность модели);
- 2) погрешности в исходных данных, так как они являются результатами экспериментальных измерений или решениями вспомогательных задач;
- 3) при вводе исходных данных в компьютер и при выполнении операций производятся округления (вычислительная погрешность);
- 4) применяемые для решения задачи методы в большинстве случаев являются приближенными (погрешность метода расчета).

Погрешности вида 1 однозначно связаны с используемой математической моделью и для их уменьшения требуется вернуться к этапу построения и уточнения математической, а часто и концептуальной модели. Погрешности вида 2 не связаны с собственно математической моделью, однако их наличие может в каких-то случаях сильно исказить окончательные предсказания численного расчета. Устранение этих погрешностей возможно только путем проведения дополнительных экспериментов или расчетов для уточнения используемых исходных данных. Вычислительные погрешности при правильной постановке задачи оказывают влияние на результат крайне редко, поскольку точность представления чисел в современных компьютерах достаточно велика. Однако встречаются случаи, когда вычислительные погрешности могут оказаться критическими, что заставляет резко усложнять вычислительные схемы или разрабатывать специальные методы решения поставленной задачи.

Наконец, минимизация погрешности методов расчета и составляет сущность грамотного выбора схемы численного воплощения математической модели.

Одним из обязательных требований при построении математической модели и выборе методов ее решения является обеспечение *устойчивости решения* задачи. Устойчивость решения задачи означает, что оно может быть найдено со сколь угодно малой погрешностью, если только погрешность входных данных достаточно мала. Однако на практике точность входных данных ограничена (величиной гораздо большей, чем машинная точность чисел, округляемых при вводе в память компьютера). Как влияют малые, но конечные погрешности входных данных на решение? Как сильно они искажают результат?

Ответы на эти вопросы дает понятие *обусловленности* задачи. Задачу называют *хорошо обусловленной*, если малым погрешностям входных данных отвечают малые погрешности решения, и *плохо обусловленной*, если возможны сильные изменения решения. Часто возможно ввести количественную оценку степени обусловленности – *число обусловленности* – его можно интерпретировать как отношение возможного возрастания погрешности в решении к вызвавшей его погрешности входных данных. Для плохо обусловленных задач этот коэффициент много больше единицы. Критерий хорошей или плохой обусловленности задачи зависит не только от уровня обеспечиваемой точности исходных данных, но и от требований к точности решения. Например, если требуется найти решение с точностью 0,1, а входная информация задается с точностью в 0,02, то при коэффициенте обусловленности, равном 10, обусловленность задачи будет плохая. Однако если исходные данные заданы с точностью 10^{-4} , то задача является хорошо обусловленной даже при коэффициенте обусловленности равном 10^3 .

Используемые численные методы можно условно разделить на следующие основные классы:

- *прямые* (точные) методы, с помощью которых решение может быть получено за конечное число элементарных арифметических операций. Многие из прямых методов не применимы в компьютерных расчетах из-за чувствительности к ошибкам округления;

- *методы аппроксимации*, заменяющие решение задачи другой, решение которой близко к решению исходной задачи. К этому типу

относятся, например, *конечно-разностные методы*, решающие дифференциальные уравнения путем сведения их к алгебраическим методам путем замены производных конечными разностями.

– *итерационные методы* – методы последовательных приближений (итераций) к решению задачи. В рамках этих методов изначально задается некоторое приближенное решение и дальше каким-то образом последовательно уточняется. Если эта последовательность решений в конечном итоге все лучше и лучше приближается к точному решению, то говорят, что итерационный процесс сходится. Множество начальных значений, для которых метод сходится, называется *областью сходимости* метода.

– *событийно-ориентированные методы* – методы, основанные на рассмотрении последовательностей связанных между собой событий. Особенно характерными представителями таких методов является различные варианты статистических методов Монте-Карло. В каких-то случаях такие методы являются способом решения уравнений описывающих поведение рассматриваемой системы, но возможны случаи, когда математическая модель вообще не описывается никакими уравнениями.

Особенно внимательно следует подходить к выбору методов решения некорректных задач, для которых обычные численные методы вычислительной математики, как правило, неприменимы. Для их решения необходимо применять специально разработанные методы решения некорректно поставленных задач (например, метод регуляризации, предложенный А.Н. Тихоновым).

14.2. Классификация методов компьютерного моделирования

В контексте моделирования материалов, можно выделить следующие четыре характерных уровня моделирования.

1. *Атомистическое моделирование*. Характерные масштабы размеров систем, для которых применим данный тип моделирования, составляет от несколько нанометров до сотен нанометров. Главной особенностью данного класса методов является прямой учет того, что материалы состоят из отдельных атомов. На данном уровне моделирования для описания взаимодействия между атомами часто пользуются подходами, явно учитывающими поведе-

ние электронной и ионной подсистем. Задачи, изучаемые с помощью численного моделирования на атомарном уровне крайне многообразны.

2. Моделирование на *микроскопическом уровне* применимо для систем размерами от долей микрометра (10^{-6} м) до сотен микрометров. Для этого типа моделирования детализация описания системы может достигать атомного уровня, хотя более характерны исследования на уровне объектов с размерами, сопоставимыми с характерными параметрами диапазона – например, дислокаций и межзеренных границ. Их взаимодействие описывается, как правило, на основе феноменологической теории.

3. Моделирование на *мезоскопических масштабах* $\sim 10^{-4}$ м или сотен микрометров. На этом уровне моделирования основную роль уже играют микроструктурные элементы, такие как: дислокации, границы зерен и другие. Их взаимодействие описывается, как правило, на основе феноменологической теории, которые учитывают эффекты взаимодействия между атомами.

4. *Макроскопическое моделирование* (сантиметры и больше). При моделировании на макроскопических масштабах физическая система рассматривается как сплошная среда (континуум), поведение которой управляется набором феноменологических законов. Обычными объектами такого моделирования являются изменения плотности материала, его деформации, изменения напряженного состояния, потеря прочности и т.п. Законы, управляющие поведением такой континуальной системы, обычно формулируются таким образом, чтобы учесть информацию, предоставляемую исследованиями на более детальных уровнях.

Для каждого масштаба длины, исследуемые процессы имеют соответствующие временные масштабы, однако это соответствие очень неоднозначно и может существенно меняться в зависимости от используемого метода моделирования или даже от условий моделирования в пределах одного метода. Особенно это характерно для атомистических методов, где время моделирования может быть вообще несущественно, а может иметь характерные величины в диапазоне от пикосекунд до макроскопических величин (вплоть до нескольких лет). С повышением масштаба длин минимальные характерные времена возрастают и, при использовании макро-

скопических методов, рассматриваемая временная шкала также является макроскопической (от секунд до десятков лет).

Уровень моделирования выбирается в соответствии с объектом или явлением, которое предполагается рассмотреть в вычислительном эксперименте. Характерные размерные масштабы для различных объектов и явлений физического материаловедения приведены в табл. 14.1. Как видно из таблицы границы применимости различных уровней моделирования сильно размыты. Иными словами, один и тот же объект или явление может моделироваться на разных пространственных и временных масштабах, в зависимости от постановки задачи. Для более детального и аккуратного описания исследуемого явления зачастую используют комбинацию разномасштабных методов. Такой подход моделирования называется **многоуровневым моделированием**.

За последние десятилетия для исследования различных наблюдаемых в материалах явлений разработаны устоявшиеся и эффективные вычислительные подходы, учитывающие характерные для этих явлений размерные и временные масштабы. Далее мы рассмотрим некоторые из широко используемых подходов различного типа.

14.3. Методы атомистического и микроскопического моделирования

Атомистические и микроскопические методы могут применяться для описания параметров точечных дефектов кристаллической решетки, структуры малых кластеров дефектов, структуры элементов поверхности раздела и структуры ядра дислокации.

14.3.1. Расчетные ячейки и виды граничных условий

Атомистические и микроскопические методы применяются для исследования сравнительно небольших областей материала, которые называются **расчетными ячейками**. Выбор размера ячейки определяется, как правило, компромиссом между физической постановкой задачи и ограничениями, накладываемыми доступными для исследователя вычислительными ресурсами. Типичный диапазон размеров используемых расчетных ячеек находится в пределах

Таблица 14.1

**Характерные размерные масштабы для различных объектов
и явлений, изучаемых физическим материаловедением**

Масштаб, м	Уровень моделирования	Объекты и явления для моделирования
10^{-10} – 10^{-7}	атомистический микроскопический	Точечные дефекты Атомные кластеры Ближний порядок Структура элементов поверхности раздела Ядро дислокации
10^{-9} – 10^{-5}	микроскопический мезоскопический	Спинодальный распад Покртыя Поверхностная коррозия
10^{-8} – 10^{-5}	микроскопический мезоскопический макроскопический	Микротрещины Порошки Магнитные домены Внутренние напряжения
10^{-8} – 10^{-4}	микроскопический мезоскопический макроскопический	Дефекты упаковки Двойники и двойникование Дислокационные каналы
10^{-8} – 10^{-3}	микроскопический мезоскопический макроскопический	Структурные домены/кристаллические кластеры
10^{-8} – 10^{-1}	микроскопический мезоскопический макроскопический	Дислокации и дислокационные стенки Дисклинации Магнитные стенки Субзерна Высокоугловые границы зерен Поверхности раздела
10^{-7} – 10^{-1}	мезоскопический макроскопический	Зерна Вторичные фазы
10^{-7} – 10^0	мезоскопический макроскопический	Диффузия Теплопроводность Электропроводность
10^{-6} – 10^1	мезоскопический макроскопический	Поверхность материала Поверхность разрушения

10^2 – 10^6 атомов на ячейку. Иными словами, размеры расчетных ячеек с макроскопической точки зрения чрезвычайно малы. Чтобы каким-то образом учесть воздействие окружающего вещества, на расчетный блок накладываются *граничные условия*, позволяющие в некотором приближении «сшивать» расчетную ячейку с внешним объемом. Выбор граничных условий зависит от исследуемой проблемы. Можно выделить пять типов граничных условий.

1. *Свободные* граничные условия. Приграничные атомы расчетной ячейки образуют свободную поверхность, контактирующую с вакуумом, и могут передвигаться так же, как и атомы внутри объема расчетного блока. Такой вид граничных условий иногда применяется при исследовании деформации расчетной ячейки под воздействием температурно-силовых факторов, или в случаях, когда нет надобности в граничных условиях, например, в исследованиях, связанных с большими молекулами (полимеры, фуллерены и т.д.).

2. *Жесткие* граничные условия. Применяются в тех расчетных методах, которые связаны с изменением положения отдельных атомов, таких как молекулярная статика или молекулярная динамика. В этом случае положения атомов на границе расчетной ячейки или в тонком слое вблизи границы жестко зафиксированы. Как правило, это предполагает достаточно большой объем расчетной ячейки, чтобы неподвижность атомов в граничной области не оказывала существенного влияния на исследуемое явление в глубине. Жесткие граничные условия привлекательны своей простотой, но на практике применяются довольно редко в силу их нефизичности. В методе молекулярной динамики такой вид граничных условий, в основном, применяется в комбинации с другими видами.

3. *Гибкие*, или *подвижные*, граничные условия. Они являются более естественными, чем жесткие. Граничным атомам во время расчетов разрешается перемещаться (возможно, с определенными ограничениями) с учетом перераспределения атомов расчетной ячейки.

4. *Периодические* граничные условия. В этом случае расчетная ячейка рассматривается как элементарная ячейка бесконечной во всех трех направлениях периодической решетки (называемой *сверхрешеткой*), причем предполагается, что во всех ячейках сверхрешетки в точности повторяется процесс, происходящий в расчетной ячейке. Использование периодических граничных усло-

вий возможно только при соблюдении определенных условий. Например, расчетная ячейка должна иметь форму, допускающую плотную упаковку ячеек в кристаллическую структуру. Если расчетная ячейка представляет собой кусочек реальной кристаллической решетки, размеры всех сторон ячейки должны выбираться кратными периодам кристаллической решетки (что автоматически означает, что ребра расчетной ячейки должны быть ориентированы строго вдоль кристаллографических направлений решетки). Однако, несмотря на ограничения, периодические граничные условия достаточно широко используются в атомистических вычислительных экспериментах. В каких-то случаях (например, при первопринципных расчетах) периодические граничные условия являются обязательным условием использования метода. В других случаях они практически удобны, поскольку позволяют имитировать бесконечную протяженность кристалла. При этом граничные атомы с одной стороны расчетной ячейки напрямую связываются взаимодействием с приграничными атомами противоположной стороны, как если бы те принадлежали соседней идентичной расчетной ячейке. При использовании периодических граничных условий для успешности моделирования часто бывает желательно, чтобы изучаемые процессы происходили в ограниченной области внутри расчетной ячейки, а сама ячейка была настолько велика, чтобы параллельные процессы в периодических образах расчетной ячейки не оказывали друг на друга существенного влияния. Это позволяет предполагать, что исследуемые процессы будут происходить аналогичным образом и в реальном кристалле.

5. *Управляющие* граничные условия. Применяются при исследованиях связанных с движением атомов решетки и характерны для задач молекулярной динамики. На границах расчетной ячейки выделяются слои атомов, которым предписывается поведение, отличное от поведения атомов внутри остальной расчетной ячейки. Например, в пределах граничной зоны на движения атомов накладываются ограничения, позволяющие поддерживать на определенном уровне температуру зоны или поглощать энергию упругих волн, приходящих из внутренней области расчетной ячейки. Управляющие граничные условия позволяют до определенной степени имитировать воздействие на расчетную ячейку со стороны окружающего бесконечного идеального кристалла. Часто управля-

ющие условия комбинируют с периодическими условиями, что позволяет сочетать удобство последних с практически полным исключением воздействия друг на друга периодических образов расчетной ячейки.

14.3.2. Описание межатомного взаимодействия в материалах. Первопринципные методы

Каким бы ни был конкретный метод атомистического моделирования, для изучения процессов, происходящих в материалах на атомарном уровне, необходимо прямо или опосредованно знать законы взаимодействия между отдельными атомами. В зависимости от того, каким образом задаются эти законы, атомистические методы можно разделить на два основных класса.

В **методах первого класса** потенциальная энергия атомов и взаимодействие между ними описываются аналитическими функциями атомных координат. При этом, численные коэффициенты функций определяются путем подгонки предсказаний различных физических величин, получаемых с использованием данного потенциала, к экспериментально определенным значениям для изучаемых систем (например, упругие модули, фоновые спектры, температура плавления, поверхностная энергия и т.п.). Такие методы и сами потенциалы взаимодействия часто называют **эмпирическими** или **полуэмпирическими**. Очевидно, чем больше свойств материала описывает эмпирический потенциал, тем шире область его применимости. В последнее время, наряду с экспериментальными данными, для создания потенциалов межатомного взаимодействия используют данные квантовомеханических расчетов, особенно в случаях, когда потенциалы предназначаются для описания таких объектов, для которых экспериментальные данные просто отсутствуют. В современной научной литературе можно найти многочисленные рекомендации и методические схемы по созданию новых потенциалов межатомного взаимодействия для конкретных материалов.

Эмпирические потенциалы широко используются в материаловедческих исследованиях, особенно в рамках таких вычислительных методов, как молекулярная динамика и, в меньшей степени, кинетическом Монте-Карло. Ранее они активно использовались и

для оценки энергий образования и барьеров миграции различных точечных дефектов. Однако точность таких предсказаний была невелика, а полученные результаты, как правило, сильно отличались от предсказаний более точных квантовомеханических методов, описываемых ниже. Поэтому в настоящее время, более принята обратная процедура, когда данные квантовомеханических расчетов точечных дефектов используются для оптимизации создаваемых эмпирических потенциалов.

Эмпирические потенциалы разрабатываются для конкретных материалов или классов материалов. К настоящему времени разработано много различных потенциалов, особенно для чистых (одноэлементных) материалов. Для многокомпонентных материалов эмпирические потенциалы разрабатываются, как правило, только для имеющих важное практическое применение композиций, поскольку создание даже одного потенциала требует значительных расчетных усилий по выбору и обоснованию конкретного вида потенциала, подгонке коэффициентов и проверке качества потенциала для предсказания свойств материала, напрямую не использовавшихся в процессе определения коэффициентов. Принято группировать эмпирические потенциалы по принадлежности к нескольким классам, в зависимости от физической модели, лежащей в их основе. В настоящее время металлические системы предпочтительно моделировать с использованием потенциалов относящихся к классу «метод внедренного атома» (англ. *embedded atom method* или ЕАМ), ковалентные системы методами типа Абея-Терсоффа, напрямую учитывающими направленность ковалентных связей, а изоляторы и ионные кристаллы – методами, принимающими во внимание зарядовые состояния и кулоновское взаимодействие составляющих материал ионов.

Возможность задания законов взаимодействия между атомами в аналитическом (либо табулированном) виде позволяет изучать динамическое поведение расчетных ячеек, содержащих миллионы атомов. Это обуславливает широкое применение эмпирических потенциалов и вычислительных методов на их основе. Однако не следует забывать, что достоверность предсказаний этих методов очень существенно зависит от того, данные о каких свойствах материала были использованы при подборе параметров потенциала. Попытки использования потенциалов за пределами области, для которой они

создавались, могут приводить к неадекватным предсказаниям. Например, эмпирические потенциалы, хорошо воспроизводящих равновесные свойства кристаллических решеток, могут быть совершенно непригодны для исследования аморфных модификаций того же самого материала, а потенциалы для твердых тел часто плохо описывают расплавы. И конечно, эмпирические потенциалы не могут помочь нам получить информацию об электронных свойствах изучаемого материала, что является критическим моментом при исследовании, например, полупроводниковых материалов или материалов, обладающих выраженными магнитными свойствами.

Для того чтобы уйти от необходимости эмпирического описания взаимодействия между атомами, весьма привлекательно использование **методов второго класса**, называемых обычно *первопринципными* (или *ab initio*) методами. Методы этого класса исходят из того, что взаимодействие между атомами обеспечивается электронами, а поведение электронов однозначно описывается законами квантовой механики. Поэтому для описания межатомного взаимодействия достаточно знать решения основных квантовомеханических уравнений (уравнения Шредингера или в более сложном варианте – уравнения Дирака) для электронов в поле ядер атомов. Дополнительным бонусом такого решения является возможность автоматически получить детальное представление об электронной структуре изучаемых твердых тел.

К сожалению, прямолинейная реализация этой задачи, даже с учетом мощности современных компьютеров, оказывается возможной в лучшем случае для небольших молекул, состоящих из достаточно легких атомов. Действительно, атомы содержат десятки, а то и сотни электронов, так что для описания даже сотни атомов приходится рассматривать тысячи и десятки тысяч электронов. Уравнения квантовой механики для многоэлектронных систем крайне сложны для решения в силу их нелинейности и принципиальной необходимости учитывать взаимодействия всех атомов и электронов между собой. Тем не менее, введение упрощающих предположений позволяет свести описание поведения электронов к таким моделям, которые еще достаточно точно описывают поведение электронов и взаимодействие атомов, но уже по силам вычислительным машинам. Как правило, чем больше вводится упрощений и допущений, тем большие системы становятся возможным

описывать, но и тем больше потеря точности. Наиболее точные квантовомеханические методы могут быть применены для расчетов небольших атомных ансамблей (до 1000 атомов), тогда как довольно грубые приближения позволяют моделировать системы, состоящих из нескольких тысяч атомов.

На рис. 14.2 представлена диаграмма, которая показывает соотношение уровней сложности моделирования и допустимого числа атомов в моделируемой системе для различных первопринципных методов. Максимальное число атомов в расчетной ячейке, доступное для того или иного метода, представляет собой грубую оценку того, насколько большой атомный ансамбль может быть рассчитан за разумное время (как правило – несколько дней) на современных компьютерах. Хотя, строго говоря, время расчета зависит не только от числа атомов в расчетной ячейке, но и от других параметров, влияющих на точность расчета. Для сравнения на той же диаграмме показаны возможности эмпирических методов, которые позволяют моделировать системы, содержащие до десятков миллионов атомов. Разумеется, размеры изучаемых систем постепенно увеличиваются по мере роста доступных компьютерных мощностей и эффективности самих компьютеров. То, что десять лет назад воспринималось как передовой край вычислительного эксперимента, сегодня является рутинным исследованием.

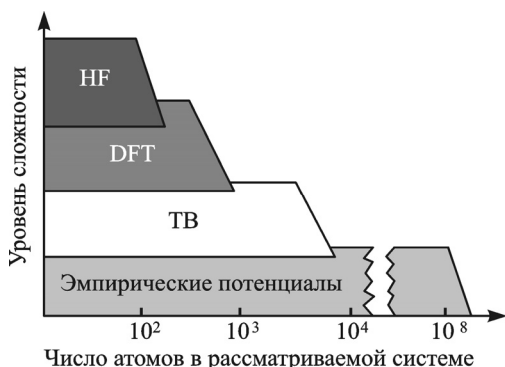


Рис. 14.2. Соотношение между уровнем сложности моделирования и максимальным числом атомов в системе для различных вычислительных методов, где HF-метод Хартри-Фока, DFT – теория функционала плотности, ТВ – метод сильной связи

Условно можно разделить квантовомеханические методы на следующие группы.

- *Квантовое Монте-Карло* (англ. QuantumMonteCarlo или QMC). Наиболее точный, но и наиболее требовательный к вычис-

лительным ресурсам метод. С увеличением числа атомов N в расчетной ячейке вычислительные затраты растут почти экспоненциально, причем скорость роста зависит не только от N , но и от других параметров, например – от температуры системы. В результате методы квантового МК могут быть использованы только для расчетов небольших молекул и фактически относятся к разряду квантово-химических методов, а в материаловедческих задачах почти не применяются.

- *Метод Хартри-Фока* (англ. Hartree-Fock или HF). В рамках этого метода используется упрощенное описание системы электронов, в котором отброшена часть эффектов электронного взаимодействия, но достаточно аккуратно учитывается наиболее важное электростатическое взаимодействие и явным образом принимается во внимание действие принципа Паули, который запрещает нахождение в одной и той же точке двух электронов с идентичным набором квантовых чисел. Вычислительные затраты растут $\sim N^4$ или быстрее, в зависимости от того, как учитывается корреляция между электронами. Как видно на рис. 14.2, пределы применимости данного метода ограничиваются, в настоящее время, десятками атомов, что также практически исключает непосредственное применение данного метода к решению материаловедческих задач.

- *Метод теории функционала плотности* (англ. Density Functional Theory или DFT). Метод является наиболее распространенным на сегодняшний день первопринципным методом, используемым в материаловедческих задачах. Метод использует более грубые приближения для описания взаимодействия между электронами, чем метод Хартри-Фока, но зато не отбрасывает полностью ни один из аспектов этого взаимодействия. Характерной особенностью метода является выражение всех функциональных зависимостей для энергии электронов через единственный глобальный параметр – суммарную одноэлектронную плотность, что и отражено в названии метода. Данный метод дает наилучший компромисс между достигаемой точностью расчетов и размерами изучаемых систем. Вычислительные затраты растут с увеличением размера расчетной ячейки как $\sim N^3$; хотя для некоторых задач возможен и более слабый рост $\sim N$. В лучших мировых компьютерных центрах данный метод позволяет проводить расчеты на ячейках, содержащих до тысячи атомов. Поэтому в наши дни DFT является активно

используемым рабочим инструментом для исследований в физике дефектов в металлах и полупроводниках.

- *Метод сильной связи* (англ. Tight Binding или TB). Метод основан на тех же общих принципах, что и метод Хартри-Фока, но при этом часть членов в квантовомеханическом операторе энергии (операторе Гамильтона или просто гамильтониане) заменены приближенными или полностью опущены. Кроме того, точные волновые функции электронов заменяются некоторой совокупностью приближенных. Соответственно, существует довольно много вариаций метода, различающихся уровнем используемых упрощений. В самых простых моделях ТВ даже кулоновское отталкивание электронов принимается во внимание в опосредованном виде. Для того чтобы скомпенсировать ошибки, появляющиеся в результате отсутствия в гамильтониане некоторых членов, в другие части вводятся подгоночные коэффициенты, чтобы обеспечить максимально возможное согласие с экспериментальными данными или результатами расчетов методами DFT или Хартри-Фока. Вычислительные затраты метода растут, как и в методе DFT, $\sim N^3$, но в силу более простых уравнений позволяют рассчитывать системы содержащие по меньшей мере на порядок больше атомов, чем DFT. Однако и надежность оценок, получаемых с использованием этого метода, заметно ниже. Важной особенностью метода является возможность вычислить, в определенных приближениях, взаимодействие между атомами в аналитическом виде, что иногда используется для создания эмпирических потенциалов. В частности, эмпирические потенциалы класса Абеля-Терсоффа могут быть строго выведены как некоторое приближение метода сильной связи.

Рассмотрим, в общих чертах, какие именно приближения позволяют превратить квантовомеханическое описание поведения электронов в практически реализуемую задачу. Как известно из квантовой механики, система, состоящая из некоторого числа ионов и электронов, описывается некоторой комплексной функцией Ψ от координат всех имеющихся в системе частиц, называемой **волновой функцией**. Квадрат модуля волновой функции определяет вероятность нахождения частиц в определенных положениях. Волновая функция удовлетворяет, в простейшем случае, стационарному уравнению Шредингера:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (14.1)$$

где $\hat{H}$ – оператор Гамильтона и E полная энергия системы. Оператор Гамильтона можно представить в виде:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + V_{ne}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{nn}(\vec{R}), \quad (14.2)$$

где $\hat{T}_n$ и $\hat{T}_e$ – дифференциальные операторы кинетической энергии отдельно для систем ионов и электронов, $V_{ne}(\vec{r}, \vec{R})$ – потенциал взаимодействия ионов и электронов, а $V_{ee}(\vec{r})$ и $V_{nn}(\vec{R})$ – потенциалы, соответственно, электрон-электронного и ион-ионного взаимодействия. Хотя уравнение Шредингера записывается в относительно компактной форме, его точное решение в материаловедческих задачах не представляется возможным из-за слишком большого числа частиц, заключенных даже в относительно малых (нанометрических) объемах материала. Кроме того, поскольку электроны и ионы – заряженные частицы, взаимодействующие друг с другом посредством дальнегодействующего Кулоновского потенциала, движение каждого отдельно взятого электрона или иона зависит от движения всех остальных частиц. В результате, точный расчет системы такой ошеломляющей сложности лежит далеко за пределами возможностей самых мощных современных компьютеров. Поэтому квантовомеханические подходы используют ряд приближений, позволяющих сохранить основные свойства электронного и атомного взаимодействия.

Приближение Борна-Оппенгеймера. Одним из наиболее важных приближений в квантовомеханических вычислительных методах является приближение Борна-Оппенгеймера. Оно исходит из того, что ионы на несколько порядков величины тяжелее электронов и, при одной и той же температуре, движутся значительно медленнее. В результате, можно с хорошей точностью считать, что распределение электронов в материале адиабатически подстраивается к текущим положениям ионов. Если обозначить вектор положения отдельного иона как $\mathbf{R}_I$, а полную совокупность всех положений ионов как $\{\mathbf{R}_I\}$, то полную волновую функцию в приближении Борна-Оппенгеймера можно представить в виде прямого произведения волновых функций электронов, Ψ , и атомных ядер, χ ,

$$\Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) \approx \chi(\{\vec{R}_I\}) \cdot \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}), \quad (14.3)$$

где электронная волновая функция зависит не только от положений электронов $\{\vec{r}_i\}$, но и параметрически – от положений ионов. Подобное разбиение позволяет записать уравнения Шредингера отдельно для электронов и ионов, причем поведение ионной подсистемы, за исключением самых легких химических элементов, обычно достаточно рассматривать в квазиклассическом или просто классическом приближении. На практике приближение Борна-Оппенгеймера позволяет реализовать численную схему, полностью аналогичную эмпирическим методам: ионы движутся согласно собственным уравнениям движения, а взаимодействие между ними описывается путем решения квантовомеханического уравнения для электронов, в котором позиции ионов фиксированы.

Следует, однако, иметь в виду, что встречаются ситуации, когда корреляции между ионным и электронным движением существенны и приближение Борна-Оппенгеймера неприменимо. Реалистичным примером такой ситуации является движение через твердое тело ионов, ускоренных до энергий в сотни МэВ.

Одноэлектронное приближение. Хотя исключение ионов из игры с помощью приближения Борна-Оппенгеймера является важным шагом вперед, получающееся при этом уравнение для электронов по-прежнему остается многочастичным. Строго говоря, с этой точки зрения достигаемый выигрыш не особенно существен, поскольку электронов в материалах значительно больше чем ионов. Однако теперь уравнение записывается только для электронов и можно ввести принципиальное допущение о возможности описания каждого отдельного электрона с помощью его собственной *одноэлектронной* волновой функции (орбитали), независимой от других электронов в системе. Во всех углубленных курсах квантовой механики подчеркивается, что подобное допущение заранее ниоткуда не следует и его строгое обоснование действительно совершенно неочевидно, но великолепные практические результаты использования этого приближения в физике твердого тела являются серьезным аргументом пользу его оправданности. В результате использования одноэлектронного приближения, единое уравнение Шредингера для многочастичной волновой функции сводится к

системе уравнений для каждого отдельного электрона. А поскольку, согласно одному из основных постулатов квантовой механики электроны принципиально неразличимы, то при некоторых дополнительных упрощениях полученную систему уравнений можно свести к задаче об определении собственных значений и собственных функций для одного единственного одноэлектронного уравнения. Именно эта процедура и реализована в методе DFT, что и определяет его популярность, поскольку для решения задач на собственные значения разработаны эффективные методы численного решения.

Теория функционала электронной плотности. Исторически, предпосылками создания теории функционала электронной плотности является, предложенный в 1956 г. Слэтером, упрощенный вариант теории Хартри–Фока, в котором наиболее сложные для практических расчетов члены в одноэлектронных уравнениях заменяются приближенными, зависящими только от волновой функции рассматриваемого электрона и от интегрального описания влияния всех прочих электронов. При этом полученный приближенный интеграл оказался параметрически зависящим только от суммы одноэлектронных плотностей всех электронов. Этот результат натолкнул в начале 1960-х годов американского ученого Кона (W. Kohn) с соавторами на мысль о том, что знания суммы одноэлектронных плотностей (полной электронной плотности), в принципе, достаточно для того, чтобы однозначно описать все одночастичные волновые функции многоэлектронной системы (теорема Хоненберга-Кона). В результате, в 1964 году Хоненберг и Кон и в 1965 году Кон и Шэм предложили радикальное изменение предложенного Слэтером приближенного одноэлектронного уравнения, формально дополнив членом, параметрически учитывающим все эффекты, необходимые для адекватного описания электрон-электронного взаимодействия. Более того, они постулировали, что этот дополнительный член (так называемый обменно-корреляционный интеграл) может быть однозначно выражен в виде некоторого функционала полной электронной плотности. Полученные уравнения принято называть уравнениями Кона-Шема. Никаких строгих рекомендаций по выбору этого функционала плотности теория не дает, да и само по себе математическое понятие функционала не означает возможности представления искомого интеграла в виде аналитической

функции от полной электронной плотности. На практике, методом проб и ошибок, удалось подобрать такие приближенные выражения для обменно-корреляционного члена, которые достаточны для эффективного описания поведения расчетных систем на атомистическом уровне. Стоит упомянуть, что в процессе подбора широко и эффективно использовался описанный в разделе 14.2.2 метод использования предельных случаев для оценки поведения развиваемой математической модели.

Исторически первое приближение для обменно-корреляционной энергии, называемое приближением локальной плотности (англ. Local density approximation или LDA) было предложено в упоминавшихся работах Слетера и, в усовершенствованном виде, Кона с соавторами. Оно оказалось в вычислительном отношении достаточно удобным и на удивление точным. В этом приближении считается, что электрон в произвольной пространственной точке демонстрирует тот же самый отклик на коллективное воздействие со стороны окружающих электронов, как и в случае, когда плотность электронов по всему пространству постоянна и имеет ту же величину, что и в точке, где находится рассматриваемый электрон. Тогда плотность обменно-корреляционной энергии может быть оценена из известных результатов для электронной системы с постоянной плотностью (однородного электронного газа), а обменно-корреляционная энергия всего твердого тела является интегралом по вкладам от каждого элемента объема. Метод LDA точен для идеального металла в так называемом приближении «желе» (когда все положительные заряды ионов равномерно размазаны по объему материала, а электронная плотность постоянна) и становится менее точным для реальных систем с переменной электронной плотностью.

Блок-схема применения DFT алгоритма для расчета одноэлектронных орбиталей дана на рис. 14.3. После того, как все орбитали и собственные значения определены, их можно использовать для определения полной энергии и любых других наблюдаемых величин, используя квантовомеханические средние величины соответствующих операторов.

Псевдопотенциалы и расширенные плоские волны. Строго говоря, даже после всех предположений, полное численное решение

уравнений Кона-Шема, хотя принципиально и возможно, требует запредельных вычислительных ресурсов. Поэтому для численного нахождения одноэлектронных орбиталей вводят дополнительные упрощения. Обсудим некоторые наиболее важные из них.

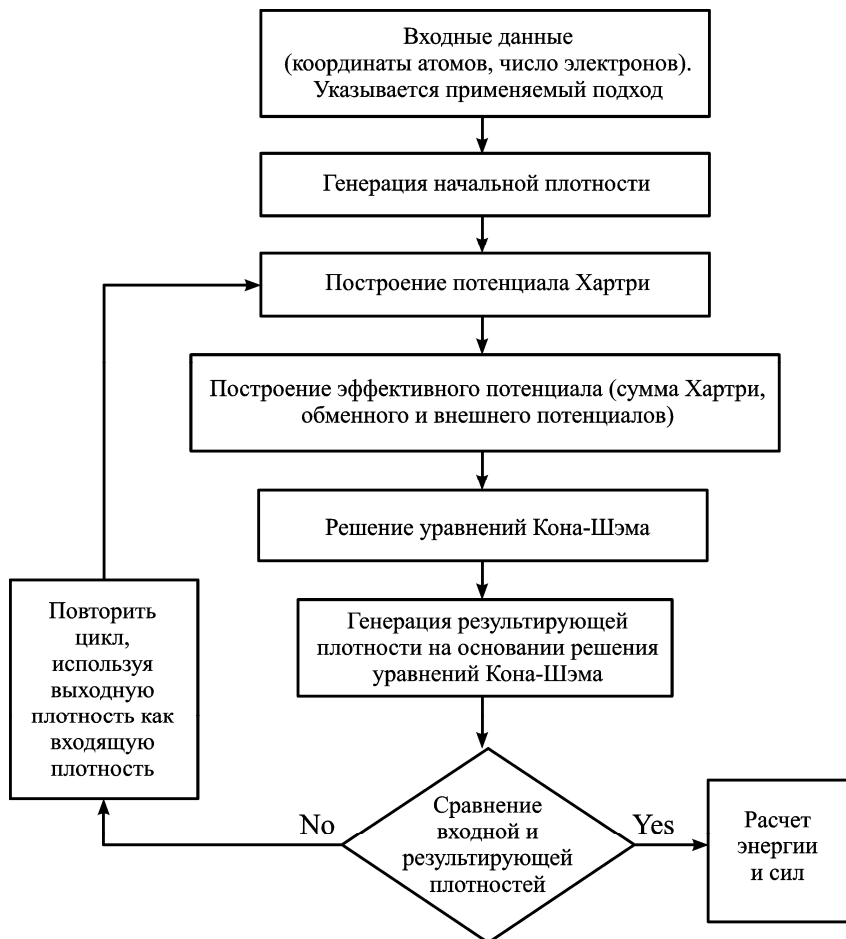


Рис. 14.3. Блок-схема алгоритма DFT для расчета одноэлектронных орбиталей

Для описания всех одноэлектронных орбиталей в системе содержащей N электронов необходимо определить как минимум N

собственных функций уравнения Кона-Шема, отвечающих первым N собственным значениям энергии (по возрастанию, начиная с наименьшего значения). Полное число электронов в системе однозначно задается числом и типом атомов рассматриваемой системы, однако, с практической точки зрения, интерес представляют далеко не все электроны. Как известно из курсов химии и атомной физики, для не слишком легких элементов большинство электронов в атоме довольно прочно связано с ионом, тогда как в формировании химической связи принимает участие сравнительно небольшое число наиболее слабо связанных с атомом (так называемых *валентных*) электронов. Поэтому часто представляется разумным решать уравнения Кона-Шема только для валентных электронов, а ион вместе с сильно связанными с ним электронами рассматривать как некоторое единое ядро (англ. *core*), в котором пространственное распределение электронов определяется в основном кулоновским взаимодействием электронов с ионом и между собой. Поскольку определяющим в области ядра является сильное кулоновское взаимодействие электронов с ионом, можно ожидать, что волновые функции электронов будут близки к электронным орбиталям в изолированном атоме. В курсе атомной физики показывается, что состояния электронов в атоме квантуются и соответствующие электронные орбитали для разных квантовых чисел достигают максимума на разных расстояниях от иона. В результате, полная электронная плотность в пределах ядра является быстро осциллирующей функцией расстояния от иона. Это создает серьезные проблемы для численного определения волновых функций валентных электронов.

Стандартным методом решения уравнения Кона-Шема, представляющего собой дифференциальное уравнение второго порядка, является разложение искомых функций в ряд по некоторому полному набору базисных функций, что позволяет свести дифференциальное уравнение для функции к системе алгебраических уравнений для коэффициентов разложения. Очевидно, что для описания системы из N электронов необходимо использовать как минимум N независимых базисных функций, хотя в реальности число базисных функций (и соответственно – коэффициентов разложения) значительно больше N и в пределе стремится к бесконечности. Поскольку решение бесконечной системы алгебраических уравнений в общем случае невозможно, в разложении ограничиваются

конечным числом членов разложения, что приводит к погрешности в определении одноэлектронных орбиталей. Чтобы повысить эффективность расчетов, желательно использовать такой набор базисных функций, который позволил бы ограничиться как можно меньшим их количеством, не снижая точности расчета ниже некоторой наперед заданной погрешности.

Как показано схематически на рис. 14.4, в областях вне атомных ядер изменение электрического потенциала, создаваемого экранированными ионами, сравнительно плавное и волновые функции валентных электронов в этой области достаточно хорошо описываются ограниченным набором базисных функций. Однако это не так в области ядер для распределения заряда, а значит и для волновой функции валентного электрона. При достаточно часто используемом разложении валентных орбиталей в ряд Фурье по плоским волнам это означает необходимость учета очень большого числа высокочастотных гармоник. Это сильно усложняет расчет энергии и сил взаимодействия между атомами, не приводя к улучшению его точности, поскольку химическая связь между атомами обеспечивается распределением электронов в области вне атомных ядер, где высокочастотные гармоники взаимно компенсируются.

Для того чтобы обойти проблему быстрых колебаний, на практике используется два основных приема.

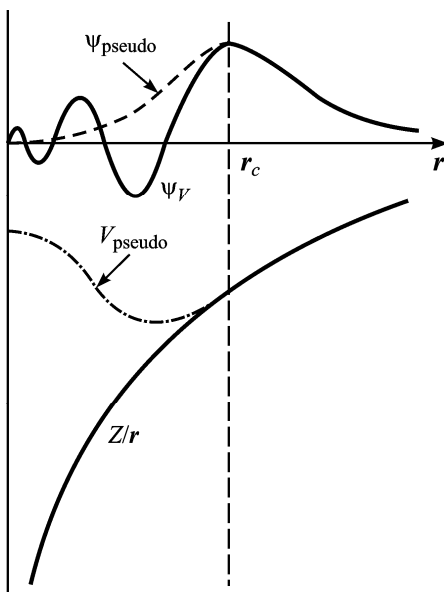


Рис. 14.4. Схематическое изображение электронного (сплошные линии) и псевдоэлектронного (пунктирные линии) потенциала и соответствующих волновых функций. Расстояние, начиная с которого потенциалы совпадают, обозначено через r_c

1. Метод *псевдопотенциала*. В этом подходе сильно осциллирующий самосогласованный электрический потенциал около ядер приближенно заменяется плавно меняющимся («мягким») псевдопотенциалом, после чего разложение волновых функций по плоским волнам во всем пространстве не представляет особых проблем. Детальная процедура построения псевдопотенциалов является довольно сложной и представляет собой самостоятельный раздел исследований, широко рассматриваемый в специальной литературе.

Помимо чисто расчетного выигрыша, использование псевдопотенциалов позволяет избежать ряда существенных технических проблем, возникающих при использовании для описания ядер полного кулоновского потенциала. Прежде всего, в практических расчетах интерес представляет, как правило, разница в энергиях между сравнительно близкими конфигурациями пространственного расположения атомов. Для атомов с большим числом электронов полная энергия оказывается чрезвычайно большой, что может приводить к существенной потере точности. Во-вторых, аппроксимация волновых функций ядра чрезвычайно сложна, а сравнительно небольшие ошибки могут приводить к существенным различиям в собственных значениях энергии для сильносвязанных электронов. Псевдо-волновая функция является намного более простой для аппроксимации и более гладкой функцией, чем полноэлектронная волновая функция. В-третьих, для более тяжелых атомов важны релятивистские эффекты, и для электронов вблизи ядра требуется использовать уравнение Дирака. Однако валентные электроны по-прежнему могут рассматриваться, как нерелятивистские и можно ввести спин-орбитальный потенциал, который описывает поляризованные валентные электроны.

2. Метод расширенных плоских волн (англ. Plane augmented wave или PAW). Этот подход отказывается от попытки решать уравнение Шредингера вблизи атома путем разложения в ряд Фурье, вместо чего непосредственно решает его в прямом пространстве для разных энергий валентных электронов. При этом область ядра считается сферой, внутри которой потенциал полагается сферически симметричным, а снаружи – постоянным (обычно равным нулю). В англоязычной литературе такое приближение называется «muffin-tin» (по названию формы для выпекания бисквитов, на которую похож получающийся потенциал). После этого можно

искать решения для волновых функций валентных электронов с помощью разложения по плоским волнам только в областях вне атомных ядер, дополнительно требуя, чтобы на границах атомных ядер эти решения непрерывно переходили во «внутренние» функции для той же энергии (непрерывности производных, как правило, не требуется).

Поверхность потенциальной энергии и расчет сил, действующих на ионы. Часто наиболее практически важными величинами, определяемыми в численных экспериментах на атомарном уровне, являются полная энергия исследуемой системы и силы, действующие на ионы. Как мы помним, моментальные положения ионов являются параметрами уравнения Шредингера для электронов, так что энергия электронной подсистемы E_e является функцией координат ионов. Соответственно и полная энергия изучаемой системы в приближении Борна-Оппенгеймера, E^{BO} , напрямую зависит от конкретного расположения ионов:

$$E^{BO} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} + E_e(\{\vec{R}_I\}), \quad (14.4)$$

где сумма, описывающая кулоновское взаимодействие ионов, берется по всем возможным парам ионов, Z_I – заряд иона I , и R_{IJ} – расстояние между ионами I и J .

Удобно рассматривать потенциальную энергию Борна-Оппенгеймера как многомерную поверхность в пространстве положений ионов. По определению, локальные минимумы на потенциальной поверхности соответствуют метастабильным конфигурациям, абсолютный минимум – самой устойчивой (стабильной) конфигурации. Весьма часто главной целью атомистического моделирования является именно оптимизация геометрии системы, то есть нахождение таких положений ионов, при которых реализуется локальный или глобальный минимум энергии. Процедуру, используемую для поиска минимума, называют алгоритмом оптимизации. Примеры существующих алгоритмов минимизации энергии будут рассмотрены ниже в разделе 14.3.3.

При исследовании динамического поведения ионов, а также в ряде наиболее эффективных алгоритмов минимизации энергии необходимо иметь информацию о силах, действующих на ионы. По

общему правилу, силу $\vec{F}_I$, действующую на ион I , представляет собой взятый с обратным знаком градиент полной энергии системы относительно положения этого иона:

$$\vec{F}_I = -\frac{dE}{d\vec{R}_I}. \quad (14.5)$$

Когда энергия задана как аналитическая функция ионных координат, ее вычисление не представляет особого труда. Однако при квантовомеханическом расчете определяется только полная энергия системы. Строго говоря, и вычисляя только энергию, возможно, численно оценить силы на отдельные ионы, если придавать каждому иону малые смещения в разных направлениях. Однако для системы, состоящей из N ионов, это требует $6N$ независимых расчетов энергии, что практически нереально с точки зрения вычислительных ресурсов. К счастью, в действительности силу, действующую на любой ион, можно вычислить непосредственно как квантовомеханическое среднее от оператора, представляющего собой частную производную от оператора Гамильтона по координатам этого иона, $\partial H / \partial \vec{R}_I$. Для вычисления такого среднего достаточно знания тех же одноэлектронных волновых функций, которые используются для расчета полной энергии системы. Строгое математическое доказательство этого замечательного результата носит название теоремы Хеллмана–Фейнмана.

Теорема Хеллмана–Фейнмана сильно упрощает расчеты с практической точки зрения. Действительно, в этом случае весьма затратная в вычислительном отношении задача нахождения собственных значений и собственных функций электронного квантовомеханического уравнения решается для заданного расположения ионов только единожды, а затем силы вычисляются, используя матрицу производных гамильтониана, вычисленную аналитически и сохраненную в памяти компьютера. Следует, однако, иметь в виду, что силы, вычисленные с помощью теоремы Хеллмана–Фейнмана, очень чувствительны к ошибкам в волновых функциях, поскольку погрешность вычисления сил того же порядка, что и погрешность волновых функций. Достаточно точно силы могут быть вычислены только, когда волновая функция очень близка к точному собственному состоянию. Погрешность вычисления энергии –

второго порядка относительно ошибок в волновых функциях, так что значительно легче точно вычислить полную энергию, чем точно вычислить силы на ионы.

14.3.3. Методы молекулярной статистики

Во многих исследованиях главной задачей является нахождение состояния системы с минимальной энергией (или *основного состояния*). Такая задача, например, возникает, при исследовании структуры точечных дефектов или дислокаций или структуры границ зерен. В рамках материаловедческих приложений методы компьютерного моделирования на атомарном уровне, реализующие нахождение конфигурации атомной системы с минимальной потенциальной энергией, часто называются молекулярной статикой. По сути, эти методы представляют собой математические методы минимизации для конкретного случая, когда минимизируемой функцией является полная потенциальная энергия системы. Саму же энергию удобно рассматривать как многомерную поверхность, заданную на пространстве всех атомных координат (саму область изменения всех атомных координат принято называть *фазовым пространством*). Получаемое в результате минимизации энергии расположение атомов физически представляет собой равновесную структуру, которую атомная система приняла бы при температуре абсолютного нуля.

Математическая задача минимизация функции многих переменных может быть сформулирована чисто формальным образом.

Задана функция U , которая однозначно зависит от некоторого числа N независимых переменных $x_1, x_2, \dots, x_N$. Конкретно для атомных систем N равно утроенному числу атомов в системе.

Найти те значения переменных, которые обеспечивают минимальное значение U . Последнее эквивалентно требованию, чтобы в точке минимума все первые производные функции обращались в ноль,

$$g_i \equiv \frac{\partial U}{\partial x_i} = 0, \quad (14.6)$$

а все собственные значения матрицы вторых производных (или матрицы Гессе),

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j}, \quad (14.7)$$

были положительны.

Строго говоря, в приложениях задача минимизации часто рассматривается в смягченном варианте и требуется найти значения переменных, обеспечивающих локальный минимум потенциальной энергии, наиболее близкий к некоторой точке фазового пространства $(x_1^*, x_2^*, \dots, x_N^*)$, которая используется в качестве первоначального предположения о положении минимума. Хотя, используя различные начальные предположения, можно, в принципе, просканировать всю поверхность потенциальной энергии, найти все минимумы и выбрать среди них самый глубокий, на практике такая тактика используется достаточно редко, и решение ограничивается рассмотрением одного или нескольких минимумов для исходных конфигураций, выбираемых из физических соображений (например, из анализа симметрии кристалла).

Для многомерной функции нахождение минимума проводится с помощью численных алгоритмов, которые последовательно изменяют координаты атомов таким образом, чтобы каждая последующая создаваемая атомная конфигурация обладала меньшей энергией, чем предыдущая. Итерационная процедура проводится до тех пор, пока не будет достигнуто минимально возможное значение функции. Алгоритмы минимизации энергии системы принято разделять на те, которые используют производные энергии по координатам и те, которые этого не делают. В свою очередь, методы использующие производные по энергии могут использовать только первые производные, или комбинацию первых и вторых производных. Таким образом, можно выделить три основных группы методов нахождения минимума функции многих переменных.

- Первая группа методов включает в себя так называемые **Методы Поиска**. Эти методы используют только значения самой функции. Они, как правило, медленные и неэффективные, но очень просты в реализации, поскольку не предполагают использования громоздких формул для производных. Несмотря на свою неэффективность, алгоритмы поиска непогрешимы и всегда приводят к нахождению минимума. По этой причине, в случае комбинирования методов, они часто используются в качестве первого шага, ко-

гда исходная точка процедуры оптимизации далека от минимума. Еще одним недостатком методов минимизации данного типа является то, что для случая большого числа переменных, процедура минимизации сходится очень медленно.

- **Градиентные методы.** В этом семействе методов предполагается, что для любой точки фазового пространства возможно определение, как самой функции, так и ее производных. В настоящее время методы данного типа являются наиболее популярными методами молекулярной статистики. Основной идеей градиентных методов является последовательное согласованное изменение координат атомов вдоль фиксированных направлений в фазовом пространстве, которое приближает систему все ближе и ближе к точке минимума. Отправной точкой для каждого шага итерации является атомная конфигурация, сформированная на предыдущем шаге. Отличаются методы данного класса, как правило, способом выбора нового направления движения системы в фазовом пространстве после того, как движение вдоль предшествующего направления привело в локальный энергетический минимум. Наиболее известными представителями этого семейства являются метод наискорейшего спуска и метод сопряженных градиентов. Градиентные методы демонстрируют скорость сходимости, существенно превышающую скорость сходимости методов поиска, и требуют объема памяти компьютера, пропорционального числу частиц N , так как для работы алгоритма требуется только $3N$ первых производных.

- Третья группа методов получила название **методов Ньютона**. Это наиболее быстро сходящиеся численные алгоритмы, но для их использования необходимо знание самой функции, ее первых и вторых производных. Платой за скорость является объем памяти, необходимый для хранения матрицы Гессе. Он пропорционален N^2 , что может быть непосильным для моделирования больших кристаллов. Поэтому была разработана группа алгоритмов – производных метода Ньютона, которые называются квази-ньютоновские методы. Основной идеей этих алгоритмов является использование не фактической матрицы Гессе, но ее приближенных значений. Типичными представителями этой группы являются алгоритмы Давидона–Флетчера–Пауэлла (DFP) или, например, Бroyдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно (BFGS).

Использование производных при нахождении минимумов функций – чрезвычайно полезно, поскольку они предоставляют информацию о форме энергетической поверхности. При правильном использовании, это позволяет значительно повысить эффективность нахождения минимума энергии. Причем, чем выше порядок производных, используемых в алгоритме, тем точнее его предсказания.

Знание направления и величины градиента энергии в любой точке позволяет выбрать такое направление изменения независимых переменных, которое заведомо приводит к понижению энергии, а, постоянно делая понижающие энергию итерационные шаги, в конечном итоге, всегда придешь в какой-нибудь минимум. Единственная проблема состоит в том, чтобы достичь минимума за как можно меньшее количество шагов. Действительно, даже если вычисление производной занимает то же время, что и вычисление самой функции, количество производных равно N и проигрыш от неэффективного алгоритма минимизации в больших системах может с лихвой перекрыть выигрыш, даваемый знанием производных.

Вторые производные потенциальной энергии дают информацию о локальной кривизне энергетической поверхности. Эта информация приобретает решающее значение, когда частица подходит достаточно близко к тем особенностям потенциальной поверхности, где все или часть компонент градиента обращается в ноль. Особенности первого рода можно характеризовать как стационарные точки (минимумы, максимумы, седловые точки), а второго – как точки на специальных линиях (таких как вершины гребней и дно долин энергетической поверхности). В случае наиболее эффективных методов минимизации энергии и почти во всех методах поиска седловой точки особое значение имеет исследование дна долин, так как в реальных физических задачах, траектории, приводящие к переходам между локальными минимумами энергии, обычно следуют дну долины, соединяющей эти минимумы на потенциальной поверхности. В случае, когда та или иная стационарная точка достигнута, знак собственных значений матрицы Гессе позволяет определить тип точки – максимум (когда все собственные значения отрицательны), минимум (все собственные значения положительны) или седловая точка (некоторые собственные значения отрицательны, а некоторые – положительны; последнее предполагает, что

потенциальная энергия зависит не менее, чем от двух переменных, а число отрицательных собственных значений называется порядком седловой точки).

Таким образом, алгоритмы, использующие информацию о локальной кривизне энергетической поверхности, определяемой вторыми производными, открывают качественно новые возможности по сравнению с методами, использующими только первые производные. Например, методы первого порядка не в состоянии строго следовать дну энергетической долины, если не применяются дополнительные процедуры возвращения системы в энергетическую долину после шагов в направлении вдоль или против градиента. Знание же матрицы Гессе позволяет достаточно точно следовать дну энергетической долины, пока система приближается к стационарной точке. Вблизи особых точек, где градиенты крайне малы, знание вторых производных особенно сильно повышает эффективность процедуры минимизации. В то время как градиентные алгоритмы могут длительное время кружить вокруг точки минимума, алгоритмы Ньютоновского типа определяют ее положение за считанное количество шагов.

Выбор наиболее подходящего алгоритма (или комбинации алгоритмов) для конкретной задачи определяется обычно совокупностью многих факторов. Лучшим алгоритмом минимизации для конкретной задачи будет тот, который дает ответ как можно быстрее на доступных компьютерных мощностях. Ни один из известных методов минимизации не доказал свое однозначное превосходство над остальными методами для применения к задачам атомистического моделирования. Поэтому многие коммерческие пакеты программного обеспечения предлагают целый набор методов. Например, методы, применяемые в случае описания межатомных взаимодействий с использованием эмпирических потенциалов и квантовомеханических расчетов, могут заметно различаться. Эти подходы требуют настолько разных вычислительных усилий для расчета энергии и ее производных в отдельных конфигурациях, что многошаговый алгоритм, вполне подходящий для классических атомных систем, может быть крайне неэффективен при использовании в рамках квантовомеханических вычислений. С другой стороны, квантовая механика, как правило, применяется для систем с небольшим количеством атомов (до сотен атомов), в то время как

классические системы включают в себя многие тысячи и даже миллионы атомов. Некоторые операции, которые присущи процедурам минимизации (например, обращение матрицы), будучи тривиальными, для небольших систем, становятся трудновыполнимыми для систем, содержащих миллионы атомов.

В заключение, рассмотрим несколько конкретных примеров алгоритмов минимизации, наиболее часто используемых в атомистическом моделировании.

Минимизация методом наискорейшего спуска. Метод основан на аналогии с механикой, где движение системы материальных точек происходит в каждый момент времени в направлении действия приложенных к каждой точке силы. В методе наискорейшего спуска непрерывное движение разбивается на последовательность дискретных шагов, причем на каждом шаге атомы смещаются вдоль одного и того же направления в фазовом пространстве, совпадающего с направлением обобщенной «силы», действующих на атомы в начальной точке шага (направление наискорейшего спуска). В $3N$ мерном пространстве координат атомов, $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_{3N})$, обобщенная сила определяется как взятый с обратным знаком градиент потенциальной энергии:

$$F_i(\mathbf{x}) = -\frac{\partial U(\mathbf{x})}{\partial x_i} \quad (i = 1, \dots, 3N). \quad (14.8)$$

Итерационный шаг, для некоторой конфигурации системы $\mathbf{x}^n$ (где индекс n обозначает номер шага процедуры минимизации), начинается с расчета градиента энергии в этой точке, $\mathbf{g}^n$. После чего атомы смещаются вдоль направления $\mathbf{x} = \mathbf{x}^n - b^n \mathbf{g}^n$ в $3N$ -мерном фазовом пространстве, где b^n – варьируемый параметр, который последовательно увеличивается до тех пор, пока не будет достигнута точка, где потенциальная энергия (как функция единственного свободного параметра b^n) достигает минимума. Значение $b_{\min}^n$, соответствующее локальному минимуму энергии, может быть найдено по любой стандартной методике определения минимума одномерной функции и обычно не требует повторной оценки градиента энергии, ограничиваясь использованием алгоритмов поиска. Полу-

ченная новая конфигурации системы, $\mathbf{x}^{n+1} = \mathbf{x}^n - b_{\min}^n \mathbf{g}^n$, используется в качестве начальной позиции для следующего шага итерации.

Метод наискорейшего спуска всегда приводит к минимуму энергии. Он прост в алгоритмической реализации и требует хранения только данных о градиенте. Тем не менее, эта схема минимизации далеко не всегда оптимальна. Для понимания причин этого воспользуемся простой житейской аналогией. Если спускаться по пересеченной местности, то направление наибольшего спуска приводит обычно на дно ближайшего оврага, вдоль которого и происходит дальнейший спуск. Аналогичная ситуация наблюдается и при минимизации функций: уже первые несколько шагов (или даже просто первый шаг) приводят в долину на потенциальной поверхности, а дальнейшие шаги совершаются более-менее в общем направлении дна долины. При этом на каждом шаге при движении по прямой дно долины пересекается. Иными словами, спуск вдоль дна долины происходит по зигзагообразной траектории, осциллирующей вблизи дна долины. При достижении локального минимума энергии происходит поворот строго перпендикулярно предыдущему направлению. Это следует из того, что в методе наискорейшего спуска направление движения на шаге $n + 1$, $\mathbf{h}^{n+1}$, совпадает с направлением градиента энергии $\mathbf{g}^{n+1}$ в точке $b_{\min}^n$, а в этой точке проекция $\mathbf{g}^{n+1}$ на направление минимизации равна нулю, так что

$$\mathbf{h}^n \cdot \mathbf{h}^{n+1} = 0 \quad (14.9)$$

Когда долина узкая и извилистая, требование чтобы каждый следующий шаг был совершен в перпендикулярном направлении к предыдущему, приводит к тому, что система движется небольшими шагами с одной стороны долины на другую сторону. В результате сходимость к точке минимума подразумевает большое количество итераций и, соответственно, вычислений градиентов функции, что в свою очередь может требовать больших временных затрат. По этой причине, алгоритм наискорейшего спуска для минимизации энергии используется, по большей части, для случаев быстрой релаксации достаточно простых начальных конфигураций или в качестве резервного алгоритма, если более сложные методы по каким либо причинам не в состоянии понизить значение энергии.

Минимизация методом сопряженных градиентов. В методе сопряженных градиентов, как и в методе наискорейшего спуска, первый шаг процедуры минимизации используется для выхода к ближайшей долине на поверхности потенциальной энергии и делается в направлении противоположном к направлению градиента в выбранной пользователем исходной точке, $\mathbf{h}^0 = -\mathbf{g}^0$. Однако в дальнейшем, метод сопряженных градиентов выполняет спуск по долине, используя информацию о характере изменения потенциальной энергии на предшествующих шагах, что позволяет делать выбор направления следующего шага более гибко и следовать более-менее по дну долины, а не перпендикулярно к предыдущему шагу.

В данном методе каждый следующий шаг минимизации может быть независимым от предыдущего. Выбор направления шага n может быть однозначно определен, если:

1. $\mathbf{h}^n$ будет выражено, согласно алгоритму Флетчера–Ривса, в виде простого рекуррентного соотношения,

$$\mathbf{h}^n = \mathbf{g}^n + \gamma^{n-1} \mathbf{h}^{n-1}, \quad (14.10)$$

где γ^n – скалярный фактор, и

2. будет предположено, что векторы градиента в начале и в конце каждого шага – ортогональны,

$$\mathbf{g}^n \cdot \mathbf{g}^{n-1} = 0. \quad (14.11)$$

Заметим, что, хотя рассмотренный метод минимизации называется методом «сопряженных градиентов», минимизация идет вдоль сопряженных последовательных направлений смещения системы в фазовом пространстве, а не градиентов.

Условия ортогональности и сопряженности позволяют выразить скалярные константы и γ^n как:

$$\gamma^n = \frac{\mathbf{g}^{n+1} \cdot \mathbf{g}^{n+1}}{\mathbf{g}^n \cdot \mathbf{g}^n}. \quad (14.12)$$

Наиболее примечательной особенностью выбора сопряженных направлений является то, что нет необходимости в знании матрицы Гессе, чтобы определить множество направлений, $\mathbf{h}^n$, несмотря на то, что введение сопряженных направлений явно требует этого и, следовательно, подход сопряженных градиентов является, по сути, методом вторых производных, а не первой производной. Однако,

вместо расчета новых градиентов после каждого шага линейных минимизации, их можно найти путем прямого дифференцирования потенциальной энергии в конечной точке шага, а затем использовать соотношение (4.12) для вычисления скалярного множителя, входящего в (4.10). Соответственно, этот метод может быть применен к функции любого вида, не обязательно строго квадратичной. Естественно, что число итераций в этом случае будет превышать $3N$, который необходим для достижения минимума чисто квадратичной функции $3N$ переменных.

В дальнейшем для улучшения сходимости схемы сопряженных градиентов, Полак и Рибьер предложили выбирать скалярные константы γ^n в виде:

$$\gamma^n = \frac{(\mathbf{g}^{n+1} - \mathbf{g}^n) \cdot \mathbf{g}^{n+1}}{\mathbf{g}^n \cdot \mathbf{g}^n}. \quad (4.13)$$

Вблизи от точки минимума разницы между двумя определениями γ^n практически нет, но вдали от нее метод Полака-Рибьера работает, как правило, лучше, чем оригинальный алгоритм Флетчера-Ривса. Когда потенциальная поверхность в непосредственной близости от точки минимума описывается чисто квадратичной функцией, эти константы совпадают с константами вида (4.12), так как все градиенты будут ортогональны. Однако на самом деле функция энергии только примерно квадратична и поэтому метод Полака-Рибьера работает лучше, чем оригинальный алгоритм Флетчера-Ривса. Метод сопряженных градиентов является одним из самых популярных методов минимизации функционала энергии Кона-Шэма в квантовомеханических расчетах, так как обеспечивают сравнительно быструю сходимость и использование только первых производных энергии системы.

Метод Ньютона–Рафсона. Метод является, пожалуй, наиболее простым примером методов второго порядка, использующих как первые, так и вторые производные для нахождения минимума на энергетической поверхности. Строго говоря, алгоритм Ньютона–Рафсона обычно применяется для того, чтобы найти точки, где функция обращается в нуль и в этом случае алгоритм может быть также отнесен к градиентным методам. Его применение для поиска минимума на поверхности потенциальной энергии эквивалентно

поиску нулевых значений градиентов энергии, которые должны исчезать в любой стационарной точке.

Идею метода можно проиллюстрировать, если рассмотреть одномерную функцию потенциальной энергии $U(x)$, которая известна в некоторой точке x^n вместе со своими первыми и вторыми производными. Для малого отклонения расстояния δx от x^n потенциальная энергия и ее градиент могут быть представлены в виде ряда Тейлора:

$$U(x^n + \delta x) = U(x^n) + g(x^n)\delta x + \frac{1}{2}H(x^n)\delta x^2 + \underline{O}(\delta x^3), \quad (14.14)$$

$$g(x + \delta x) = g(x) + H(x)\delta x + \underline{O}(\delta x^2), \quad (14.15)$$

где $H(x) = d^2U/dx^2$. Когда точка x^n близка к точке x^0 , в которой g обращается в нуль, нелинейными членами разложения можно пренебречь, и расстояние $\delta x = x^0 - x^n$ может быть напрямую определено из условия $g(x^n + \delta x) = 0$, что приводит к выражению:

$$\delta x = -\frac{g(x^n)}{H(x^n)}. \quad (14.16)$$

Если, однако, точность нахождения нуля функции с помощью линейной аппроксимации градиента энергии недостаточна, мы можем пересчитать первую и вторую производные энергии в точке $x^{n+1} = x^n + \delta x$ и сделать еще один шаг вдоль касательной к функции g . Учитывая, что n -номер шага в итерационной процедуре, получаем следующую рекуррентную формулу для нахождения минимума энергии:

$$x^{n+1} = x^n - \frac{g(x^n)}{H(x^n)}. \quad (14.17)$$

Те же рассуждения могут быть легко обобщены для многомерного случая, для которого выражение (14.17) принимает вид:

$$x^n = x^n - g^n \cdot (H^n)^{-1}, \quad (14.18)$$

где g и H^{-1} – многомерный градиент и обратная матрица Гессе, соответственно.

Длина шага в методе Ньютона–Рафсона уменьшается с каждой итерацией:

$$\delta x^{n+1} = -(\delta x^n)^2 \frac{H(x^n)}{2g(x^n)}. \quad (14.19)$$

Алгоритм Ньютона–Рафсона сходится квадратично, увеличивая количество значащих цифр в x^0 примерно в два раза после каждого шага. Эта особенность делает этот метод хорошо применимым для нахождения минимума функции потенциальной энергии в случае, если ее первые и вторые производные могут быть легко определены.

Однако этот метод имеет ряд недостатков, которые можно разделить на две группы. Первый из них связан с особенностями самого метода. Действительно, данный метод хорошо работает только при условии, что матрица Гессе положительно определена во всех точках итерационной процедуры, в противном случае процедура минимизации может быть неустойчивой. Это означает, что удачное начальное приближение минимума является важным условием для сходимости итерационной процедуры. Поэтому, на практике, обычно сначала применяется более грубый метод нахождения минимума, после чего иницируется алгоритм минимизации Ньютона–Рафсона для уточнения положения минимума функции. Вторым недостатком метода является необходимость расчета, обращения и сохранения матрицы Гессе на каждом шаге, которые могут быть очень затратными по времени и объему используемой компьютерной памяти.

Существует набор вариаций метода Ньютона–Рафсона, целью разработки которых являлась попытка обойти необходимость расчета полной матрицы вторых производных. Например, семейство методов, называемых квази-ньютоновскими методами, требует расчета только первых производных и пошагового построения обратной матрицы Гессе в процессе процедуры минимизации. Приставка «квази» добавляется потому, что в расчетах используется не реальная матрица Гессе, а ее приближение для данного текущего шага.

Один из простых способов, которые позволяют ускорить процедуру минимизации методом Ньютона–Рафсона, заключается в использовании одной и той же матрицы Гессе для нескольких последовательных шагов алгоритма, пересчитывая на каждой итерации только градиенты. Одним из наиболее широко используемых алго-

ритмов является блочно-диагональный метод Ньютона–Рафсона, в котором на каждой итерации смещается только один атом. Это позволяет оставить только те члены, которые включают в себя координаты перемещаемого атома, и задача сводится к тривиальному обращению матрицы 3×3 . Тем не менее, блочно-диагональный подход может быть не эффективным, если движения некоторых атомов системы строго коррелированы.

Выбор алгоритма минимизации определяется рядом факторов, в том числе объемами памяти и диска для хранения данных и наличием вычислительных мощностей. С этой точки зрения метод Ньютона–Рафсона, а может быть затратен для расчета систем с большим числом атомов. Обобщая, можно сказать, что любые методы, которые требуют расчета и хранения матрицы Гессе могут иметь проблемы с объемом требуемой памяти, когда применяются к системам, содержащим тысячи атомов. Поэтому для расчетов систем большого размера с использованием методов молекулярной статики, наиболее широко используются алгоритмы наискорейшего спуска и сопряженных градиентов.

С другой стороны, квантово-механические расчеты ограничены рассмотрением систем с относительно небольшим числом атомов, и поэтому хранение матрицы Гессе не является проблемой. Вычисление энергии часто является наиболее трудоемкой частью расчета и желательно, чтобы выбранный метод минимизации требовал как можно меньшее число итерационных шагов для достижения минимума функции. В случае использования квантовомеханических подходов доступны аналитические методы вычисления первых производных. Однако задать вторые производные в аналитическом виде удается не часто, и их вычисление может быть затратной задачей. Поэтому для квантовомеханических расчетов особенно популярны квази-ньютоновские методы.

14.3.4. Методы молекулярной динамики

Молекулярная динамика (МД) — это метод компьютерного моделирования, позволяющий проследить эволюцию системы взаимодействующих атомов во времени с помощью интегрирования уравнений движения. Область применимости молекулярной динамики определяется доступными компьютерными мощностями и

сложностью законов, используемых для описания межатомного взаимодействия. Характерные длительности процессов, моделируемых с помощью МД, лежат в диапазоне от нескольких пикосекунд до десятков наносекунд. С макроскопической точки зрения даже наиболее длительные достижимые для МД времена крайне малы. Поэтому наиболее успешно МД применяется для описания быстропротекающих процессов.

В материаловедческих приложениях, МД применяется для изучения динамики кристаллической решетки материалов, моделирования различных дефектов кристаллической структуры: от точечных (вакансии, дефекты внедрения) до линейных (дислокации) и плоских (межфазные границы, доменные границы и т.д.), исследования кинетики перемещения дефектов и примесных атомов по объему материала и кинетики взаимодействия дефектов между собой. Несомненным достоинством метода МД является возможность моделирования атомных ансамблей, как в условиях термического равновесия, так и при не термодинамических быстропротекающих процессах (например, при образовании каскадов атомных столкновений при облучении или ионной имплантации).

Метод молекулярной динамики по сравнению с другими методами компьютерного моделирования обладает несколькими полезными особенностями. Во-первых, он позволяет решать задачи структурно-энергетических трансформаций, как в кристаллических, так и в некристаллических материалах. Во-вторых, он дает возможность соизмерять динамику исследуемых процессов с реальным временем. Главным недостатком метода являются большие затраты машинного времени, требуемые для выполнения расчетов.

Основы метода молекулярной динамики. В методе молекулярной динамики поведение заданной совокупности атомов описывается в рамках классической механики системой простых дифференциальных уравнений движения в форме Ньютона, численное решение которых осуществляется на компьютере. Рассмотрим классическую систему, которая, в общем случае, может содержать от нескольких десятков до сотен тысяч частиц с заданным потенциалом взаимодействия между ними. Второй закон Ньютона для произвольного атома i моделируемого кристаллита, состоящего из N атомов, записывается как:

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}, \quad (14.20)$$

Можно видеть, что пространственное положение $\vec{R}_i$ любого из атомов может быть определено в любой момент времени, если известна масса атома m_i ; и силы $\vec{F}_i$, действующие на атом в результате его взаимодействия с окружающими атомами. Для однозначности решения системы дифференциальных уравнений второго порядка необходимо задать исходные координаты атомов кристаллита и их скорости.

Формально, молекулярная динамика относится к классу детерминистических методов: при однозначно определенных (заданных) начальных координатах и скоростях атомов, последующая временная эволюция атомной системы, в принципе, полностью определена. Вычисляется траектория в $6N$ -мерном фазовом пространстве ($3N$ позиций и $3N$ импульсов). Однако, траектория сама по себе, как правило, не представляет для исследователей особого интереса. Чаще, молекулярная динамика используется в качестве метода статистической механики, что оправдано для *эргодических систем*. Для таких систем усреднение некоторой физической величины по времени совпадает с ее усредненным значением по множеству конфигураций, распределенных согласно некоторой статистической функции распределения, или *статистическому ансамблю*. Траектория, получаемая при помощи метода молекулярной динамики, предоставляет информацию о таком наборе конфигураций. Таким образом, определение физических величин с помощью моделирования методом МД сводится к вычислению среднеарифметического значения набора различных мгновенных значений, приобретаемых данной величиной за время моделирования.

Метод МД может быть использован, в частности, для изучения термодинамических свойств материалов, с использованием подходов статистической физики, как связующего звена между описанием поведения системы на микроскопическом уровне и термодинамики. В пределе больших времен моделирования, можно ожидать, что фазовое пространство будет полностью просканировано и что процесс статистического усреднения даст на выходе описание термодинамических свойств системы. На практике, длительность од-

ного запуска моделирования всегда имеет некую конечную величину поэтому, прежде всего, необходимо оценить, когда выборка значений достигает стационарного состояния.

Молекулярная динамика очень мощная методика, но есть ограничения, которые следует учитывать при интерпретации полученных результатов. Прежде всего, МД, как никакая другая методика, чувствительна к выбору способа описания межатомных взаимодействий (межатомного потенциала взаимодействия). В молекулярной динамике, атомы движутся под действием мгновенной силы, результата взаимодействия атомов друг с другом. Как уже говорилось ранее, эти силы, как правило, получают как градиенты функции потенциальной энергии, которая зависит от положения атомов. По мере перемещения атомов, их относительные смещения и, соответственно, силы изменяются. Реалистичное моделирование – это моделирование, которое способно имитировать поведение реальной системы, в которой силы межатомного взаимодействия похожи на те, с которыми реальные атомы (или, точнее, ионы) будут взаимодействовать, когда элементы системы расположены в той же конфигурации. Поэтому степень реалистичности моделирования системы зависит от способности выбранного потенциала межатомного взаимодействия воспроизвести поведение материала в условиях, при которых моделирование выполняется. По этой причине многие работы в области компьютерного моделирования посвящены разработке соответствующих потенциалов. В большинстве случаев используемые потенциалы относятся к разряду «классических», поскольку расчет межатомных сил взаимодействия из «первых принципов» в рамках МД требуют существенно более серьезных вычислительных мощностей. В этом случае типичное МД моделирование может быть выполнено для систем, содержащих тысячи и, может быть, миллионы атомов, и временного интервала от нескольких пикосекунд до сотен наносекунд.

Моделирование может считаться надежным с точки зрения временного интервала, когда «внутреннее» время моделирования (то есть – значение временного параметра t в конце моделирования) значительно превышает время релаксации изучаемых величин. Например, в случае моделирования диффузионных процессов, отдельные диффузионные скачки атомов являются редкими событиями, и t моделирования наносекундного диапазона позволяет, как

правило, наблюдать всего несколько таких скачков. С другой стороны, для того, чтобы следовать атомной траектории и при этом удерживать температуру кристалла близкой к среднему значению, продолжительность шага «внутреннего» времени, как правило, выбирается равной нескольким фемтосекундам (10^{-15} с). Поэтому типичное МД моделирование требует 10^6 – 10^7 итераций, что предполагает использования большого количества процессорного времени при моделировании достаточно больших кристаллов. В результате, определение коэффициентов диффузии (а также энергии миграции, определенные из температурных зависимостей коэффициентов диффузии) методом молекулярной динамики требует дополнительных приемов, которые бы позволили построить достаточно длинные траектории.

Ограничение на размер моделируемой системы также может представлять собой проблему. В этом случае необходимо сравнить размер МД ячейки с длиной затухания пространственных корреляционных функций, представляющих интерес. При длине корреляций сравнимой с размером расчетной ячейки, результаты не надежны. Эту проблему можно частично решить с помощью метода, известного как *масштабирование конечного размера*. Его идея состоит в расчете некоторой физической величины A , используя несколько различных размеров расчетной ячейки L , а затем экстраполяции полученных результатов на большие размеры ячейки с использованием экстраполяционного соотношения:

$$A(L) = A_0 + \frac{A_1}{L^n}, \quad (14.21)$$

где A_0 , A_1 , и n используются как экстраполяционные параметры. Тогда A_0 – соответствующий предел значений $A(L)$, когда L стремится к бесконечности, может быть принято как наиболее надежная оценка для «истинного» значения физической величины.

При моделировании, например, диффузионных процессов ограничение на размер атомного ансамбля является важным фактором. Даже 10^6 атомов в расчетной ячейке представляют собой весьма небольшую часть реального кристалла и поэтому необходимо определить соответствующие граничные условия для того, чтобы имитировать взаимодействия атомов вблизи границы расчетной ячейки с остальным материалом. В МД моделировании часто ис-

пользуются периодические граничные условия. Использование периодических граничных условий не позволяет использовать расчетные ячейки малого размера, для которых упругое взаимодействие диффундирующих частиц с атомами вне расчетной ячейки (атомами «отображения») играет важную роль. В этом случае, использование периодических граничных условий может привести к фиктивной локализации диффундирующих частиц вблизи периодической границы из-за накопления систематических расчетных ошибок. Частота диффузионных скачков также может зависеть от расстояния диффундирующих частиц от границы расчетной ячейки, что является чисто вычислительным артефактом, связанным с необходимостью учета взаимодействия с атомами отображения.

Типичная последовательность шагов для МД моделирования включает в себя:

- создание модели кристалла;
- релаксация полученной системы статическими или квазидинамическими методами, с использованием предполагаемых межатомных потенциалов;
- при необходимости – предварительный нагрев расчетной ячейки до желаемой температуры и выдержка при этой температуре (в пределах нескольких пикосекунд) для достижения моделируемой системой термодинамического равновесия;
- моделирование траектории системы в фазовом пространстве при постоянных или переменных внешних условиях (температура, объем расчетной ячейки, давление и т.п.).

Алгоритмы интегрирования уравнений движения. Используемые алгоритмы интегрирования уравнений Ньютона, как правило, основаны на *методе конечных разностей*, где время дискретизации на сетке конечно, а расстоянием между соседними точками на сетке является шаг по времени Δt . Исходя из атомных координат и скоростей в момент времени t , схема интегрирования позволяет определить эти величины в момент времени $t + \Delta t$. Повторяя процедуру, можно проследить эволюцию системы во времени.

При выборе алгоритма интегрирования, важно помнить, что каждый итерационный шаг приносит расчетную ошибку и, таким образом, алгоритм должен гарантировать, что десятки миллионов итераций не приведут к существенной потере точности. Существует два основных источника расчетных ошибок. Первый из них свя-

зан с точностью, с которой метод конечных разностей приближает истинное решение. Конечно-разностные методы, как правило, основаны на разложении в ряд Тейлора. Поэтому эти ошибки являются неотъемлемой частью алгоритма и не зависят от конкретной реализации. Точность аппроксимации обычно достигается путем выбора надлежащего небольшого шага интегрирования Δt . Например, в алгоритм Верле такого рода ошибки пропорциональны Δt^4 для каждого шага интегрирования по времени. Другой источник ошибок может быть связан с конкретной реализацией алгоритма (например – с конечным числом значащих цифр в представлении нецелых чисел). Ошибки округления уменьшаются с уменьшением Δt медленнее, чем погрешности аппроксимации, и являются доминирующими в пределе малых Δt . Использование 64-разрядной точности в процессе численной реализации алгоритма интегрирования (что соответствует «двойной точности» при использовании, например, языка FORTRAN) помогает существенно уменьшить ошибки округления.

Наиболее известными методами численного интегрирования в МД расчетах являются *алгоритм Эйлера*, *алгоритм Верле* и *алгоритм «предиктор-корректор»*.

Если расчетная ячейка содержит N одинаковых атомов, то позиции и скорости всех атомов полностью характеризуются $2\zeta N$ координатами (ζ – размерность расчетной ячейки). В методе Эйлера уравнения, записанные в конечных разностях, принимают вид:

$$\vec{v}(t + \Delta t/2) = \vec{v}(t - \Delta t/2) + \vec{a}(t)\Delta t, \quad (14.22)$$

$$\vec{R}(t + \Delta t) = \vec{R}(t) + \vec{v}(t + \Delta t/2)\Delta t, \quad (14.23)$$

где Δt – шаг интегрирования.

В качестве критерия выбора шага интегрирования Δt используют эмпирическое правило: флуктуации полной энергии системы не должны превышать флуктуации потенциальной энергии. Для уменьшения энергетических флуктуаций, на величину Δt накладывают математические и физические ограничения. Математические ограничения обусловлены погрешностями округления, возникающими при выполнении арифметических операций. Физические связаны с тем, что шаг интегрирования должен быть, по крайней мере, меньше $1/4$ наименьшего периода атомных колебаний. В противном

случае колебания атомов становятся апериодическими, что приводит к возрастанию энергии системы. Начальные значения координат атомов задаются в зависимости от исследуемой задачи, причем перекрывающиеся конфигурации исключаются. Начальные скорости атомов в простейшем случае задаются одинаковыми по абсолютной величине и со случайными направлениями. При этом полная кинетическая энергия должна соответствовать заданной температуре, а суммарный импульс расчетной ячейки должен быть равен нулю. Как правило, предполагается, что в термическом равновесии скорости атомов отвечают распределению согласно распределению Больцмана, так что

$$|\vec{v}_i| = v_{\text{KB}} \sqrt{2} = \sqrt{\frac{2\zeta kT}{m_i}}, \quad \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i = 0, \quad (14.24)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура, v_{KB} – среднеквадратичная скорость атома. При решении задач молекулярной динамики осуществляется контроль над потенциальной U и кинетической E энергиями расчетной ячейки. Кинетическая энергия определяется как:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2. \quad (14.25)$$

Средняя температура расчетной ячейки находится из выражения:

$$T = \frac{2E}{\zeta N k_B}. \quad (14.26)$$

Устойчивость численного решения можно контролировать в случае, когда моделирование проводится в предположении сохранения полной энергии и объема системы. В этом случае полная энергия в процессе моделирования не должна отклоняться от своего первоначального значения. Очевидно, что в результате накопления ошибок в процессе вычислений, сохранение энергии системы возможно только с некоторой точностью и все что возможно потребовать, это чтобы погрешность энергии, накопленная в процессе расчета, была достаточно мала. Как правило, алгоритм Эйлера не может обеспечить сохранение энергии при достаточно длительных расчетах.

Наиболее известным из методов, обеспечивающих более точное соблюдение закона сохранения энергии, является *алгоритм Верле* (Verlet). В литературе по численному анализу его часто называют неявной симметричной разностной схемой. В случае алгоритма Верле записываются два разложения Тейлора третьего порядка для атомных позиций $\vec{R}(t)$ в моменты времени $t + \Delta t$ и $t - \Delta t$:

$$\begin{aligned}\vec{R}(t + \Delta t) &= \vec{R}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\vec{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4); \\ \vec{R}(t - \Delta t) &= \vec{R}(t) - \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\vec{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4),\end{aligned}\quad (14.27)$$

где $\vec{b}(t)$ обозначает третью производную координат по времени. Складывая эти два выражения, получаем основное выражение алгоритма Верле:

$$\vec{R}(t + \Delta t) = 2\vec{R}(t) - \vec{R}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4). \quad (14.28)$$

Так как мы интегрируем уравнения движения Ньютона, то ускорение частицы легко определяется через силы, которые, в свою очередь, являются функцией координат частицы $\vec{R}$. Как можно сразу видеть, погрешность алгоритма, накапливающаяся за временной шаг эволюции системы Δt , порядка Δt^4 , т.е. алгоритм Верле обладает более высоким порядком точности по Δt , чем алгоритм Эйлера. Несомненным достоинством данного алгоритма является простота его реализации, точность и устойчивость его работы, что и объясняет его большую популярность среди известных методов интегрирования уравнений молекулярной динамики.

Определенным неудобством этой версии алгоритма Верле является то, что скорости частиц напрямую не генерируются, хотя часто бывают необходимы, например, для расчета кинетической энергии, проверки сохранения полной энергии и проверки устойчивости температуры в процессе моделирования. Скорость может быть вычислена, исходя из положений частиц, используя следующее выражение:

$$\vec{v}(t) = \frac{1}{2\Delta t}[\vec{R}(t + \Delta t) - \vec{R}(t - \Delta t)] + O(\Delta t^2). \quad (14.29)$$

Однако, ошибки, связанные с этим выражением, порядка Δt^2 , а не Δt^4 . Еще одна проблема алгоритма Верле состоит в том, что атомные позиции определяются из двух предыдущих шагов по времени и, следовательно, этот алгоритм не может быть использован на первом шаге интегрирования. Поэтому, для первого шага используются другие методы такие как, например, скоростной алгоритм Верле, где положения, скорости и ускорения на шаге $(t + \Delta t)$ вычисляются следующим по формулам:

$$\begin{aligned}\vec{R}(t + \Delta t) &= \vec{R}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2, \\ \vec{v}(t + \Delta t / 2) &= \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t, \\ \vec{a}(t) &= -\frac{\text{grad}(U(\vec{r}(t)))}{m}, \\ \vec{v}(t + \Delta t) &= \vec{v}(t + \Delta t / 2) + \frac{1}{2}\vec{a}(t + \Delta t)\Delta t.\end{aligned}\tag{14.30}$$

Преимуществом скоростной формы алгоритма Верле является то, что она является *самостартующей*.

Алгоритмы типа «предиктор-корректор» представляют собой другой класс методов интегрирования уравнений движения. Наиболее часто используемые в молекулярной динамике алгоритмы включают в себя три этапа на каждом временном шаге интегрирования: предсказание, оценка силы и коррекция. На этапе «предсказания» производится прогнозирование атомных координат и их производных по времени (включая и вторые производные – ускорение) в момент времени $t + \Delta t$. Прогнозирование производится, исходя из значений этих величин, известных для момента времени t с помощью разложения в ряд Тейлора. Этап «оценка сил» включает в себя вычисление сил, действующих на атомы, расположенных в предсказанных позициях, например, через расчет градиента потенциала взаимодействия. Полученные в результате величины ускорения, как это определено законом Ньютона, будут, в целом, отличаться от «предсказанного» ускорения. Наличие разницы между ними является «сигналом ошибки». На этапе «корректировки» полученный сигнал ошибки используется для поправки атомных позиций и их производных. Все поправки пропорцио-

нальны сигналу ошибки, коэффициент пропорциональности является «магическим числом» и определяется таким образом, чтобы алгоритм был максимально устойчивым.

Статистические ансамбли. При использовании методов молекулярной динамики для описания термодинамических свойств атомных систем необходимо учитывать особенности, характерные для различных термодинамических ансамблей. В статистической физике различаются 4 основных вида *статистических ансамблей*.

1. **Микроканонический ансамбль**, в котором сохраняющимися величинами являются число частиц N , объем V и внутренняя энергия E (или так называемая *NVE -ансамбль*).

2. **Канонический ансамбль**, в котором сохраняются число частиц N , объем V и температура T (*NVT -ансамбль*).

3. **Изотермо-изобарический ансамбль** с постоянным числом частиц N , давлением P и температурой T (*NPT -ансамбль*).

4. **Большой канонический ансамбль** с постоянным химическим потенциалом μ , объемом V и температурой T (*μPT -ансамбль*).

Каждый ансамбль характеризуется набором заданных термодинамических величин (отраженных в названиях ансамблей), тогда как остальные величины определяются усреднением по ансамблю. Соответственно, для каждого мгновенного состояния системы значения этих величин отличаются от средних значений (флуктуируют).

Методы интегрирования уравнений движения, рассмотренные выше, обеспечивают (с разумной точностью) сохранение энергии системы. Объем расчетной ячейки и число частиц в ней также часто постоянны, что соответствует микроканоническому ансамблю. Однако МД позволяет проводить моделирование и в других ансамблях (чаще всего NVT и NPT). В таких ансамблях вместо полной энергии требуется поддерживать на более-менее постоянном уровне температуру системы атомов, а в случае NPT ансамбля – еще и давление.

Различают 4 основных способа поддержания постоянной термодинамической величины.

– *Дифференциальный*, когда величина имеет строго фиксированное значение, и флуктуации около среднего отсутствуют.

– *Пропорциональный*, когда величины, связанные с термодинамической величиной f , корректируются на каждом шаге инте-

гирования с использованием поправочного коэффициента, устанавливающего заданное значение f . Поправочный коэффициент определяет величину флуктуаций вокруг $\langle f \rangle$.

– *Интегральный*, когда гамильтониан системы расширяется путем включения новых независимых величин, которые отражают эффект внешней среды, фиксирующей состояние желаемого ансамбля. Эволюция во времени этих величин описывается уравнениями движения, полученными из расширенного гамильтониана.

– *Стохастический*, когда значения величин, связанных с термодинамической величиной f , присваиваются в соответствии с модифицированными уравнениями движения, в которых некоторые степени свободы дополнительно изменяются стохастически, чтобы придать желаемое среднее значение величине f .

Молекулярная динамика при постоянной температуре.

Прежде чем рассмотреть алгоритмы моделирования при постоянной температуре, вспомним, что означает «постоянная температура». Температуру некоторой системы можно установить, приводя ее в тепловой контакт с большим тепловым резервуаром. В этих условиях вероятность нахождения системы в том или ином энергетическом состоянии определяется распределением Больцмана, а скорости (импульсы) распределены по закону Максвелла–Больцмана:

$$\rho(p) = \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{p^2}{2mkT} \right). \quad (14.31)$$

При таком распределении между средней кинетической энергией и температурой имеет место соотношение

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (14.32)$$

Алгоритмы, обеспечивающие поддержание средней кинетической энергии на уровне, соответствующем некоторой заданной температуре, обычно называют «термостатами».

1. *Термостат Андерсена (стохастический метод)*. В методе Андерсена для поддержания постоянной температуры система «приводится в контакт» с тепловым резервуаром, который задает

желаемую температуру. Этот контакт моделируется путем придания случайных импульсов случайно выбранным частицам системы, то есть столкновения выбранных частиц с виртуальными частицами. Можно показать, что термостат Андерсена воспроизводит канонический ансамбль.

Алгоритмическая реализация термостата Андерсена состоит из следующих шагов.

- Начиная с исходного состояния, заданного совокупностью начальных координат и импульсов, интегрируются уравнения движения системы для некоторого интервала времени Δt .

- Выбирается некоторая часть частиц, которые должны испытать столкновения с резервуаром.

- Скорости выбранных частиц устанавливаются в соответствии с распределением Максвелла, соответствующего желаемой температуре. Остальные частицы не испытывают влияния этих столкновений.

Стохастические столкновения частиц системы с резервуаром «перекидывают» систему с одной изоэнергетической поверхности фазового пространства на другую. Между столкновениями система эволюционирует при постоянной энергии. Таким образом, стохастические столкновения обеспечивают пребывание системы во всех доступных энергетических состояниях в соответствии с их больцмановским весом.

В одной из реализаций метода вводится параметр связи, характеризующий степень связи с внешним резервуаром. В этом подходе память частицы нарушается не полностью, а только частично. Новый импульс выбранной частицы полагается равным:

$$\vec{p}_i = \sqrt{1 - \alpha^2} \vec{p}_0 + \alpha \vec{p}_r, \quad (14.33)$$

где $\vec{p}_r$ – импульс, выбранный из распределения Максвелла. Параметр α может быть выбран так, чтобы давать микроканонический ансамбль при $\alpha = 0$ и канонический при $\alpha = 1$.

2. *Метод расширенной системы, или интегральный метод.* Интегральный метод часто называется методом расширенной системы, так как он основан на введении в гамильтониан системы одной или нескольких дополнительной степени свободы, для которых также могут быть получены уравнения движения. Эти уравнения

интегрируются вместе с уравнениями для пространственных координат и импульсов атомов. Тепловые взаимодействия между резервуаром и системой приводят к изменению кинетической энергии, то есть скоростей частиц. Поэтому формально оно может быть выражено пропорциональным изменением скоростей. Система с гамильтонианом, содержащим все переменные, описывает канонический ансамбль. В известной реализации этого метода, изобретенной Нозэ и развитой Гувером, влияние внешней системы описывается с помощью только одной дополнительной степени свободы.

3. *Метод ограничивающих условий, или дифференциальный термостат.* Для поддержания фиксированной температуры без флуктуаций был предложен ряд моделей. Первый метод этого рода был введен Вудкоком (Woodcock) и основан на умножении импульсов на поправочный коэффициент: $\vec{p}_i \rightarrow \sqrt{T_0/T} \vec{p}_i$, где T_0 – желаемая, а T – мгновенная, определенная из скоростей частиц, температура. Этот метод приводит к разрывам в импульсной части фазовой траектории. Кроме того, слишком резкое изменение температуры на каждом шаге может вызвать большой шум в высокочастотной области фонованного спектра системы. Поэтому часто умножение производится не на сам поправочный коэффициент, а на корень высокой степени от этого фактора. Например, в известной программе XMD по умолчанию скорости умножаются на корень 33-й степени от $\sqrt{T_0/T}$. Это приводит к установлению желаемой температуры в течение 33-х шагов.

4. *Пропорциональный термостат.* Пропорциональный термостат стремится корректировать отклонения текущей температуры T от заданной T_0 путем умножения скоростей на некоторый фактор λ , чтобы заставлять дрейфовать динамику системы к той, которая соответствует T_0 . Отличие от дифференциального термостата заключается в том, что метод допускает флуктуации температуры, не фиксируя ее значения. На каждом шаге T придается значение, более близкое к T_0 . Термостат этого типа был предложен Берендсеном (Berendsen) и др., которые ввели метод слабой связи с внешним резервуаром. Этот метод минимизирует локальные отклонения стохастического термостата, не меняя глобального эффекта. В этом методе импульсы преобразуются как $\vec{p}_i \rightarrow \lambda \vec{p}_i$, где

$$\lambda = \left[1 + \frac{\delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{1/2}, \quad (14.34)$$

где τ – временная константа связи, которая определяет масштаб времени, в течение которого достигается желаемая температура. Можно показать, что пропорциональный термостат сохраняет распределение Максвелла.

Молекулярная динамика при постоянном давлении. Алгоритмы поддержания постоянного давления часто называются «баростатами». Как легко понять, поддержание давления невозможно при сохранении полного объема расчетной ячейки, так что суть практически всех баростатов – это изменение объема и/или формы системы таким образом, чтобы среднее давление в системе оставалось примерно постоянным.

1. Метод расширенной системы. Этот метод был предложен Андерсеном (1980). Объем расчетной ячейки в этом подходе рассматривается как дополнительная свободная переменная. Это моделирует воздействие на систему поршня. Поршень имеет массу Q , которая имеет размерность кг/м^4 и кинетическую энергию $K_V = QV^2/2$. Потенциальная энергия, связанная с дополнительной переменной, равна $U_V = PV$, где P – заданное давление. Лагранжиан системы содержит кинетические и потенциальные энергии, как частиц, так и стенки ячейки, и с его помощью можно получить уравнения движения, включающие также изменение объема. Масса поршня Q является оптимизируемым параметром. Малая масса приводит к слишком быстрым осцилляциям размеров ячейки, которые не очень эффективно демпфируются случайным движением частиц. Слишком большая масса приводит к медленному движению фазовой точки в пространстве объема.

2. Методы ограничивающих условий. Среди методов, использующих ограничивающие условия, наиболее простым методом является метод фиксации давления (англ. Pressure clamp). На каждом шаге МД размеры расчетной ячейки автоматически изменяются для того, чтобы поддерживать постоянное давление. Для этого пользователь задает желаемое значение давления. На каждом шаге рассчитывается давление в системе. Исходя из этого давления и

модуля сжатия, рассчитывается изменение объема ячейки, которое это давление компенсирует:

$$\frac{dL_i}{L_i} = \frac{1}{m} \frac{3\sigma_i}{B}, \quad (14.35)$$

где L_i – размер ячейки в направлении i , dL_i – изменение этого размера, σ_i – напряжение в направлении i , B – модуль всестороннего сжатия, а m – параметр, контролирующий, как быстро алгоритм устанавливает нужный размер ячейки. Значение модуля всестороннего сжатия для конкретного моделируемого материала, как правило, берется равным экспериментальному.

3. *Изменение формы ячейки моделирования.* Метод Андерсена допускает только изотропное изменение объема расчетной ячейки. Паринелло и Рамэн (Parinello, Rahman 1980–1982) доработали этот метод с тем, чтобы он допускал изменение не только размера, но также и формы ячейки. Эта степень свободы особенно важна при моделировании твердых тел, когда возможны фазовые переходы, изменяющие соотношения линейных размеров в различных направлениях и углы. В этом подходе дополнительная степень свободы связывается не только с объемом ячейки, но и с направлениями нормалей к ее граням. Соответственно, для этих переменных также записываются и решаются уравнения движения.

14.3.5. Методы Монте-Карло

Статистическая механика в атомистическом микроскопическом моделировании. Атомистическое и микроскопическое моделирование может использоваться для предсказания равновесных и переходных термодинамических состояний системы, корреляционных функций и динамики атомов. Это достигается посредством численных дискретных или статистических расчетов явлений многочастичного взаимодействия. Взаимодействие частиц обычно определяется соответствующим Гамильтонианом.

Зачастую, целью такого статистического атомистического моделирования является получить информацию, которую можно было бы экстраполировать на макроскопические масштабы. Это требует использования адекватных статистических методов. В данном разделе рассмотрим, каким образом можно, используя, атомистиче-

ские по своей природе методы, получить данные, относящиеся к макроскопическим масштабам.

Область статистической механики может быть разделена на два больших подраздела:

1) равновесная статистическая механика – **«статистическая термодинамика»**, которая работает с законами равновесной термодинамики и рассчитывает величины термодинамических функций состояний и другие равновесные свойства систем на атомистических масштабах;

2) неравновесная статистическая механика – **«статистическая кинетика»**, которая имеет дело с процессами достижения системами состояния термодинамического равновесия, выводом уравнений макроскопического транспорта и их коэффициентов, и другими неравновесными свойствами системы с точки зрения их атомистических свойств.

3) Микроскопическое термодинамическое состояние классического, т.е. не квантового, атомного газа, содержащего N частиц, определяется тремя компонентами векторов позиций частиц, $r_1 \dots r_N$, и тремя компонентами векторов их импульсов, $p_1 \dots p_N$. Эти $6N$ компонент, или степеней свободы, могут рассматриваться, как координаты в многомерном пространстве, который также называют **многомерным фазовым пространством**. В зависимости от предопределенных макроскопических параметров системы, то есть основной функции состояния, обычно выделяют **фазовое пространство Гиббса** и **фазовое пространство Гельмгольца**.

Указанные $6N$ компонент могут быть рассмотрены, как компоненты вектора $\Gamma(t)$ в $6N$ -разрядном фазовом пространстве, где t описывает момент времени:

$$\Gamma(t) = \{r_1(t), \dots, r_N(t), p_1(t), \dots, p_N(t)\}.$$

Каждая точка фазового пространства представляет состояние системы в некоторый момент времени t . Если сравнивать метод молекулярной динамики, рассмотренный в 14.3.1.4 и метод Монте-Карло, то в качестве характерного различия может быть выделено следующее. В то время как моделирование МД позволяет проследить состояния системы вдоль некоторой детерминированной траектории, рассчитанной путем решения классических уравнений движения всех рассматриваемых частиц, моделирование Монте-

Карло дает набор состояний вдоль стохастической траектории, рассчитанной путем существенной выборки (более подробно этот процесс будет рассмотрен ниже).

Детальный микроскопический анализ, включающий в себя координаты индивидуальных частиц, скорости, ориентаций и угловые скорости частиц/молекул, при изучении макроскопической картины системы, содержащей 10^{23} частиц, является практически невыполнимой задачей, да и не нужен. Для этого используются подходы статистической механики. Центральная идея статистической механики состоит в том, чтобы заменить $6N$ микроскопических параметров, характеризующих термодинамическое состояние системы, несколькими макроскопическими параметрами, такими как: число частиц (N), объем (V), температура (T), энергия (E), химический потенциал (μ), и давление (P). В случаях, когда какие-то из макроскопических параметров системы предопределены (фиксированы), это может быть сделано путем расчета среднего значения флуктуирующих микроскопических параметров отдельных частиц.

Подобная процедура обоснована тем фактом, что число микросостояний системы много больше числа макросостояний. Иными словами, одно макро-состояние может быть реализовано набором множеств микросостояний, то есть параметры частиц должны удовлетворять одним и тем же предопределенным макроскопическим параметрам, но при этом могут иметь различные микроскопические состояния. В этом случае, подобное усреднение, позволяет считать, что макроскопические свойства системы, состоящей из большого числа взаимодействующих частиц, не чувствительны к особенностям атомистического/микроскопического состояния.

Статистические данные могут быть получены из набора микроскопических параметров через их усреднение по времени или ансамблю. Эквивалентность этих типов усреднений следует из эргодической теоремы. Использование среднего по времени значения некоторой физической величины q , $\langle q \rangle_{\text{time}}$, отражает предположение, что экспериментально наблюдаемая макроскопическая величина $\langle q \rangle_{\text{exp}}$ нечувствительна к временным флуктуациям микросостояний.

Соответственно, правомочность усреднения по ансамблю, $\langle q \rangle_{\text{ens}}$, основано на предположении, что макроскопически наблю-

даемая величина $\langle q \rangle_{\text{exp}}$ нечувствительна к флуктуациям фазового пространства микросостояний. Таким образом, усреднение по времени можно заменить усреднением по ансамблю, рассчитывая среднее по всем компонентам ансамбля в некоторый фиксированный момент времени $t = t_{\text{fix}}$.

$$\langle q \rangle_{\text{ens}} = q_{\text{exp}} = \langle q(\Gamma(t = t_{\text{fix}})) \rangle_{\text{ens}} = \int_{\Gamma} q(\Gamma) \rho(\Gamma) d\Gamma, \quad (14.36)$$

где $\rho(\Gamma) = \rho(r_1, \dots, r_N, p_1, \dots, p_N)$ – **функция распределения вероятности**, иногда также называемая **функцией распределения фазового пространства** или просто функцией распределения. Функция $\rho(\Gamma)$ пропорциональна вероятности, что для данного макросостояния в момент времени $t = t_0$ система описывается микросостоянием, для которого точка фазового пространства лежит в пределах элементарного объема фазового пространства $d\Gamma$ в окрестности точки Γ . Так как микросостояние обязано существовать где-то в фазовом пространстве, интеграл функции распределения по фазовому пространству должен быть равен 1:

$$\int_{\Gamma} \rho(\Gamma) d\Gamma = 1. \quad (14.37)$$

Функция плотности фазового пространства зависит от Гамильтониана системы:

$$\rho(\Gamma) = f(H(\Gamma)), \quad (14.38)$$

где $H(\Gamma) = E_{\text{pot}}(r_1, \dots, r_N) + E_{\text{kin}}(p_1, \dots, p_N)$ с $E_{\text{pot}}(r_1, \dots, r_N)$ обозначающим потенциальную энергию системы, и $E_{\text{kin}}(p_1, \dots, p_N)$ – кинетическую энергию.

Набор всех точек фазового пространства, в сочетании с относительной вероятностью их реализации, определяет ансамбль (табл. 14.2). Иными словами, ансамбль характеризует вероятности всех разрешенных в пределах определенных макроскопических параметров микросостояний. В области равновесной статистической механики рассматриваются **стационарные ансамбли**. В зависимости от набора фиксированных макроскопических параметров выделяют «макроканонический» или просто «канонический» ансамбль (фиксированы N, V, T), «микроканонический» (фиксированы N, V, E), «большой канонический» фиксированы (μ, V, T) , и «изобарически-изотермический» (фиксированы N, P, T).

Таблица 14.2

**Виды статистических ансамблей в моделировании Монте-Карло
и молекулярной динамике**

Статистический ансамбль	Обозначение	Предопределенные параметры	Характеристическая функция
микроканонический	NVE	число частиц (N), объем (V), энергия (E)	Энтропия $S(N, V, E)$
канонический или макроканонический	NVT	число частиц (N), объем (V), температура (T)	свободная энергия Гельмгольца $F(N, V, T)$
большой канонический	μVT	объем (V), температура (T), хи- мический потенциал (μ)	функция Массье $J(\mu, V, T)$
изобарически- изотермический	NPT	число частиц (N), давление (P), температура (T)	свободная энергия Гиббса $G(N, P, T)$

Макроканонический или канонический ансамбль часто используется в Монте-Карло моделировании, в котором N частиц находится в ящике объема V , который в свою очередь находится в тепловом резервуаре (термостате) постоянной температуры T . В этом случае полная энергия системы и давление могут флуктуировать вокруг некоторого среднего значения. Характеристической функцией такого ансамбля является свободная энергия Гельмгольца $F(N, V, T)$ (табл. 14.2)

Функцию плотности фазового пространства, $\rho_{NVT}(\Gamma)$, для случая канонического ансамбля удобно описывать, используя понятие вероятности, $w(\Gamma)$, обнаружить частицу с энергией $H(\Gamma)$ и канонической статистической суммой Z_{NVT} .

Основным предположением статистической механики является предположение, что все микросостояния системы с одинаковой энергией – равновероятны. В классическом каноническом описании вероятность может быть выражена через использование фактора Больцмана. Плотность вероятности $w_{NVT}(\Gamma)$, которая описывает ненормализованный статистический вес, с которой конфигурация Γ осуществляется в каноническом фазовом пространстве в условиях термического равновесия, может быть записана как:

$$w_{NVT}(\Gamma) = \frac{1}{N!h^{3N}} \exp\left(\frac{H(\Gamma)}{k_B T}\right), \quad (14.39)$$

где k_B – константа Больцмана; $\frac{1}{N!}$ – фактор нормировки, который учитывает, что для N идентичных частиц перестановка индексов частиц не приводит к изменению состояния. Фактор $\frac{1}{h^{3N}}$ учитывает неопределенность Гейзенберга, где h^{3N} описывает величину наименьшего возможного объема фазового пространства, в котором могут быть одновременно определены вектора положений и импульсов.

Каноническая статистическая сумма или **статсумма** (обозначается Z , от нем. Zustandssumme) – **сумма по состояниям** системы, Z_{NVT} , которая интегрирует веса по всем возможным состояниям фазового пространства, играет роль нормировочного фактора:

$$Z_{NVT} = \int_{\Gamma} w_{NVT}(\Gamma) d\Gamma = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{\Gamma} \exp\left(-\frac{H(\Gamma)}{k_B T}\right) d\Gamma. \quad (14.40)$$

Каноническая функция плотности фазового пространства $\rho_{NVT}(\Gamma)$ тогда может быть записана, как нормированная функция весового распределения:

$$\rho_{NVT}(\Gamma) = \frac{w(\Gamma)}{Z_{NVT}} = \frac{\exp\left(-\frac{H(\Gamma)}{k_B T}\right)}{\int_{\Gamma} \exp\left(-\frac{H(\Gamma)}{k_B T}\right) d\Gamma}. \quad (14.41)$$

В случае дискретных значений энергий $H(\Gamma)$ и не квантовых частиц, распределение которых подчиняется распределению Максвелла–Больцмана, удобно записать каноническую статсумму, как сумму, а не как интеграл:

$$Z_{NVT} = \sum_{\Gamma} \exp\left(-\frac{H(\Gamma)}{k_B T}\right). \quad (14.42)$$

Тогда среднее значение некоторой физической величины по каноническому ансамблю может быть записано как:

$$\langle q \rangle_{NVT} = \langle a(\Gamma(t = t_{\text{fix}})) \rangle_{NVT} = \sum_{\Gamma} \rho_{NVT}(\Gamma) q(\Gamma) = \frac{\sum_{\Gamma} w(\Gamma) q(\Gamma)}{\sum_{\Gamma} w(\Gamma)}.$$

Микроканонический ансамбль представляет собой ансамбль из N частиц, находящихся в ящике объема V , и с фиксированной энергией E . Температура системы и давление могут флуктуировать вокруг некоторого среднего значения. Характеристической функцией такого ансамбля является энтропия $S(N, V, E)$ (табл. 14.2). Для микроканонического ансамбля плотность вероятности $w_{NVE}(\Gamma)$, которая описывает ненормированный статистический вес обнаружения конфигурации Γ , в микроканоническом фазовом пространстве, записывается в следующем виде:

$$w_{NVE}(\Gamma) = \frac{1}{N!h^{3N}} \delta(H(\Gamma) - E), \quad (14.43)$$

где E – энергия системы и δ – дельта функция Дирака. Микроканоническая статсумма Z_{NVE} имеет вид:

$$Z_{NVE} = \int_{\Gamma} w_{NVE}(\Gamma) d\Gamma = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{\Gamma} \delta(H(\Gamma) - E) d\Gamma. \quad (14.44)$$

В случае дискретных значений энергий микроканоническая статсумма может быть записана как сумма:

$$Z_{NVE} = \sum_{\Gamma} \delta(H(\Gamma) - E). \quad (14.45)$$

Большой канонический ансамбль с фиксированной температурой T , заданным химическим потенциалом μ , и фиксированным объемом V обычно используется в моделировании Монте-Карло. Энергия системы, давление, и число отдельных частиц могут флуктуировать около средних значений, как и в предыдущих случаях. Характеристической функцией такого ансамбля является функция Массье $J(\mu, V, T)$ (таблица 14.2).

Плотность вероятности для большого канонического ансамбля имеет вид:

$$w_{\mu VT}(\Gamma) = \frac{1}{N!h^{3N}} \exp\left(-\frac{H(\Gamma) - \mu N}{k_B T}\right), \quad (14.46)$$

где μ – определенный химический потенциал, а N – число частиц. Статсумма для большого канонического ансамбля может быть выражена, как:

$$Z_{\mu VT} = \int_{\Gamma} w_{\mu VT}(\Gamma) d\Gamma = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{\Gamma} \exp\left(-\frac{H(\Gamma) - \mu N}{k_B T}\right) d\Gamma. \quad (14.47)$$

Аналогично случаям канонического и микроканонического ансамблей, если величина энергии принимает дискретные значения, то интегральная форма статсуммы может быть заменена выражением суммы:

$$Z_{\mu VT} = \sum_{\Gamma} \sum_N \exp\left(-\frac{H(\Gamma) - \mu N}{k_B T}\right) = \sum_N \exp\left(\frac{\mu N}{k_B T}\right) Z_{NVT}. \quad (14.48)$$

Следующим статистическим ансамблем, также активно используемым в моделировании методами Монте-Карло, является **изобарически-изотермический ансамбль** с заданными температурой T , давлением P и числом частиц N . В этом случае, около некоего среднего значения могут флуктуировать энергия системы и ее объем. Характеристической функцией такого ансамбля является свободная энергия Гиббса $G(N, P, T)$ (табл. 14.2).

Плотность вероятности для изобарически-изотермического ансамбля выражается как:

$$w_{NPT}(\Gamma) = \frac{1}{N! h^{3N} \Omega_0} \exp\left(-\frac{H(\Gamma) + PV}{k_B T}\right), \quad (14.49)$$

где Ω_0 – постоянная объема, P – давление, и V – объем. В этом случае статсумма имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} Z_{NPT} &= \int_V \int_{\Gamma} w_{NPT}(\Gamma) d\Gamma dV = \\ &= \frac{1}{N! h^{3N} \Omega_0} \int_V \int_{\Gamma} \exp\left(-\frac{H(\Gamma) + PV}{k_B T}\right) d\Gamma dV. \end{aligned} \quad (14.50)$$

или, в случае дискретных значений энергии, в виде суммы:

$$Z_{NPT} = \sum_{\Gamma} \sum_V \exp\left(-\frac{H(\Gamma) + PV}{k_B T}\right) = \sum_V \exp\left(-\frac{PV}{k_B T}\right) Z_{NVT}. \quad (14.51)$$

Статистическая сумма является фундаментальной величиной, позволяющей вычислять различные термодинамические функции в условиях термодинамического равновесия. Например, свободная энергия Гельмгольца, F , пропорциональна логарифму канонической статсуммы:

$$F = -k_B T \ln(Z_{NVT}) = -k_B T \ln \sum_{\Gamma} \exp\left(-\frac{H(\Gamma)}{k_B T}\right). \quad (14.52)$$

Свободная энергия Гиббса, G , пропорциональная логарифму статсуммы для изобарически-изотермического ансамбля:

$$G = -k_B T \ln(Z_{NPT}) = -k_B T \ln \sum_{\Gamma} \sum_V \exp\left(-\frac{H(\Gamma) + PV}{k_B T}\right). \quad (14.53)$$

Используя эти две основные функции состояний можно получить и другие полезные термодинамические соотношения. Например, внутренняя энергия системы U может быть записана, как производная канонической статистической суммы:

$$U = \frac{\partial \ln Z_{NVT}}{\partial \beta}, \quad (14.54)$$

где $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Также можно записать выражения для энтропии S и давления P :

$$S = -\left(\frac{\partial \ln F}{\partial T}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial \ln F}{\partial V}\right)_T. \quad (14.55)$$

Метод Монте-Карло, применяемый в статистической физике, является частным случаем общего метода статистического моделирования, который используется для решения широкого круга задач в различных областях науки. Набор методик, обычно называемых Монте-Карло методами, включает в себя прямые подходы, имитирующие стохастические события, которые могут быть разбиты на отдельные процессы, и стохастические методы численного интегрирования многомерных определенных интегралов. Любая модель Монте-Карло характеризуется тремя процедурными составляющими: (1) исследуемая проблема определяется в понятиях вероятностной или статистической модели; (2) вероятностная модель разрешается путем численной стохастической выборки, и (3) полученные данные анализируются статистическими методами.

Вследствие активного использования в методе Монте-Карло стохастической выборки, его развитие было напрямую связано с развитием и совершенствованием вычислительных мощностей. Стохастический характер этого метода требует генерации большого числа некоррелированных случайных чисел. Применимость ме-

тогда определяется центральной предельной теоремой теории вероятности.

В зависимости от распределения, из которого выбираются случайные числа, выделяют *простую и существенную выборки*. Более ранний класс выборки – простой, использует равномерное распределение случайных чисел. Более поздний класс выборок – существенный или выборка по важности (importance sampling), использует распределение, отражающее исследуемую проблему. Иными словами, суть существенной выборки заключается в том, чтобы выбирать большее количество случайных точек в существенных областях, то есть там, где подынтегральные функции принимают большие по модулю значения. Математическим основанием такого подхода служит тот факт, что плотность распределения случайных точек, доставляющая минимум функционалу дисперсии метода Монте-Карло, пропорциональна модулю подынтегральной функции. Такая плотность не может непосредственно использоваться в расчетах, поскольку поиск коэффициента пропорциональности не менее сложен, чем исходная задача. Однако она может быть достаточно хорошо приближена, если имеется аппроксимация модуля подынтегральной функции, интеграл от которой легко вычисляется. Соответственно, для областей значений, для которых подынтегральные функции имеют малые значения, статистические веса – также малы.

Методы Монте-Карло, используемые в области материаловедения, могут быть сгруппированы по следующим группам:

1) согласно используемому методу выборки: простая (не весовая) выборка, существенная (весовая) выборка. Процедуры простой выборки часто используются в перколяционных моделях, как не весовой стохастический метод интегрирования. Использование существенной выборки лежит в основе Монте-Карло алгоритмов, называемых алгоритмами Метрополиса;

2) согласно типу рассматриваемой решетки – *решеточное Монте-Карло*: кубическая, гексагональная, решетка Воронова, и т.д.;

3) согласно модели спинов – *спиновое Монте-Карло*: модель Изинга, модель Поттса, модель решеточного газа, модель Гейзенберга;

4) согласно типу рассматриваемого оператора энергии: обменная энергия, упругая энергия, химический потенциал, магнитное поле, и т.д.

Общее описание алгоритма Монте-Карло, приводимое в любом руководстве по компьютерному моделированию, является чрезвычайно простым и в его классической версии может быть сведено к следующей последовательности повторяющихся шагов:

1) выбрать событие (в некоторых версиях – несколько событий одновременно) среди всех событий, возможных в рассматриваемой системе;

2) согласно некоторому заранее определенному правилу определить вероятность того, что это событие произойдет.

3) принять решение – осуществить или отклонить осуществление рассматриваемого события.

4) обновить список возможных событий, принимая во внимание последствия последнего шага (если таковые имеются) и пересчитать их индивидуальные вероятности (если это требуется специфической реализацией алгоритма).

Практическое выполнение этой внешне простой схемы, однако, содержит так много деталей и «ноу-хау», что различные Монте-Карло программы, моделирующие по существу один и тот же физический процесс, могут не иметь в алгоритмической реализации практически ничего общего, за исключением случайной природы выбора индивидуального события, что является краеугольным камнем Монте-Карло алгоритма.

Случайные числа. Как уже говорилось ранее, методы Монте-Карло могут быть использованы, как для моделирования многочастичных явлений, так и для интегрирования функций путем случайной выборки из серии некоррелированных случайных чисел, образующих Марковскую цепочку. Совершенно очевидно, что степень достоверности предсказаний метода зависит от «степени случайности» используемых чисел.

Согласно оригинальной идее, предложенной Метрополисом и фон Ньюманом, все генераторы псевдослучайных чисел используют фиксированную длину слова цифрового компьютера. Позднее Лемер (1951) предложил метод, называемый конгруэнтным методом, в котором псевдослучайная последовательность генерируется через операцию modulo, которая обрезает старт-стоповые биты

большого целого числа, требующие больше компьютерной памяти, чем зарезервировано под длину слова. Математически это может быть выражено следующим образом:

$$(aR + c) \text{ modulo } n \rightarrow R,$$

где R – случайное число, n – большое целое число, a – множитель цифр, которые не должны иметь никаких закономерностей, c – число, которое не должно иметь нетривиального фактора общего с n .

Алгоритм стартует с так называемого числа – «зерна» R_0 , величина которого может быть выбрана случайным образом. На каждом следующем шаге R умножается на a , которое выбирается согласно следующим трем правилам: (1) если n является степенью 2, то есть используется бинарная схема, то a выбирается таким образом, что $a \text{ modulo } 8 = 5$; (2) a должно быть выбрано в интервале значений $0.01n$ и $0.99n$; (3) значения a не должны следовать простой регулярной зависимости. Следующим шагом к произведению aR добавляется число c , которое не должно иметь общих значений с n .

Генераторы случайных чисел обычно идут в поставке библиотек к программным продуктам. Эти алгоритмы, основанные, как правило, на методах описанных выше, генерируют набор случайных чисел, который равномерно распределен в интервале значений $(0,1)$. Большинство алгоритмов генерации случайных чисел привязаны к конкретному языку программирования и конкретной вычислительной платформе (главным образом в части работы с целыми числами, обработкой переполнений и т.д.).

Набор случайных чисел, полученный с использованием компьютерных программных продуктов, не может быть истинно случайным, так как пути, которыми он создается, полностью детерминированы. Стохастические элементы моделируются путем использования алгоритмов, генерирующих последовательности большой периодичности. Поэтому, случайные числа, полученные при помощи компьютерных алгоритмов, называются *псевдослучайными*. Периодичность большинства псевдослучайных последовательностей, полученных на 32-х разрядных компьютерах – порядка n , т.е. 2. Это вполне достаточное условие для большинства приложе-

ний, поскольку ошибка моделирования Монте-Карло уменьшается пропорционально $n^{-1/2}$, где n – число случайных попыток.

Модель Метрополиса. В задачах статистической механики выражения «метод Монте-Карло» и «метод выборки Метрополиса» – почти синонимы. Модель Метрополиса является весовым алгоритмом, т.е. алгоритмом, использующим для генерации состояний некоторого статистического ансамбля метод существенной случайной выборки для данного конкретного статистического ансамбля, который в случае термического равновесия характеризуется определенным предельным распределением вероятностей. Метод существенной выборки применительно к методу Монте-Карло упоминается в научных статьях уже в 1953 г. В этом методе есть несколько интересных сторон, присущих всем весовым методам. Во-первых, машинное время тратится в основном на расчет тех членов, которые внесут наиболее существенный вклад в сумму. Во-вторых, по сравнению с обычным методом Монте-Карло вычисления определенного интеграла, в сумму введены веса для учета «предвзятого» разыгрывания случайной величины.

Как уже обсуждалось ранее, термодинамическое состояние системы, состоящей из N классических частиц, может быть полностью определено тремя компонентами векторов позиций частиц, $r_1, \dots, r_N$, и тремя компонентами векторов их импульсов. Эти $6N$ компонент могут быть определены, как компоненты вектора Γ в $6N$ -разрядном фазовом пространстве.

Два состояния ансамбля Γ_i и Γ_j связаны между собой вероятностью перехода p_{ij} – вероятностью, что система перейдет из состояния i в состояние j . Определим величину функции плотности вероятности для i -го состояния, как $\rho(\Gamma_i)$, а j -го состояния, как $\rho(\Gamma_j)$, а матрицу перехода $i \rightarrow j$, как p_{ij} . Для расчета компонент матрицы перехода Метрополис предложил следующее решение:

$$p_{ij} = \begin{cases} \alpha_{ij} & \text{если } \rho(\Gamma_j) \geq \rho(\Gamma_i), i \neq j; \\ \alpha_{ij} \left(\frac{\rho(\Gamma_j)}{\rho(\Gamma_i)} \right) & \text{если } \rho(\Gamma_j) < \rho(\Gamma_i), i \neq j; \\ 1 - \sum_{i \neq j} p_{ij} & \text{если } \rho(\Gamma_j) = \rho(\Gamma_i), i = j, \end{cases} \quad (14.56)$$

где α – симметричная и стохастическая матрица марковской цепочки. Как следует из записанной выше формы матрицы вероятно-

стей, для случая, когда $\rho(\Gamma_j) < \rho(\Gamma_i)$, для реализации алгоритма Метрополиса требуется только знание отношения $\rho(\Gamma_j)/\rho(\Gamma_i)$ и нет необходимости в знании статсуммы ансамбля Z_{NVT} . При этом,

$$\sum_j p_{ij} = 1 \text{ и } \rho(\Gamma_i) p_{ij} = \rho(\Gamma_j) p_{ji}. \quad (14.57)$$

Первое уравнение отражает тот факт, что любое состояние Γ_i должно существовать где-то в фазовом пространстве. А второе уравнение указывает на принцип *микроскопической обратимости*. Это может быть использовано, в частности, для того чтобы продемонстрировать, что предельное распределение марковской цепочки есть функция распределения плотности вероятности.

Алгоритм Метрополиса основан на идее выбора случайным образом или систематически нового «пробного» состояния системы Γ_j , производя выборку из стохастической матрицы согласно:

$$\alpha = \frac{1}{N},$$

где N – число возможных положений частиц. После чего производится оценка изменения конфигурационной энергии системы в результате перехода системы из состояния i в состояние j , согласно отношению $\rho(\Gamma_j)/\rho(\Gamma_i)$.

Для этого, в подходе Метрополиса каждому из N атомов ансамбля приписывается некое начальное положение. После чего для полученной конфигурации рассчитывается значение Гамильтониана. Дальнейшая перестройка созданной начальной конфигурации системы зависит от predetermined макроскопических величин. В канонической и микроканонической системах predetermined число ее элементарных составляющих.

В моделях Монте-Карло с изменяющимися положениями частиц каждая последующая новая конфигурация создается путем случайного или систематического выбора одного из атомов, расположенного в позиции i и его последующего перемещения в новую пробную позицию j . Этот переход соответствует переходу системы из точки (Γ_i) в точку (Γ_j) фазового пространства. В результате такого перемещения система изменит энергию с $H(\Gamma_i)$ на $H(\Gamma_j)$. Отметим, что такое случайное смещение атома не приводит к изменению состава системы.

Такое перемещение принимается с определенной вероятностью. В каноническом и микроканоническом ансамблях рассчитывается изменение Гамильтониана системы, $\Delta H(\Gamma_{i \rightarrow j}) = H(\Gamma_j) - H(\Gamma_i)$, связанное с переходом системы в новую конфигурацию:

1) если величина энергии новой конфигурации меньше, чем энергия предыдущей конфигурации, то такое смещение будет приводить систему в состояние с меньшей энергией. Поэтому такой переход немедленно принимается, и смещенная частица остается в своем новом положении.

2) если величина энергии больше, чем на предыдущем шаге, то смещение принимается только с определенной вероятностью $\rho(\Gamma_j)/\rho(\Gamma_i)$, которая в случае канонической системы описывается фактором Больцмана:

$$\frac{\rho(\Gamma_j)}{\rho(\Gamma_i)} = \exp\left(-\frac{\Delta H(\Gamma_{i \rightarrow j})}{k_B T}\right). \quad (14.58)$$

Таким образом, вероятность принятия изменения конфигурации для положительного изменения Гамильтониана пропорционально:

$$p_{i \rightarrow j} \propto \exp\left(-\frac{\Delta H(\Gamma_{i \rightarrow j})}{k_B T}\right).$$

Следующим шагом в схеме Метрополиса выбирается случайное число, ξ , из интервала значений $(0,1)$: если выбранное случайное число $\xi \leq p_{i \rightarrow j}$, то событие принимается и система переводится в состояние с новой конфигурацией. В противном случае, событие отклоняется. Если новая конфигурация отклонена, система возвращается в предыдущее состояние, и вся процедура со случайным выбором атома и его смещением повторяется.

В большом каноническом ансамбле концентрация элементарных составляющих системы не фиксирована. Новая конфигурация системы j создается путем случайного выбора одного из атомов системы и предполагается, что он обменивается местами с атомом другого типа. Это процедура, в отличие от рассмотренного выше случая канонического и микроканонического ансамблей, влияет на изменения химического состава системы.

Аналогично процедуре, описанной выше, изменение конфигурации принимается с определенной вероятностью. В случае большого канонического ансамбля рассчитывается изменение энергии

$\Delta U(\Gamma_{i \rightarrow j})$, связанное с изменением состава. Принятие новой конфигурации оценивается согласно следующему критерию: если значение величины энергии новой конфигурации меньше, чем предыдущей, то изменение конфигурации принимается. Однако, если величина энергии новой конфигурации больше, то изменения принимаются с определенной вероятностью. Вероятность принятия композиционного изменения в большом каноническом ансамбле для положительной величины $\Delta U(\Gamma_{i \rightarrow j})$ имеет вид

$$p_{i \rightarrow j} \propto \exp\left(-\frac{\Delta U(\Gamma_{i \rightarrow j})}{k_B T}\right),$$

где ΔU – изменение суммы энергий смещения и химического потенциала смеси. Если новая конфигурация отклонена, система возвращается в исходное состояние, и процесс выбора нового атома и изменения состояния системы повторяется.

Схема Метрополиса выбора событий в моделировании Монте-Карло является базовой и используется практически во всех широко используемых моделях Монте-Карло.

Модель Изинга является одной из простейших и основополагающих *спиновых моделей*. Данная модель относится к широкому классу *решеточных* моделей, в которых внутренняя энергия системы рассчитывается, как сумма парных взаимодействий спинов частиц, расположенных в узлах регулярной решетки. Изменение энергии в спиновой модели есть результат переориентации спина, а не смещения частицы из ее положения и/или обмена частицами их позициями в решетке. Спины в данной модели представляют собой магнитные моменты атомов в твердом теле, взаимодействующие друг с другом и внешним магнитным полем. Это, несомненно, является частным случаем и приемлемо для моделирования исключительно магнитных систем, и отражает тот факт, что оригинальная модель Изинга разрабатывалась специально для моделирования ферромагнитного упорядочения в веществах или бинарных сплавах. В отличие от модели Изинга, в *модели Поттса*, также представляющей класс спиновых моделей, спины могут представлять более-менее случайные свойства твердого тела. Модель Поттса иногда называется обобщенной или много-спиновой моделью

Изинга. Моделирование с использованием спиновой модели Потта, как правило, относится к моделированию мезоскопического уровня.

Характерной особенностью классической модели Изинга является то, что она ограничена рассмотрением взаимодействия ближайших соседей. Однако существуют также модели, разработанные на основе модели Изинга, которые учитывают взаимодействия и более дальнего порядка. Такие модели называются *расширенными моделями Изинга*. Дополнительным упрощением, положенным в основу классической модели Изинга, является то, что кинетическая энергия узлов решетки принимается равной нулю.

Итак, рассмотрим решетку, состоящую из N узлов. Свяжем с каждым i -ым узлом решетки число $s = \pm 1$, характеризующее направление магнитного момента атома. Данная картина характерна для частиц с полуполым спином. В классическом варианте модели Изинга спины рассматриваются, как классические степени свободы и, используемые в квантовой механике, правила коммутации углового момента не вводятся. Однако, расширенная модель Изинга, которая использует квантовый подход, также существует и называется *моделью Гейзенберга*.

Любое микросостояние решетки задается набором переменных $\{s_1, s_2, \dots, s_N\}$. Учитывая, что макроскопические свойства системы определяются свойствами достигаемых ею микросостояний, зависимость полной энергии системы, E , от конфигурации спинов при наличии магнитного поля $\mathbf{B}$ в классической модели Изинга записывается как:

$$E = -J \sum_{\langle i, j \rangle}^N s_i s_j - B \sum_{i=1}^N s_i, \quad s_i = \pm 1, \quad (14.59)$$

где $\langle i, j \rangle$ означает, что сумма берется по всем ближайшим соседним парам спинов, константа обменной связи, J , характеризует силу взаимодействия соседних спинов.

В случае $J > 0$ (уравнение 14.59), для системы реализуется состояние с преимущественной ориентацией спинов $-\uparrow\uparrow$ и $\downarrow\downarrow$ (т.е. одинаковая ориентации спинов ближайших соседей), которое энергетически более выгодно, чем состояние, в котором спины соседних атомов ориентированы в противоположных направлениях $-\uparrow\downarrow$ и $\downarrow\uparrow$. Это означает, что для $J > 0$ состояние с наименьшей полной

энергией является ферромагнитным. Если $J < 0$, то с энергетической точки зрения более предпочтительными оказываются состояния $\uparrow\downarrow$, $\downarrow\uparrow$, для которых соседние спины антипараллельны. Следовательно, среднее число спинов, сориентированных в одном направлении, равно нулю – антиферромагнитное состояние.

При наложении внешнего магнитного поля, B (уравнение 14.59), спины $\uparrow$ и $\downarrow$ приобретают дополнительную внутреннюю энергию, равную $\pm B$, где знак зависит от ориентации спина по отношению к вектору приложенного магнитного поля.

Далее примерный алгоритм моделирования двумерной системы, состоящей из N спинов, методом Монте-Карло может состоять из следующей последовательности действий.

1. Задание числа спинов решетки $N_{\text{спин}}$.
2. Задание числа шагов метода Монте-Карло на спин.
3. Задание ориентации спинов в узлах решетки в момент времени $t = 0$ (начальной конфигурации системы).

Все возможные конфигурации системы определяются заданием значений всех спиновых переменных, число которых составляет 2^N , а вклад любой из 2^N спиновых конфигураций определяется функцией распределения для канонического ансамбля.

4. Выбор случайным образом одного из спинов системы и изменение его ориентации.

5. Вычисление изменения энергии, ΔE , в результате изменения ориентации спина согласно уравнению 14.59.

6. Если энергия новой конфигурации меньше, чем энергия предыдущего состояния системы, то событие принимается. Если же $\Delta E > 0$, т.е. перевод системы в новое состояние сопровождается повышением энергии, то разыгрывается следующая вероятностная процедура подобная процедуре Метрополиса.

6а. Для этого рассчитывается вероятность, p , реализации такого события, приводящего к изменению энергии, ΔE :

$$p \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right).$$

6б. Генерируем некое случайное число, $0 < \xi < 1$. Если рассчитанная вероятность $p \leq \xi$, то такое событие принимается. В противном случае, событие – отклоняется.

7. Повторение пп. 4–6 (число повторений равно числу спинов в системе).

8. Повторение пп. 4–7 (число повторений равно числу шагов метода Монте-Карло на спин).

Таким образом, в результате выполнения алгоритмической процедуры можно проследить эволюцию спинового распределения в системе и определить статистически среднее распределение и значение магнитного момента системы для данных конкретных условий вычислительного эксперимента, как-то: величина магнитного поля и, возможно, температура.

Заметим, что в модели Изинга спины должны выбираться случайно, что позволит избежать множественного учета периодически повторяющихся конфигураций. Следует также учесть граничные условия. В качестве таковых целесообразно выбрать периодические (тороидальные в двумерном случае) граничные условия, что обеспечит равное число взаимодействий для всех спинов в изучаемой системе.

Здесь же упомянем другие спиновые модели, имеющие прямое отношение к области моделирования свойств материалов. Кроме уже упомянутых выше моделей Поттса и Гейзенберга, также используются модели решеточного газа и модели приближения молекулярного поля, кластерный вариационный метод и модель Брэгга–Вильямса–Горски. Все эти модели объединяет общая особенность: эволюционные и термодинамические свойства моделируются с использованием переориентации спина частицы, в некотором случайном узле регулярной решетки, с последующим определением взвешенного значения изменения энергии с использованием подхода выборки Метрополиса.

Метод Кинетического Монте-Карло. Для того, чтобы в кристаллах с дефектами исследовать кинетические эффекты на масштабах длин, намного превышающих достижимые в рамках расчетов методом теории функционала плотности, необходимо применять альтернативные методы моделирования. Двумя самыми широко распространенными подходами, имеющими дело с ячейками, содержащими миллионы атомов, являются молекулярная динамика и кинетическое Монте-Карло. Выбор между этими методами обычно делается, исходя из временной шкалы, характерной для рассматриваемых процессов, протекающих в кристаллах. Для исследе-

дования кинетики диффузии дефектов и их кластеризации при различных температурах кристалла и уровнях его легирования наиболее адекватным вычислительным инструментом является решеточное кинетическое Монте-Карло (РКМК). Использование для определения вероятности диффузионных переходов набора параметров (таких как энергии образования дефектов, их связи между собой, барьеров миграции и т.д.), полученных из первопринципных расчетов, гарантирует высокую надежность предсказаний РКМК.

Массоперенос в твердых телах происходит обычно как последовательность индивидуальных событий – диффузионных скачков, которые могут, в общем случае, описываться как обмен положениями пар атомов или точечных дефектов в решетке. Достаточно часто (например, при исследовании диффузии примесей замещения по вакансионному механизму) встречается ситуация, когда одна частица является собственным точечным дефектом, в то время как другая – реальным атомом (решеточным или примесным). Индивидуальные скачки происходят беспорядочно и их вероятности в единицу времени (частоты), p_i , зависят от природы обменивающихся частиц, расстояния между ними и, как правило, химического состава окружающей их среды. Обычно перескакивающая частица имеет выбор между несколькими возможностями скачка, и никогда нельзя сказать заранее, какое конкретное событие, из имеющих ненулевую частоту, произойдет в заданном временном интервале. Иными словами, стартуя с любой фиксированной начальной конфигурации диффундирующих частиц в кристалле, можно представить множество существенно различных последовательностей скачков и, следовательно, не имеет большого смысла отслеживать эволюцию каждой отдельной частицы. Решеточное кинетическое Монте-Карло как раз и предназначено для «макроскопического» описания ансамбля диффундирующих частиц, например, когда основной интерес представляет статистика образования различных кластеров за определенное время, которая сравнительно слабо чувствительна к подробностям кинетического поведения отдельных частиц при образовании кластеров.

В стандартном численном РКМК эксперименте рассматривается небольшая часть соответствующей кристаллической решетки с некоторой начальной конфигурацией распределения атомов примеси и точечных дефектов. Если задан алгоритм, позволяющий опреде-

лять частоты скачков подвижных частиц в любом конкретном локальном химическом окружении, то метод позволяет проследивать кинетику ансамбля дефектов и примесей, последовательно выбирая достаточно маленькие интервалы времени и позволяя подвижным дефектам перескакивать в соседние узлы решетки с вероятностями, соответствующими текущей конфигурации дефекта. В результате последовательного проведения такого вычислительного алгоритма получается некоторая конкретная реализация чисто стохастического процесса движения дефектов и их взаимодействия между собой. Однако в случаях, когда-либо число частиц в ячейке моделирования, либо число прогонов программы с подобными начальными условиями являются достаточно большими, моделирование обеспечивает репрезентативную качественную картину «средних» тенденций развития ансамбля дефектов.

Очевидно, для того чтобы разумно представить кинетику реальных систем, даже ограничиваясь грубым «средним» поведением, вычислительный Монте-Карло эксперимент должен удовлетворять определенным требованиям, которые могут быть грубо разделены на две категории, а именно, – адекватности определения вероятностей всех диффузионных скачков перед каждым МК шагом и адекватности алгоритма движения частицы (осуществления собственно МК шага). Для обоих аспектов МК моделирования в литературе предложены различные алгоритмические решения, как правило, учитывающие специфику моделируемых систем. Однако, независимо от конкретного вида алгоритмов, разумное описание конкретных атомных систем требует использования зависимых от системы параметров, которые являются для программы внешними (входными) данными. Поскольку, как правило, результаты МК моделирования весьма чувствительны к значениям используемых параметров, адекватность входных данных является существенным фактором надежности предсказаний численного эксперимента.

Основные события. Различия в МК кодах возникают уже на самом первом шаге, связанном с выбором того, что рассматривать в качестве основных событий для конкретной моделируемой системы. Оставаясь в рамках проблемы отжига и кластеризации дефектов и атомов примеси в твердом теле, можно рассматривать в качестве индивидуальных все различные объекты, встречаемые в системе, включая изолированные дефекты, атомы примеси, ком-

плексы разных размеров и конфигураций, см. рис. 14.4,*а*. В этом случае нетривиальное событие можно определить, как преобразование одного или нескольких объектов в некоторые другие объекты. Например, когда два объекта типа «моновакансия» оказываются на расстоянии ближе некоторого предельного, они преобразуются в новый объект «дивакансия» со свойствами (подвижность, тепловая стабильность, вероятность захвата на других объектах, и т.д.), характерными для этого специфического типа объекта и не имеющими, вообще говоря, ничего общего со свойствами тех объектов (в данном конкретном случае – моновакансий), из которых он реально состоит. Этот подход обычно называется **«объектное Монте-Карло»**.

С другой стороны, можно не забывать, что кристаллические твердые тела состоят из атомов, занимающих узлы решетки, и вероятность события типа «диффузионный перескок» может быть определена для любого атома и точечного дефекта в зависимости от его положения и локального химического окружения. При этом кластеры дефектов рассматриваются как совокупность составляющих их атомов или точечных дефектов, рис. 14.4,*б*. Последний подход носит название **«решеточного»** или **«атомистического» Монте-Карло**.

Отметим, что оба подхода имеют как сильные, так и слабые стороны, и в практических расчетах являются скорее дополняющими, чем конкурирующими. Однако полностью различная природа элементарных событий в этих подходах подразумевает существенные различия и в алгоритмической реализации, и в основных наборах специфических для данной системы входных параметров, даже если речь идет об одной и той же физической системе.

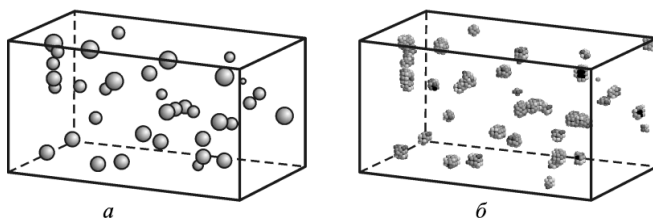


Рис. 14.4. Соотношение между объектным (*а*) и решеточным (*б*) методами Монте-Карло. Один и тот же набор кластеров в первом случае представлен как совокупность индивидуальных объектов, во втором – как совокупность индивидуальных атомов различного типа

Кинетическое поведение системы. Значительные различия между МК кодами могут быть связаны и с конкретной реализацией «вероятностного» шага алгоритма. Один из аспектов этих различий связан с выбором критериев принятия/отбрасывания события, который диктуется целью моделирования. Во многих приложениях цель моделирования состоит в том, чтобы как можно быстрее найти требуемое (например – наиболее энергетически выгодное) конечное состояние, независимо от того насколько физически разумны были промежуточные состояния системы во время расчета. В других случаях основной интерес представляет наиболее энергетически выгодное конечное состояние, которое в реальных системах может быть вообще недостижимо за разумные времена. Алгоритмы Монте-Карло, позволяющие воспроизводить физически осмысленные пути эволюции исследуемой системы, обычно называются «кинетическими».

В рамках «кинетических» алгоритмов конкретные программы различаются, в частности, «локальной» или «глобальной» природой используемого критерия принятия события. В классических схемах МК каждое последующее событие выбирается случайным образом из всех вообразимых событий, после чего вероятность совершения МК шага вычисляется «локально», только для данного конкретного события. Это делает алгоритм сравнительно простым в реализации и очень часто – исключительно быстрым, потому что расчет вероятности единичного события требует информации только об объектах в непосредственной близости от объекта, участвующего в событии. Однако когда подавляющее число мыслимых событий имеет нулевую или очень низкую вероятность, эффективность такого алгоритма становится низка, потому что большинство отобранных событий не принимается. Альтернативный подход требует предварительного определения вероятностей всех событий, которые могут случиться на текущем шаге МК и выбор объекта для диффузионного скачка производится только из событий с ненулевой (или просто достаточно высокой) вероятностью. Это позволяет отказываться с самого начала от всех «пустых» событий, что частично компенсирует зачастую достаточно трудоемкий перерасчет вероятностей отдельных событий перед каждым МК шагом. Однако такой перерасчет дает очень важное преимущество перед алгоритмами, основанными на локальных критериях

принятия событий, позволяя отслеживать развитие системы в зависимости от реального времени, а не просто от числа проделанных МК шагов.

Действительно, зная текущие частоты всех возможных событий, можно вычислить полную вероятность осуществления хотя бы одного (любого) события, p , как сумму всех текущих вероятностей событий, p_i :

$$P = \sum_i p_i. \quad (14.60)$$

Тогда среднее время Δt требующееся для реализации одного события, отбираемого из всех возможных с учетом его индивидуального вклада в полную вероятность P , можно оценить как $\Delta t = 1/p$. Этот временной интервал и выбирается в качестве длительности последующего шага МК. Алгоритмы, позволяющие отслеживать время эволюции моделируемой системы, называются **алгоритмами «непрерывного времени»**.

Определение вероятностей событий. Согласно общей теории диффузии, частота p_i для элементарного события i , представляющего собой диффузионный скачок, может быть выражена в форме закона Аррениуса:

$$f_p = f_0 \exp(-(E_{sp} - E_{in}) / k_B T), \quad (14.61)$$

где f_0 – некая константа с размерностью обратного времени, E_{sp} – энергия атомной системы в момент, когда обменивающиеся атомы находятся в конфигурации «седловой точки», E_{in} – энергия атомной системы перед скачком и $k_B T$ имеет его обычное значение произведения постоянной Больцмана на абсолютную температуру. Температура системы, как правило, может варьироваться в соответствии с рассматриваемой задачей, но входящие в формулу (14.61) энергетические параметры, являются свойствами моделируемой системы и должны быть определены вне программы КМК. Часто эти энергии зависят не только от того, какая пара частиц участвует в скачке, но и в каком окружении эти частицы находятся. Ближайшие соседи перескакивающих частиц, а иногда также вторые, третьи, и соседи большего порядка могут внести свой вклад в изменения энергии, связанные с диффузионными скачками. За исключением простейших модельных ситуаций, полное число возможных атомных конфигураций является настолько большим, что

не представляется возможным точно задать всю совокупность возможных энергий физически различных диффузионных скачков, что приводит к необходимости использования различных упрощений.

На практике доступная для моделирования информация крайне ограничена и сводится к энергии образования индивидуальной диффундирующей частицы в решетке и энергии связи между парами частиц одного или различных типов. Энергии активации диффузии частиц известны надежно далеко не всегда, поскольку их расчеты и/или экспериментальные измерения крайне сложны. Для того чтобы прийти к физически разумным результатам, приходится использовать интерполирование энергетических параметров, исходя зачастую из «минимального набора» данных.

Наиболее часто используемой моделью расчета энергий частиц в равновесных положениях на решетке является приближение «парных связей». Такой вид модели предполагает, что полная энергия кристалла E всегда может быть представлена как сумма вкладов от каждой пары атомов в кристалле:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N E_{ij}, \quad (14.62)$$

где N – полное число атомов в кристалле. Обычно предполагается, что вклад E_{ij} от пары атомов зависит только от химической природы атомов этой пары и от расстояния между ними. Также предполагается, что взаимодействие уменьшается с увеличением расстояния, так что вклады от атомных пар, разделенных расстояниями свыше некоторого критического, исчезающе малы. Удобство модели парных связей в том, что вклады E_{ij} можно выразить через энергии связи пар частиц на бездефектной кристаллической решетке, что позволяет использовать для их расчета квантовомеханические методы или полуэмпирические потенциалы.

Нередко оказывается, что для каких-то диффузионных скачков энергии седловой точки не известны. В этом случае приходится постулировать дополнительное приближение для энергии в положении седловой точки скачка, E_{sp} . Наиболее часто используется представление вида:

$$E_{sp} = E_m + \max(E_{in}, E_{\beta}), \quad (14.63)$$

где E_f – энергия системы после скачка и E_m – барьер миграции. Такой выбор гарантирует, что отношение вероятностей перехода для прямого и обратного скачка удовлетворяет фундаментальному соотношению, известному как «принцип детального равновесия». В самом простом подходе, наиболее широко используемом в практике МС моделирования, зависимостью барьера миграции от окружения обменивающейся пары атомов пренебрегается и предполагается, что он соответствует барьеру для тех же самых частиц в идеальной кристаллической решетке матрицы. Следующим, более сложным приближением является учет вкладов в барьер миграции от атомов, являющихся ближайшими соседями от положения седловой точки диффузионного скачка для пары обменивающихся положениями частиц. Однако это возможно только при наличии соответствующей информации относительно энергий указанных вкладов.

Сама же процедура принятия или отклонения события в КМК проводится подобно описанной выше процедуре Метрополиса.

14.4. Методы мезоскопического моделирования

Количественное исследование и предсказание эволюции микроструктуры материала, а также определение зависимостей «микроструктура материала – его физические свойства» является, пожалуй, одной из наиболее активно разрабатываемых областей вычислительного материаловедения. Эволюция микроструктуры на микро- и мезоуровнях, как правило, является термодинамически неравновесным процессом, в большой степени управляемым кинетикой процесса. Иными словами, «термодинамика» определяет основные направления развития микроструктуры, в то время как «кинетика» выбирает один из наиболее вероятных путей развития микроструктуры. Неравновесный характер эволюции микроструктуры приводит к необходимости учета большого числа различных типов дефектов решетки и взаимодействий.

Исследование микроструктурных особенностей на реальных временных и размерных шкалах, для предсказания макроскопических свойств материала, требует рассмотрения значительных объемов материала. Однако, вследствие того, что в этом случае мы вынуждены иметь дело с большим числом атомов ($\sim 10^{23}$ см⁻³), моде-

лирование с использованием прямых решений уравнения Шредингера или с использованием других феноменологических атомистических подходов не представляется возможным. Поэтому, в большинстве случаев, для задач мезоскопического масштаба вводятся континуальные модели, в которых точные или приближенные решения уравнений движения всех атомов заменяются на усредненные соотношения и феноменологические кинетические уравнения. При этом разнообразие мезоскопических процессов и их механизмов не позволяет, к сожалению, создать одного, универсального, метода построения мезоскопических моделей.

К настоящему моменту разработано огромное множество статистических, феноменологических и эмпирических моделей, как для случая пространственно не дискретизированного моделирования, так и для случая моделирования дискретного, как по пространству, так и по времени. В последнем случае, континуальная модель учитывает явным образом свойства дефектов решетки.

Последние пятьдесят лет, классические феноменологические мезоскопические модели, которые были дискретны по времени, но не по пространству, разрабатывались и использовались в применении к изучению вопросов пластичности кристаллов, явлений рекристаллизации, и фазовых переходов. Эти модели, как правило, обеспечивают скорее статистические, нежели дискретные решения, и могут быть использованы без применения трудоемких численных методов. Поэтому они часто используются, как основа для получения феноменологических уравнений, которые в дальнейшем могут быть использованы при моделировании, например, методом конечных элементов. Однако так как такое описание дает только некую усредненную картину отклика материала на изменения внешних параметров, то оно ограничено только статистическими предсказаниями и не отражает особенности эволюции микроструктуры материала. Поэтому в последние годы, на первый план выходят методы, которые дискретны, как по пространству, так и по времени, и которые учитывают термодинамику и кинетику отдельных дефектов кристаллической структуры (табл. 14.3). Таким образом, модели данного типа используют меньше феноменологических предположений, чем пространственно не дискретизированные модели и, как следствие, обладают большей предсказательной силой.

Выделяют шесть основных групп методов, описывающих системы и протекающие в них процессы на мезоуровне, а именно: пространственно-дискретизированную дислокационную динамику; обобщенную модель Гинзбурга–Ландау; детерминистические и стохастические методы клеточного автомата; кинетические многоуровневые модели Поттса; топологические и компонентные модели; модели топологических сетей и вершинные модели.

Таблица 14.3

Типы и области применения методов, обладающих свойством временной и пространственной дискретизации, класса мезоуровня

Модели моделирования, обладающие свойством временной и пространственной дискретизации, класса мезоуровня	Область применения методов
Дислокационная динамика	Пластичность, текстуры, разрушение
Модели фазового поля или обобщенная модель Гинзбурга–Ландау	Диффузия, фазовые переходы, рост зерен
Детерминистические и стохастические методы клеточного автомата	Диффузия, теплопроводность, фазовые переходы, рекристаллизация, рост зерен
Кинетические многоуровневые модели Поттса	Фазовые переходы, рекристаллизация, рост зерен
Топологические и компонентные модели	Фазовые переходы, рекристаллизация, рост зерен
Модели топологических сетей и вершинные модели	Динамика границ, динамика сетей, зарождение, рост зерен

Все эти методы объединяет общее свойство, они не описывают динамику системы на атомных масштабах, а рассматривают систему как континуум. Это означает, что в рамках мезоскопических моделей дефекты кристаллической решетки рассматриваются, как объекты, инкорпорированные в некую гомогенную матричную среду, посредством которой и осуществляется их взаимодействие. Соответствующие уравнения таких математических моделей обычно не вводят явным образом внутренних пространственных или временных масштабов. Классификация этих подходов, как методов моделирования микро- или мезоуровня в каком то смысле условна

и зависит от конкретной используемой в подходе физической модели. Континуальные мезоскопические модели, включающие в себя учет дефектов кристаллической решетки, обычно используют набор феноменологических частных дифференциальных кинетических уравнений и уравнений состояния. Вид этих дифференциальных уравнений, их коэффициенты и переменные отражают соответствующие временные и пространственные характеристики изучаемой системы, а также уровень дискретизации, характерный для метода, используемого для решения этих уравнений (метод конечных элементов, метод Монте-Карло и т.п.). Переменные в этих моделях, относящиеся к состоянию системы (например, атомные концентрации, плотность дислокаций, различные структурные параметры, смещения, или ориентация решетки) обычно описываются координатами пространственной сетки. Применяемые же к ним дифференциальные уравнения определяются характером взаимодействия (короткодействующий или далекодействующий). Так, модели Поттса, клеточного автомата и различные топологические подходы активно используются для моделирования различных поверхностей раздела, описывающихся короткодействующими взаимодействиями. Модели же дискретной дислокационной динамики разработаны для моделирования линейных дефектов и, поэтому, рассматривают далекодействующие взаимодействия.

Пространственно-дискретизованное моделирование дислокаций предполагает рассмотрение идеализированной дислокации без учета структуры ее ядра. В этой модели дислокация – некий линейный дефект, погруженный в гомогенную, изотропную или анизотропную, линейную упругую среду. Такая модель применима, как для случая прямых бесконечных дислокаций, так и для моделирования сегментов дислокаций. Моделирование в этом случае основано на дискретном моделировании динамики отдельных дислокаций, в котором время и положение каждого дефекта рассматриваются как независимые переменные. Динамика дислокаций, как правило, описывается исходя из предположений феноменологических законов вязкости для каждой дислокации или на основании второго закона Ньютона для дислокационного сегмента. Временная эволюция положений дислокаций определяется с использованием алгоритмов конечных разностей.

Модели кинетического фазового поля типа Гинзбурга-Ландау и Кана-Хилларда представляют собой группу общих и очень гибких феноменологических континуальных подходов, которые позволяют описывать явления непрерывного и квази-непрерывного фазового разделения в когерентных и некогерентных системах на наноскопическом и мезоскопическом уровнях. Оригинальная версия подхода Гинзбурга–Ландау была разработана для решения проблем электромагнетизма с неконсервативными полевыми переменными – определения концентрационного распределения куперовских пар. Однако данный подход также может использоваться для нахождения параметров непрерывно сохраняющегося распределения атомных концентраций и не сохраняющихся квази-непрерывных структурных и/или ориентационных параметров в когерентных и некогерентных системах. Подходы фазового поля, как правило, основаны на предположении, что материал однороден, и что химическая составляющая функционала плотности свободной энергии может быть выражена в форме Ландау. В тех версиях, в которых рассматриваются только консервативные полевые переменные (метод Кана–Хилларда), метод фазового поля ограничен только описанием изоструктурных фазовых переходов. В этом случае фазы могут отличаться друг от друга только концентрациями, но не дальним порядком и не кристаллической структурой.

Модели фазового поля могут рассматриваться как набор кинетических уравнений Онзангера, дополненные соответствующим функционалом свободной энергии, который может зависеть от таких величин, как атомные или бозонные концентрации и дальний порядок. Для перевода данного подхода в форму, дискретную по времени, указанные переменные рассматриваются, как переменные поля. Знание зависимости переменных от пространственных координат дает возможность описывать неоднородные системы и структурные поля, и позволяет моделировать кинетику выпадения фаз и их результирующую морфологию.

Идея **клеточных автоматов** появилась в конце сороковых годов XX в. Она была задумана и сформулирована Джоном фон Нейманом и Конрадом Цусе независимо друг от друга как универсальная вычислительная среда для построения, анализа и сравнения характеристик алгоритмов. В методе клеточных автоматов моделируемая среда рассматривается как ансамбль структурных элемен-

тов (клеточных автоматов) конечного размера, взаимодействующих по определенным правилам и законам. Клеточный автомат – это математический объект с дискретным пространством и временем. Пространство представляет собой поле, состоящее из набора клеток, образующих некоторую периодическую решетку. Время – последовательность шагов или поколений. Состояние каждой клетки определяется как функция от состояний клеток в некоторой её окрестности на предыдущем шаге. Эта функция одинакова для всех клеток поля. Таким образом, клеточный автомат представляет собой систему, поведение которой полностью определяется текущим состоянием поля и локальными взаимодействиями. Такая структура весьма удобна для моделирования различных физических, биологических и информационных процессов, особенно если среду нельзя рассматривать как непрерывную.

Применение клеточных автоматов позволяет получить сложное поведение без использования сложного и громоздкого математического описания. Различные методы клеточных автоматов активно применяются при решении широкого класса прикладных задач по описанию разнообразных процессов: физических, химических, биологических, гидродинамических и др.

Например, данный класс методов позволяет производить расчёт быстро протекающих динамических процессов таких, как распределение энергии в деформируемом твёрдом теле, не решая сложных дифференциальных уравнений, использование которых зачастую является весьма затруднительным.

Применительно к задачам, связанным с описанием процессов деформации и структурной перестройки твёрдых тел, методы клеточных автоматов оказались весьма эффективными. Так, с их помощью моделировались процессы рекристаллизации, деформационного упрочнения, пластической деформации, и т.д.

В настоящее время активно развивается метод подвижных клеточных автоматов. Данный метод применяется для решения задач компьютерного конструирования новых материалов, исследования закономерностей процесса разрушения хрупких материалов, исследования формирования динамических дефектов и их роли в процессе деформации и разрушения гетерогенных материалов и структур, изучения нелинейных эффектов в твёрдых телах при высокоэнергетическом воздействии, исследования закономерностей пове-

дения геологических сред при динамических воздействиях, моделирования пластичного поведения образца на основе модификации функции отклика автоматов, и т.д. В целом, данный метод позволяет моделировать процесс растрескивания и множественную генерацию повреждений.

В применении к задачам материаловедения, элементы, составляющие моделируемую среду, характеризуются набором параметров, которые однозначно определяют его состояние. Этими параметрами могут быть, в частности, фазовый состав, температура, теплофизические и механические характеристики материала, составляющего клеточный автомат, параметры межавтоматного взаимодействия. При этом важной проблемой метода является выбор размера отдельного автомата d_i и установление правильного соответствия между свойствами элемента и его масштабом. Общего правила определения величины d_i , позволяющей корректно описывать процессы, происходящие на рассматриваемом масштабном уровне, не существует. Конкретный выбор d_i определяется условиями рассматриваемой задачи. Так, элементы могут составлять отдельные зёрна поликристалла, частицы порошковой смеси, фрагменты блоковых сред или структур и т.д. Отметим, что подобное представление моделируемой среды является общим для всех методов дискретного подхода в механике.

Принципиальным отличием метода подвижных клеточных автоматов от метода классических клеточных автоматов является введение предположения о возможности пространственного перемещения дискретных элементов среды за счет взаимодействия с соседями. Следствием способности автомата изменять свое пространственное положение является возможность смены окружения подвижных частиц в результате их перегруппировки. Поскольку в рамках метода клеточных автоматов всякое качественное изменение состояния системы должно реализовываться путем переключения состояния автоматов, для реализации новой способности в методе подвижных клеточных автоматов вводится новый тип состояний – «пространственное отношение пары элементов». Введение данного типа состояний можно рассматривать как расширение существующего в классическом подходе формализма, оперирующего состояниями отдельного автомата. В качестве основного параметра нового типа состояний рассматривается величина перекрытия пары

элементов (h_{ij}), определяемая через изменение расстояния между центрами масс взаимодействующих автоматов по сравнению с равновесным расстоянием.

Этот метод позволяет в явном виде описывать такие важные эффекты как разрушение, образование частиц износа, перемешивание материала, образование мостиков адгезионного схватывания, что даёт возможность моделировать поведение материала в динамике и детально исследовать механизмы эволюции структуры, отвечающие за те или иные закономерности контактного взаимодействия. Эволюция среды в этом случае описывается уравнениями трансляционного движения, учитывая силы, действующие между автоматами ij .

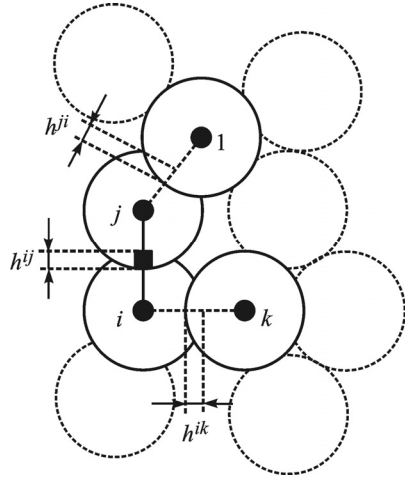


Рис. 14.5. Подвижные клеточные автоматы

$$\frac{d^2 h^{ij}}{dt^2} = \left(\frac{1}{m^i} + \frac{1}{m^j} \right) p^{ij} + \sum_{k \neq j} C(ij, ik) \psi(\alpha_{ij, ik}) \frac{1}{m^i} p^{ik} + \sum_{\ell \neq i} C(ij, j\ell) \psi(\alpha_{ij, j\ell}) \frac{1}{m^j} p^{j\ell}.$$

Здесь m_i это масса автомата i , p_{ij} — это сила, действующая между автоматами i и j , $C(ij, ik)$ — коэффициент, ассоциированный с переносом параметра h из пары ij к ik , $\psi(\alpha_{ij, ik})$ — угол между направлениями ij и ik . Вращательные движения также могут быть учтены с точностью, определяемой размером клеточного автомата. Следует отметить, что уравнения полностью аналогичны уравнениям движения для многочастичной среды.

По своей сути **модель Поттса** — это обобщенная модель Изинга, для случая системы, состоящей из более чем двух компонент ($q > 2$). Оригинальная Монте-Карло модель Поттса была разработана для нахождения некоторого физического параметра системы

среднего по ансамблю на основе учета взаимодействия ближайших соседей. При этом в Гамильтониане учитывается взаимодействие только «неподобных» соседей. В области материаловедения данная модель активно используется для моделирования таких процессов, как фазовые переходы, коалесценция, рекристаллизация и рост зерен.

Геометрические и компонентные модели в основном используются для моделирования процессов рекристаллизации и роста зерен в кристаллах. Как правило, моделирование с использованием данных моделей предполагает построение топологии типа Вигнера-Зейтца для некоторого начального распределения элементов пространственной решетки. Заданные элементы могут быть определены, как центры зарождения. Геометрические модели топологии роста не учитывают реальную динамику дефектов кристаллической решетки. Однако они дают возможность быстро получить предварительные предсказания для случая развития простых текстур в результате рекристаллизации и роста.

Методы топологических сетей и вершинные модели, в настоящее время, являются одними из наиболее широко распространенных подходов для моделирования динамики границ зерен, позволяя предсказывать как структурную эволюцию сети дислокаций, так и суб- и зеренных большеугловых границ. В этих моделях границы зерен аппроксимируются прямыми или изогнутыми линейными дефектами. Линейные дефекты могут перераспределяться, следуя воздействию внешних полей, кривизне границы раздела, и градиентам внутренней энергии, накопленной границей, приводящим к росту сил, действующих перпендикулярно на каждый из элементов границы. В результате воздействия такой сети сил граница начинает смещаться. Как правило, такое движение описывается законами вязкого течения с использованием линеаризованных кинетических уравнений. Для получения решения уравнений используются схемы конечных разностей.

14.6. Математические модели макроуровня

Примеры моделей на основе закона сохранения энергии. Закон сохранения энергии вместе с некоторыми дополнительными предположениями применим для построения моделей распространения

тепла в конденсированной среде. Рассмотрим некоторые физические и математические свойства полученных моделей.

Тепловая энергия (тепло) – это энергия хаотического движения атомов вещества. Обмен теплом между различными участками материала называется теплопередачей, а сами материалы, обладающие хорошо выраженным свойством теплопередачи, – теплопроводными. К ним относятся, например, металлы, в которых тепловая энергия переносится в основном свободными электронами. Процессы передачи тепла рассматриваются в условиях локального термодинамического равновесия, когда длина свободного пробега частиц вещества много меньше характерных размеров моделируемой системы. Локальное термодинамическое равновесие подразумевает также, что процессы изучаются на временах, много больших чем время между столкновениями частиц, и на размерах, много больших чем *длина свободного пробега*. Тогда в областях моделируемой системы, размеры которых превосходят *длину свободного пробега*, но много меньше размеров системы, устанавливается термодинамическое равновесие, и для них можно ввести локальные величины плотности, температуры и т.д. Внутренняя энергия вещества определяется через температуру T с помощью величины удельной теплоемкости $c(\rho, T)$:

$$c(\rho, T) = \frac{\partial \varepsilon(\rho, T)}{\partial T}$$

где ρ – плотность вещества, $\varepsilon(\rho, T)$ – внутренняя энергия единицы массы.

Для получения модели теплопередачи необходимо ввести понятие *потока тепла* – W (тепловой энергии) – это количество тепла, переносимое в единицу времени через единичную поверхность, помещенную в данную точку вещества. Очевидно, что это векторная величина, поскольку она зависит от ориентации единичной поверхности. Зависимость вектора потока тепла от распределения температуры определяется *законом Фурье*:

$$W = -\lambda \operatorname{grad} T, \quad (14.64)$$

$\lambda(\rho, T)$ – называется коэффициентом теплопроводности.

Закон Фурье гласит: поток тепла пропорционален градиенту температуры. Кстати, этим же свойством обладает близкий по

сущности процесс диффузии вещества (закон Фика). Закон сохранения энергии в дифференциальной форме с учетом выражения (14.64) можно записать в виде уравнения, описывающего распространение тепла:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T). \quad (14.65)$$

Уравнение (14.65) – нестационарное, трехмерное (функция $T(t, x, y, z)$ зависит в общем случае от времени и трех пространственных переменных) уравнение параболического типа. Оно неоднородное и нелинейное, так как плотность, теплоемкость и коэффициент теплопроводности могут зависеть от температуры и быть разными в разных точках системы. При дополнительных предположениях о характере процесса теплопередачи уравнение (14.65) может упрощаться. Так для однородной изотропной конденсированной среды с постоянными ρ , c , λ , уравнение принимает вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \Delta T, \quad (14.66)$$

где величина a называется коэффициентом температуропроводности. Для линейного уравнения (14.66) можно выписать общее решение, которое будет зависеть от начальных и граничных условий.

Из уравнения (14.65) можно получить и более сложные случаи, чем уравнение (14.66), соответствующие более сложным механизмам теплопередачи. Так, для не изотропной среды (коэффициенты теплопроводности разные по разным направлениям – λ_x , λ_y , λ_z , например, для кристаллической структуры с электронной теплопроводностью или в достаточно сильном магнитном поле) с энерговыделением (из-за идущих в веществе химических реакций или протекания электрического тока) вместо уравнения (14.65) имеем:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + f(x, y, z, t, T), \quad (14.67)$$

где f – мощность выделения (поглощения) энергии.

Математическая модель, кроме формулировки дифференциального уравнения, включает также задание соответствующих начальных и граничных условий. Например, в момент времени $t = 0$ за-

дается начальное распределение температуры: $T_0(x, y, z)$. На границах моделируемой задачи может быть задано:

1) температура как функция времени, когда на границе с помощью внешних источников тепла поддерживается определенная температура, зависящая от времени (первая краевая задача);

2) потоки тепла как функции времени, например, когда граница нагревается лазерным источником (вторая краевая задача);

3) более сложное (нелинейное) условие излучение энергии с границы во внешнюю среду или иной вид краевых условий.

Разнообразие постановок краевых условий для уравнений теплопередачи связано с различными идеализациями исходной задачи. Отметим, что в случае стационарного уравнения теплопередачи задаются лишь граничные условия.

Свойства моделей теплопередачи. Наиболее простая из всех задач теплопроводности – задача о стационарном процессе для уравнения (14.5):

$$a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$$

на отрезке $0 \leq x \leq l$ с граничными условиями:

$$T(0) = T_1, \quad T(l) = T_2.$$

Ее решением является линейная функция координаты x :

$$T(x) = \frac{T_2 - T_1}{l} x + T_2.$$

Данное решение имеет вполне очевидный физический смысл: при стационарном процессе потоки тепла, входящие в любое поперечное сечение стержня и выходящие из него, равны, иначе температура в сечении будет меняться. Поэтому поток тепла должен быть постоянен в любой точке, что по закону Фурье (14.64) при постоянном коэффициенте теплопроводности возможно лишь при линейном распределении температуры.

Вместе с тем применение закона Фурье приводит к появлению не имеющего физического смысла парадокса, характерного для уравнений параболического типа. Рассмотрим задачу о *мгновенном источнике тепла* для уравнения (16.66), решаемом во всем пространстве: $-\infty < x < \infty$, для всех $t > 0$, вызванное выделением в мо-

мент $t = 0$ в плоскости $x = 0$ некоторого количества тепла Q_0 . Начальная температура считается равной нулю: $T(x, 0) = T_0(x) = 0$. Такая постановка – идеализация реального процесса, справедливая при выполнении соответствующих условий (например, по центру холодного стержня пропускается мощный поперечный импульс электрического тока, действующего очень короткое время и затрагивающего малый участок металла). Решение поставленной задачи дается формулой:

$$T(x, t) = \frac{Q_0}{2\sqrt{\pi at}} \exp\left(-\frac{x^2}{4at}\right), \quad \text{при } t > 0. \quad (14.68)$$

Симметричная функция (14.68) в силу известного равенства:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \sqrt{\pi}$$

обладает свойством:

$$\int_{-\infty}^{\infty} T(x, t) dx = Q_0, \quad t > 0,$$

так что закон сохранения энергии выполняется. В то же время согласно (14.68) температура в любой точке пространства в любой момент времени $t > 0$ отлична от нуля. Тем самым модель (14.66) и многие другие модели теплопередачи описывают процессы с бесконечной скоростью распространения возмущений. Этого недостатка лишены (при определенных условиях) уравнения типа *нелинейной теплопроводности*:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (14.69)$$

с $\lambda(T) = a_0 T^\sigma$, $\sigma > 0$. Для уравнения (14.69) рассмотрим процесс распространения тепла в полупространство $x > 0$ при заданной на границе температуре: $T(0, t) = T_1(t)$. Начальная температура среды считается нулевой. Частное решение этой задачи, отвечающей граничному закону:

$$T_1(t) = \left(\frac{\sigma D^2}{a_0} t \right)^{1/\sigma}, \quad t > 0,$$

имеет вид бегущей волны, распространяющейся от границы вглубь вещества не с бесконечной, а с конечной скоростью $D > 0$:

$$T(x, t) = \begin{cases} \left(\frac{\sigma D}{a_0} \right)^{1/\sigma} (Dt - x)^{1/\sigma}, & x \leq Dt, \\ 0, & x > Dt, \end{cases} \quad t > 0. \quad (14.70)$$

Графический вид решений типа бегущей волны иллюстрирует рис. 14.6.

Однако это свойство реализуется лишь при распространении тепла в холодную среду и теряется в случае отличной от нуля начальной температуры вещества.

Описанный дефект, связанный с неприменимостью закона Фурье в окрестности фронта распространения тепловой энергии, не препятствует широкому использованию параболических уравнений, так как доля энергии, содержащейся в веществе при достаточно больших значениях x , ничтожно мала по сравнению с полной энергией Q_0 .

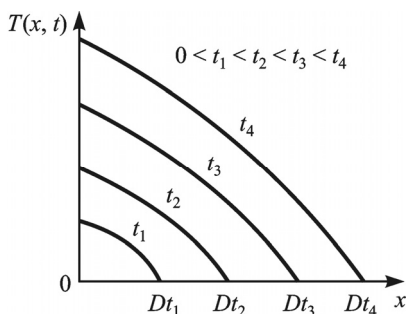


Рис. 14.6. Вид решения уравнения нелинейной теплопроводности (14.70)

Автомодельные решения модели нелинейной теплопроводности. Исследование поведения сложных систем, модели которых описываются нелинейными уравнениями, в ряде случаев эффективно с помощью *автомодельных решений* этих уравнений. Автомодельными решениями называются такие решения нелинейного дифференциального уравнения (системы уравнений), конкретный вид которых определяется путем интегрирования некоторых обыкновенных дифференциальных уравнений. Автомодельные решения являются, как правило, теми решениями (аттракторами), к которым асимптотически приближаются все остальные решения данного уравнения (системы уравнений). Существование у рассматриваемой нелинейной модели автомодельного решения существенно упрощает ее исследование. Для примера рассмотрим уравнение теплопроводности (14.69) с коэффициентом теплопроводности,

зависящим от температуры $\lambda(T) = \lambda_0 T^\sigma$. Зададим температуру на границе $x = 0$ степенным образом зависящей от времени (нагрев лазерным излучением поверхности):

$$T(0, t) = T_0 \cdot t^m, \quad t \geq 0, \quad m = \text{const} > 0. \quad (14.71)$$

Положим также: $T(x, 0) = 0$, при $x \geq 0$. Данная задача (14.69), (14.71) допускает автомодельное решение следующего вида:

$$T(x, t) = T_0 \cdot t^m \cdot f(z), \quad z = x / \left(\lambda_0^{1/2} \cdot T_0^{\sigma/2} \cdot t^{(1+m\sigma)/2} \right), \quad (14.72)$$

где функция $f(z)$ определяется из обыкновенного дифференциального уравнения, получающегося после подстановки выражения (14.72) в уравнение (14.8):

$$\frac{d}{dz} \left(f^\sigma \frac{df}{dz} \right) + \frac{1+m\sigma}{2} z \frac{df}{dz} - mf = 0, \quad z > 0. \quad (14.73)$$

Функция $f(z)$ должна также удовлетворять краевым условиям:

$$f(0) = 1, \quad f(+\infty) = 0. \quad (14.74)$$

Поскольку уравнение (14.69) является вырождающимся и допускает конечную скорость распространения возмущений, необходимо дополнительно потребовать непрерывности теплового потока $f^\sigma \cdot \partial f / \partial z$. При $m \neq 1/\sigma$ задачу можно решить только численно (в случае $m = 1/\sigma$ решение в точности совпадает с бегущей волной (14.70)). С помощью замены:

$$\zeta = \ln z, \quad \Phi(\zeta) = z^{-2/\sigma} f(z) \quad (14.75)$$

уравнение (14.73) сводится к автономному виду и допускает понижение порядка. В новых переменных (14.75) можно провести анализ его решений на фазовой плоскости и определить его основные свойства. При любых значениях параметра $m > 0$ функция $f(z)$ является финитной, т.е. существует такое $z_0 = z_0(m, \sigma) > 0$, что $f(z) \equiv 0$ для всех $z \geq z_0$ и $f(z) > 0$ при $0 \leq z \leq z_0$. Поэтому решение (14.72) также финитно по x и представляет собой тепловую волну, движущуюся по невозмущенному фону температуры. Из выражения (14.72) для переменной z следует, что положение точки фронта «волны» $x_\Phi(t)$, характеризующееся равенством $z = z_0$, определяется в каждый момент времени по формуле:

$$x_{\Phi}(t) = z_0 \cdot \lambda_0^{1/2} \cdot T_0^{\sigma/2} \cdot t^{(1+n\sigma)/2}, \quad (14.76)$$

т.е. тепловая волна ускоряет со временем свое движение и в пределе при $t \rightarrow +\infty$ нагревает до бесконечно больших температур все пространство $x \geq 0$. Данное автомодельное решение является асимптотически устойчивым относительно малых возмущений граничных условий и отклонений коэффициента теплопроводности от степенной зависимости. Так как в реальных физических процессах бесконечные температуры не достижимы, то об автомодельном решении (14.72) можно говорить как о промежуточной асимптотике моделируемого процесса нагрева, которая реализуется при не слишком малых и не очень больших временах.

Меняя граничные условия для уравнения (14.69), можно получить новый класс автомодельных решений, обладающих рядом отличительных особенностей.

Зададим изменение температуры на границе $x = 0$ в *режиме с обострением*:

$$T(0, t) = T_0 (t_0 - t)^n, \quad 0 \leq t < t_0; \quad t_0 = \text{const} > 0. \quad (14.77)$$

Постоянная $n < 0$, поэтому $T(0, t) \rightarrow +\infty$ при $t \rightarrow t_0$. Режимом с обострением называется такой закон изменения некоторой величины, который обеспечивает ее неограниченное возрастание в течение конечного времени (в данном случае равного t_0). Режимы с обострением, аналогичные (14.77), используются при описании существенно нестационарных физических процессов (лазерного и ионно-плазменного воздействия на поверхность материалов). Таким специфическим граничным условиям отвечают решения с весьма необычными свойствами. Уравнение (14.69) с граничными условиями (14.16) имеет автомодельное решение:

$$T(x, t) = T_0 (t_0 - t)^n f(z), \quad z = x / \left(\lambda_0^{1/2} T_0^{\sigma/2} (t_0 - t)^{(1+n\sigma)/2} \right), \quad (14.78)$$

где функция является решением задачи:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} \left(f^{\sigma} \frac{df}{dz} \right) - \frac{1+n\sigma}{2} z \frac{df}{dz} - nz = 0, \quad z > 0. \\ f(0) = 1, \quad f(+\infty) = 0. \end{aligned} \quad (14.79)$$

Задача (14.79) решается аналогично задаче (14.73), (14.74) с помощью замены (14.75) сведением к уравнению первого порядка и последующим анализом поля интегральных кривых. Свойства ре-

шения задачи (14.79) и самого автомодельного решения (14.78) существенно зависят от соотношения между величинами n и σ . Если $n < -1/\sigma$, то функция $f(z)$ имеет конечный носитель длины $z_0 = z_0(n, \sigma) < +\infty$. В случае $n > -1/\sigma$ решение задачи (14.79) строго положительно для любых $z > 0$ и является бесконечно дифференцируемой функцией. Наиболее простым является случай $n = -1/\sigma$, при котором решение задачи (14.79) записывается в явном виде:

$$f(z) = \begin{cases} \left(1 - \frac{z}{z_0}\right)^{2/\sigma}, & 0 \leq z \leq z_0, \\ 0, & z > z_0, \end{cases} \quad (14.80)$$

где z_0 вычисляется по формуле:

$$z_0 = \left[2 \frac{(\sigma + 2)}{\sigma} \right]^{1/2}. \quad (14.81)$$

Автомодельное решение (14.78) для случая $n = -1/\sigma$ с учетом выражения (14.80) представляет собой весьма необычную тепловую волну с остановившимся фронтом (впервые получено А.А. Самарским и И.М. Соболев в 1963 г.):

$$u(x, t) = \begin{cases} u_0(T-t)^{-1/\sigma} \left(1 - \frac{x}{x_0}\right)^{2/\sigma}, & 0 \leq x \leq x_0, \\ 0, & x > x_0 = \left[2 \frac{(\sigma + 2)}{\sigma} \lambda_0 u_0^\sigma \right]^{1/2}. \end{cases} \quad (14.82)$$

Из (14.82) следует, что тепло вообще не проникает далее глубины $x = x_0$, несмотря на неограниченный рост температуры на границе $x = 0$ и во всех внутренних точках интервала $0 \leq x \leq x_0$. Решение (14.82) наглядно проявляет свойство локализации тепла, которое в данном случае характеризуется тем, что в пространстве образуется область с отличной от нуля температурой, не изменяющая своих размеров в течение конечного времени. Внутри области локализации температура и количество поступающей энергии возрастают при $t \rightarrow t_0$. Величина x_0 называется *глубиной локализации*. В общем случае *локализованным* называют такое решение, которое неограниченно возрастает в течение конечного времени в ограни-

ченной части пространства. Заметим, что ранее рассматривавшиеся автомодельные решения таким свойством не обладали.

Задача о фазовом переходе. Задача Стефана. При изменении температуры конденсированной среды может происходить изменение его физического состояния, в частности, при переходе температуры через точку плавления – переход из жидкой фазы в твердую (или обратный переход). На поверхности фазового перехода сохраняется постоянная температура. При движении поверхности фазового перехода происходит выделение (поглощение) скрытой теплоты плавления. На границе раздела фаз должно выполняться условие теплового баланса. Рассмотрим плоскую задачу, когда границей раздела является плоскость $x = \xi(t)$, на которой выполняется условие ($x_1 = \xi = x_2$):

$$\lambda_1 \left. \frac{\partial u_1}{\partial x} \right|_{x=\xi} - \lambda_2 \left. \frac{\partial u_2}{\partial x} \right|_{x=\xi} = L\rho \frac{d\xi}{dt}, \quad (14.83)$$

где u_1, u_2 – температуры, λ_1, λ_2 – коэффициенты теплопроводности первой и второй фаз соответственно, а $L_{\text{пл}}$ – скрытая теплота плавления. Это условие имеет место как для процесса затвердевания (кристаллизации): $d\xi/dt > 0$, так и для процесса плавления: $d\xi/dt < 0$, направление процесса определяется знаком левой части условия (14.83).

В качестве примера рассмотрим процесс замерзания воды, при котором температура фазового перехода равна нулю. Рассматриваем массу воды $x \geq 0$. В начальный момент $t = 0$ вода имеет постоянную температуру $T_0 > 0$. На поверхности воды $x = 0$ поддерживается постоянная температура $T^* = 0$, граница промерзания $x = \xi$ со временем проникает вглубь жидкости. Задача о распределении температуры при наличии фазового перехода и о скорости движения границы раздела фаз сводится к решению уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_1}{\partial t} &= a_1^2 \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} \quad \text{для } 0 < x < \xi, \\ \frac{\partial u_2}{\partial t} &= a_2^2 \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} \quad \text{для } \xi < x < \infty \end{aligned} \quad (14.84)$$

с дополнительными условиями:

$$\begin{aligned} u_1 &= T^* \quad \text{при } x = 0, \\ u_2 &= T_0 \quad \text{при } t = 0 \end{aligned} \quad (14.85)$$

и условиями на границе раздела фаз:

$$u_1 = u_2 = 0 \quad \text{при } x = \xi, \quad (14.86)$$

$$\lambda_1 \frac{\partial u_1}{\partial x} \Big|_{x=\xi} - \lambda_2 \frac{\partial u_2}{\partial x} \Big|_{x=\xi} = L\rho \frac{d\xi}{dt}, \quad (14.87)$$

где λ_1 , a_1^2 и λ_2 , a_2^2 – коэффициенты теплопроводности и температуропроводности соответственно твердой и жидкой фаз. Задачу (14.84)–(14.87) называют *задачей Стефана*, задачей о фазовом переходе или задачей о промерзании. Ее решение имеет вид:

$$u_1 = A_1 + B_1 \Phi \left(\frac{x}{2a_1 \sqrt{t}} \right), \quad u_2 = A_2 + B_2 \Phi \left(\frac{x}{2a_2 \sqrt{t}} \right), \quad (14.88)$$

где A_1 , B_1 , A_2 , B_2 – пока неопределенные постоянные, а Φ – интеграл ошибок:

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi$$

Удовлетворяя условиям (14.24) и (14.25), получаем:

$$\begin{aligned} A_1 &= T^*, \quad A_2 + B_2 = T_0, \\ A_1 + B_1 \Phi \left(\frac{\xi}{2a_1 \sqrt{t}} \right) &= 0, \quad A_2 + B_2 \Phi \left(\frac{\xi}{2a_2 \sqrt{t}} \right) = 0. \end{aligned}$$

Так как эти условия должны выполняться при любых значениях времени, что возможно только при

$$\xi = \alpha \sqrt{t}, \quad (14.89)$$

где α – некоторая постоянная. Соотношение (14.89) определяет закон движения фазовой границы.

Для постоянных A_1, B_1, A_2, B_2 получаются выражения:

$$A_1 = T^*, \quad B_1 = -\frac{T_*}{\Phi\left(\frac{\alpha}{2a_1}\right)}$$

$$A_2 = -\frac{T_0 \Phi\left(\frac{\alpha}{2a_2}\right)}{1 - \Phi\left(\frac{\alpha}{2a_2}\right)}, \quad B_2 = \frac{T_0}{1 - \Phi\left(\frac{\alpha}{2a_2}\right)}. \quad (14.90)$$

Постоянная α определяется из соотношения (14.87):

$$\frac{\lambda_1 c_1 e^{-\frac{\alpha^2}{4a_1^2}}}{a_1 \Phi\left(\frac{\alpha}{2a_1}\right)} + \frac{\lambda_2 c_2 e^{-\frac{\alpha^2}{4a_2^2}}}{a_2 \left[1 - \Phi\left(\frac{\alpha}{2a_2}\right)\right]} = -L\rho\alpha \frac{\sqrt{\pi}}{2}. \quad (14.91)$$

Решение этого трансцендентного уравнения и дает значение α . Существование хотя бы одного решения при $T^* < 0, T_0 > 0$ следует из того, что при изменении α от 0 до $+\infty$ левая часть уравнения изменяется от $-\infty$ до $+\infty$, а правая от 0 до $-\infty$. Для случая T_0 равно температуре плавления $T_0 = 0$, выражения (14.90), (14.91) упрощаются:

$$A_2 = B_2 = 0,$$

$$A_1 = T^*, \quad B_1 = -\frac{T_*}{\Phi\left(\frac{\alpha}{2a_1}\right)}, \quad (14.90a)$$

$$\frac{\lambda_1 c_1 e^{-\frac{\alpha^2}{4a_1^2}}}{a_1 \Phi\left(\frac{\alpha}{2a_1}\right)} = -L\rho\alpha \frac{\sqrt{\pi}}{2}. \quad (14.91a)$$

Замена $\alpha/2a_1 = \beta$ упрощает уравнение (14.91a):

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-\beta^2}}{\Phi(\beta)} = -D\beta,$$

где постоянная D определяется выражением:

$$D = \frac{L\rho a_1^2}{\lambda_1 c_1} < 0.$$

Воспользовавшись графиком функции:

$$\varphi(\beta) = \frac{e^{-\beta^2}}{\sqrt{\pi}\Phi(\beta)},$$

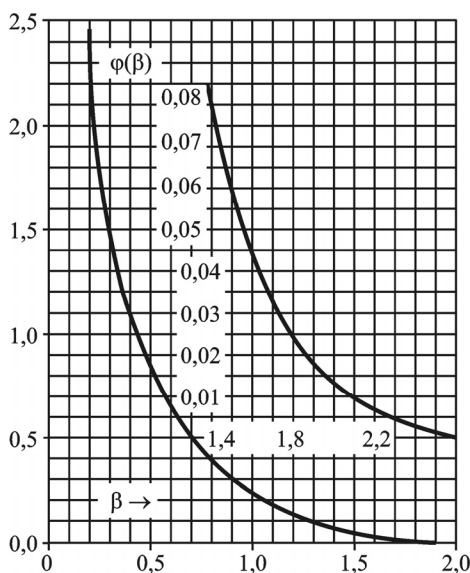


Рис. 14.7 График функции $\varphi(\beta)$

приведенным на рис. 14.7, легко графически определить значение α .

Решение задачи Стефана может быть получено при помощи метода подобия. Эту задачу можно решать также для тех случаев, когда скрытая теплота плавления выделяется не при фиксированной температуре, а в некотором интервале температур. Подобный метод решения используется и для задачи, если имеется несколько критических температур, что встречается при фазовых превращениях в процессе пере-

хода от одной кристаллической структуры к другой, например, при перекристаллизации стали. Наиболее эффективным методом численного решения задач о фазовых переходах является метод конечных разностей, который применим для случаев двух и трех пространственных переменных при наличии нескольких фазовых переходов.

Компьютерное моделирование воздействия на поверхность материала мощным ионным пучком. Рассмотрим компьютерное моделирование на основе задачи Стефана реального технологиче-

ского процесса обработки поверхности композиционного материала мощным ионным пучком.

Воздействие пучков заряженных частиц высоких плотностей энергии приводит к образованию в приповерхностных слоях материалов сильно неравновесных структурно-фазовых состояний, оказывающих положительное влияние на свойства металлов и сплавов. С этим связаны определенные перспективы использования мощных ионных пучков в технологических целях. Вместе с тем механизмы формирования поверхностных структур в композиционных материалах, обусловленные главным образом термическими и термомеханическими эффектами, являются малоизученными. Соответственно, остаются нерешенными и вопросы управления поверхностными свойствами материалов путем ионно-лучевой модификации. Данная компьютерная модель позволяет численно исследовать инициируемые воздействием мощных ионных пучков термические процессы в приповерхностных слоях композиционного материала (сплава системы WC-Co) с целью конкретизации механизмов формирования экспериментально зафиксированных поверхностных структур и оценке применимости используемых расчетных методов для объяснения полученных экспериментальных данных.

Постановка и алгоритм решения задачи. При принятых предположениях, задача определения пространственно-временного распределения поля температур $T(x, t)$, обусловленного радиационным разогревом, сводится к решению одномерного нелинейного уравнения теплопроводности с переменными коэффициентами:

$$\rho c(T) \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\lambda(T) \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \right] + F(x, t) \quad (14.92)$$

с начальными и граничными условиями:

$$T(x, 0) = T_0, \quad (14.93)$$

$$\partial T(0, t) / \partial x = 0, \quad \partial T(l, t) / \partial x = 0. \quad (14.94)$$

Здесь ρ – плотность облучаемого материала; $c(T)$, $\lambda(T)$ – теплоемкость и теплопроводность соответственно, зависящие от температуры; T_0 – начальная температура облучаемого образца; l – координата его задней поверхности. На границе раздела фаз «жид-

кость–твердое тело» должно обеспечиваться условие равенства потоков тепла с учетом его потерь на фазовые превращения:

$$\lambda(T_m) \frac{\partial T(x_m - 0, t)}{\partial x} - \lambda(T_m) \frac{\partial T(x_m + 0, t)}{\partial x} + W(x_m, t) = q_m \rho \frac{\partial x_m}{\partial t}. \quad (14.95)$$

где q_m – удельная теплота плавления материала; $\lambda(T_m)$ – коэффициент теплопроводности при температуре плавления; x_m – координата границы раздела жидкой и твердой фаз; $W(x_m, t)$ – поток энергии через границу раздела фаз, обусловленный энергосвободением тормозящихся ионов. На поверхности образца должно выполняться еще одно условие, обеспечивающее баланс энергии с учетом испарения:

$$-\lambda(T_e) \frac{\partial T(x_e + 0, t)}{\partial x} + W(x_e, t) = q_e \rho \frac{\partial x_e}{\partial t}, \quad (14.96)$$

где q_e – удельная теплота испарения; $\lambda(T_e)$ – коэффициент теплопроводности при температуре кипения; x_e – координата испаряющейся поверхности в произвольный момент времени ($x_e = 0$ при $t = 0$); $W(x_e, t)$ – поток энергии через поверхность, обусловленный налетающими ионами. Задача (14.92)–(14.96) решается численными методами. Используя преобразование Кирхгофа:

$$S(T) = \int_{T_0}^T \lambda T' dt', \quad (14.97)$$

где $S(T)$ – характеристическая, «безразмерная» температура, нелинейное уравнение (14.31) приводится к виду:

$$\frac{1}{a(S)} \frac{\partial S(T)}{\partial t} = \frac{\partial^2 S(T)}{\partial x^2} + F(x, t), \quad (14.98)$$

где $a(S)$ – коэффициент температуропроводности, зависящий от температуры S и вычисляемый в общем случае по формуле:

$$a(S) = \lambda(S) / \rho c(S). \quad (14.99)$$

Уравнение (14.98) решалось по неявным схемам с квазиравномерной сеткой. Теплофизические характеристики среды $\lambda(T)$ и $c(T)$ аппроксимировались кусочно-непрерывными линейными функци-

ями температуры. В этом случае переход от характеристической температуры S к реальной T осуществляется по формуле:

$$T(S) = T_0 \frac{\lambda_0}{\lambda'_0} \left[1 + \frac{2\lambda'_0 S}{\lambda_0^2} \right] - 1. \quad (14.100)$$

Здесь λ_0 и λ'_0 – значения коэффициента теплопроводности и его производной при начальной температуре T_0 . Процессы плавления и испарения моделируются методом ячеек.

Анализ и сопоставление результатов моделирования. Расчеты тепловых полей проводились для материала ВК8 при воздействии мощным ионным пучком состава (30 % протонов + 70 % ионов углерода) со средней энергией 300 кэВ и длительностью импульса 50 нс. Функция источника $F(x, t)$ из формулы (14.31) представлялась в виде:

$$F(x, t) = [J_{\max}/e] \cdot f(x) \cdot j(t), \quad (14.101)$$

где $J_{\max}$ – плотность тока пучка при его максимальном значении; e – заряд электрона (ионы однократно ионизированы); $j(t)$ – временное распределение плотности тока в импульсе; $f(x)$ – пространственное распределение потерь энергии одним ионом. Для пучка смешанного состава $f(x)$ представлялась как сумма вкладов различных компонент:

$$f(x) = f_C(x) \cdot C_C + f_H(x) \cdot C_H, \quad (14.102)$$

где $f_C(x)$ – профиль энерговыделения ионов углерода; $f_H(x)$ – ионов водорода; C_C и C_H – их доли в пучке.

Основные результаты численного моделирования с постоянными теплофизическими характеристиками для твердого сплава ВК8 представлены на рис. 14.8–14.10.

На рис. 14.8 видно, что испарение имеет место, начиная приблизительно с $J_{\max} = 120$ А/см². Если испарение прекращается еще до окончания импульса, то плавление мишени может продолжаться и после окончания воздействия импульсным пучком. Это обусловлено так называемым «перегревом» той области мишени, где происходило энерговыделение. Расчеты с зависящими от температуры теплофизическими характеристиками материала приводят к следующим отличиям от результатов с постоянными коэффициентами:

а) увеличивается время достижения температур плавления и кипения и минимальная плотность тока ионного пучка, при которой в мишени начинаются процессы плавления и испарения (последнее, например, происходит лишь при $J_{\max} > 130 \text{ A/cm}^2$);

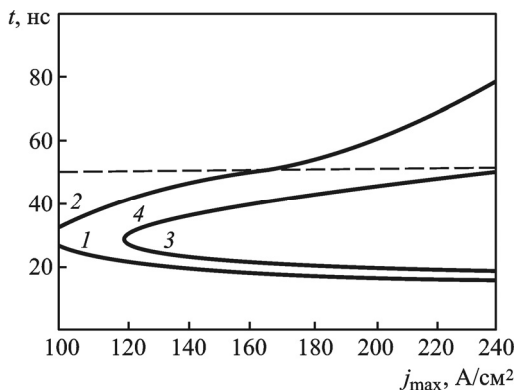


Рис. 14.8. Зависимость времен начала и окончания плавления (кривые 1, 2), начала и окончания испарения (кривые 3, 4) от максимальной плотности тока при облучении образца из твердого сплава ВК8. Пунктирная прямая – длительность импульса

б) уменьшаются максимальная температура на поверхности образца для одних и тех же плотностей тока, время начала процесса кристаллизации, максимальные глубины slush-зоны, зоны проплавления и толщина испарившегося слоя, максимальный градиент температуры и скорость изменения температуры в образце.

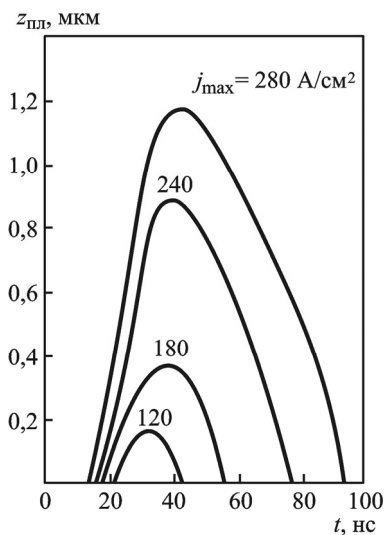


Рис. 14.9. Зависимость глубины проплавленного слоя от времени для указанных значений максимальной плотности тока; глубина отсчитывается от передней поверхности необлученного образца

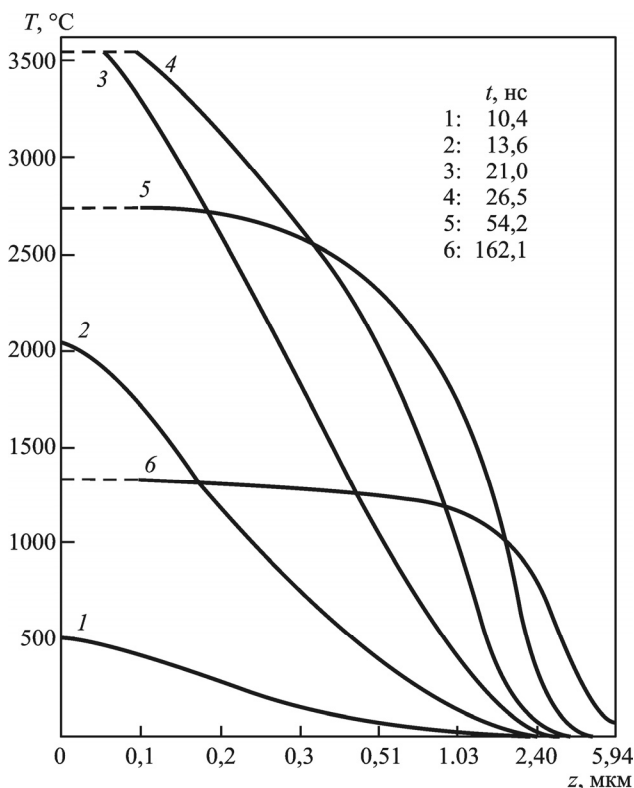


Рис. 14.10. Зависимость температуры от глубины мишени в указанные моменты времени. Пунктиром отмечено текущее состояние передней поверхности. Температура отсчитывается от комнатной; расчет сделан для $j_{\max} = 180 \text{ A/cm}^2$

14.6. Многоуровневые подходы моделирования

Одной из основных проблем для современного моделирования является то, что явления, наблюдающиеся в материалах, часто протекают на разных временных и пространственных масштабах. При этом если для описания одного масштаба могут требоваться очень аккуратные и трудоемкие методы, то другой масштаб вполне удовлетворительно описывается феноменологическими методами и не требует больших вычислительных мощностей. Ни один из методов, описанных ранее, сам по себе не может описать систему в

полном объеме. Поэтому целью исследователей, работающих в области компьютерного моделирования, становится разработка моделей, которые бы самосогласованно сочетали различные методы, относящиеся к различным масштабам, при этом эффективно распределяя компьютерные мощности между наиболее затратными методами. Сочетание методов разного уровня в одном подходе называют *методом многоуровневого моделирования*. Есть надежда, что подход многоуровневого моделирования станет ответом на поиски универсального подхода для описания физической системы. На рис. 14.11 продемонстрирована концепция такого объединенного многоуровневого подхода, из которого ясно видно, что такой подход может достигать временных и пространственных масштабов, которых отдельно взятые методы достигнуть не могут. В то же самое время такой комбинированный подход может сохранять точность методов и подходов, его составляющих. Глобальная цель подхода многоуровневого моделирования – это предсказание поведения материалов на всех временных и пространственных масштабах, соблюдая баланс между точностью, эффективностью и реалистичностью описания.

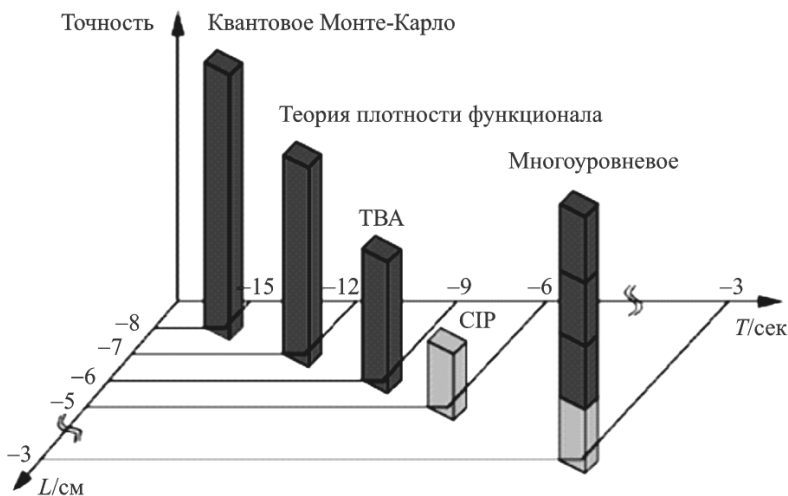


Рис. 14.11. Схематичная иллюстрация соотношения точности моделирования с временной и пространственной шкалами для различных классов методов. TBA и CIP обозначают, соответственно, методы приближения сильного поля и методы, использующие полуэмпирические потенциалы

Концептуально на настоящий момент могут быть выделены **две категории многоуровневого моделирования: последовательная и параллельная**. Последовательная методология пытается выстроить самосогласованную иерархическую структуру вычислительных подходов, в которых модели больших масштабов напрямую используют информацию, полученную более детальными методами меньших масштабов. Этот последовательный метод моделирования эффективен для систем, в которых процессы на разных масштабах слабо связаны между собой. Строго говоря, примерами таких подходов могут служить практически все МД моделирования, которые используют межатомные потенциалы взаимодействия, построенные на основе расчета электронной структуры – обычно расчетов *ab initio*. Одним из часто встречающихся в научной литературе примеров последовательного многоуровневого подхода является использование расчетов квантовой химии, для того чтобы оценить взаимодействие нескольких молекул воды. В этом примере, используя данные квантовомеханических (*ab initio*) расчетов, параметризуется эмпирический потенциал, который потом используется в МД моделировании. Результаты МД моделирования затем используются, для того чтобы оценить вязкость воды из атомной автокорреляционной функции. И на конечном этапе рассчитанная вязкость используется в вычислительной динамике жидкости, для того чтобы предсказать цикличность приливов в Buzzard's Bay of Massachusetts.

Залогом построения успешной последовательной многоуровневой модели является наличие двух компонентов: первое, необходимо наличие *a priori* полной информации относительно фундаментальных процессов, происходящих на самом низком масштабе, который будет использован в моделировании. Эта информация может быть, затем, использована для моделирования системы на более грубых масштабах. Второе, необходимо иметь надежную стратегию для инкорпорирования информации с более низких масштабов в модели более грубых масштабов. Часто это достигается путем использования феноменологических теорий, которые содержат несколько ключевых параметров (или функций), величины которых определяются на основе данных, полученных на более низком уровне.

Ключевым моментом в последовательном подходе является то, что моделирование на более высоком уровне критически зависит от полноты и корректности информации, полученной на более низком уровне, так же как и от эффективности и надежности модели более грубого уровня. Примером такого подхода может служить моделирование свойств дислокации в контексте феноменологической модели Пайерлса-Набарро. В данной модели информация более низкого масштаба представляется в виде так называемой обобщенной энергетической поверхности дефекта упаковки, которая в дальнейшем используется в coarse-grained модели – феноменологическом описании континуума. В качестве другого примера, может быть приведено моделирование когерентного фазового превращения в контексте подхода фазового поля. В этом примере информация наименьшего масштаба представляется в форме значений свободной энергии, рассчитанных *abinitio*, которые используются, как входные данные для следующего шага, использующего континуальную модель.

Кинетическое Монте-Карло, в сочетании с кинетическими энергетическими барьерами, предварительно определенными с использованием атомистических методов, представляет собой один из наиболее распространенных и мощных классов последовательных многоуровневых подходов. Например, большинство исследований явлений роста поверхности с использованием кинетического Монте-Карло используют параметры энергетических барьеров для соответствующих процессов, рассчитанные из первых принципов. Подобный метод использовался так же для моделирования подвижности дислокаций. В этом случае дислокация представляется, как набор связанных прямолинейных сегментов, которые движутся, как совокупный эффект процессов образования и миграции большого числа перегибов. Скорость этих процессов рассчитывается исходя из теории переходных состояний (transition states theory) с энергетическими барьерами переходов, которые имеют два вклада: первый – образование двойного перегиба и его энергия миграции (определяемых атомистическими методами); и второй – упругие взаимодействия с другими сегментами дислокаций (моделируемые микро- или мезоскопическими методами).

Вторая категория многоуровневых подходов относится так называемым *параллельным или прямым подходам*. Основной

идеей параллельного подхода является объединение разномасштабных методов в единую модель, где различные масштабы системы рассматриваются параллельно, и взаимодействуют друг с другом посредством некой связующей процедуры. Этот подход необходим для систем, которым внутренне присуще свойство многомасштабности. Это системы, в которых поведение на каждом масштабе строго зависит, от того, что происходит на других уровнях. В отличие от последовательных подходов параллельное моделирование довольно новая область, и к настоящему моменту разработано всего несколько таких моделей. В параллельном моделировании система часто разбивается на домены, характеризующиеся различными масштабами и физикой. Основной проблемой параллельного подхода является сшивка между различными областями, описываемыми различными методами. Одним из условий успешности и эффективности параллельного многоуровневого подхода является гладкость сшивки между этими областями.

В принципе, многоуровневое моделирование может быть основано и на гибридной схеме, то есть, используя элементы, как последовательного, так и параллельного подходов.

Параллельный многоуровневый подход имеет более общий характер по сравнению с последовательным подходом, так как не опирается ни на какие предположения, относящиеся к конкретной физической проблеме. Как следствие успешный параллельный подход может использоваться для того, чтобы изучать множество различных проблем. Например, свойства ядра дислокации, структура границы зерна и распространение трещины могут моделироваться по отдельности или коллективно одним и тем же параллельным методом, до тех пор, пока он учитывает все необходимые особенности на каждом уровне. Что вероятно является наиболее привлекательным в параллельном подходе – это то, что он не требует знания *a priori* физических величин или знания о процессах, происходящих на разных уровнях. Таким образом, параллельные подходы особенно полезны, когда изучаются вопросы, о которых мало что известно на атомном уровне, как и об их связи с большими масштабами, или когда исследуется совершенно новое явление.

14.7. Фракталы и фрактальные структуры

Теоретическая физика твердого тела в основном рассматривала равновесные системы. Необратимые процессы рассматривались только весьма упрощенным способом — как малые возмущения, например, при изучении транспортных явлений. Известно, что конденсированное состояние вещества может существовать не только в форме плотной сплошной среды, но и в виде сильно разрыхленных пористых структур. Такого рода структуры образуются, как правило, в результате конденсации в сложных неравновесных условиях, например, при слипании движущихся по определенному закону твердых частиц или в результате взаимодействия дислокаций при пластической деформации металлов. Подобного рода структуры получили название *фрактальных агрегатов*. Они в большинстве своем являются неупорядоченными, сложными для исследования, и их макроскопические свойства мало изучены. Фрактальный агрегат каждого вещества формируется при определенных физических условиях, которые до конца не поняты. Тем не менее, то, что уже известно, дает возможность использовать законы образования фрактальных агрегатов для создания материалов с необычными физическими свойствами. Фрактальные твердотельные среды, сформированные в условиях диссипации энергии в открытых системах и являющиеся самоорганизованными структурами, обладают рядом необычных свойств, которые невозможно получить при традиционных способах формирования структурного состояния вещества. Движущей силой самоорганизации в диссипативных системах является стремление вещества в открытых системах к снижению энтропии. Характерные признаки фрактальных структур – *самоподобие, масштабная инвариантность, структурная иерархия, пористость нанометрового масштаба и фрактальная размерность*.

Твердотельные фрактальные системы представляют собой новый тип структурного состояния вещества, характеризующегося уникальными физическими свойствами. Фрактальные твердотельные системы образуются из атомов или молекул, а также из наноразмерных частиц или кластеров. Сформированные из таких частиц или кластеров фрактальные микро- или макроскопические структуры интересны как для изучения фундаментальных свойств,

так и для использования в новых технологиях. Экспериментально установлено, что фрактальная структура, сформированная из наночастиц металлов, способна поглощать электромагнитное излучение в световом диапазоне длин волн. Показано, что термоЭДС фрактальной структуры углерода увеличивается почти на порядок по сравнению с графитом.

Во многих случаях фрактальная структура твердого тела обеспечивает высокие удельные прочностные характеристики, низкую теплопроводность и звукопроницаемость. Поэтому получение и исследование веществ, имеющих определенную фрактальную структуру, является актуальной задачей. Характерная особенность фрактальных образований состоит в том, что их структура проявляется только при совместном разрешении нескольких уровней, разница масштабов которых затрудняет представление наглядного геометрического образа (типа изрезанной береговой линии).

Хотя наблюдение самих многомасштабных структур затруднительно, их последовательное описание может быть достигнуто только в рамках фрактальной идеологии. Это связано с тем, что такие неравновесные системы представляются как суперансамбли, состоящие из иерархически соподчиненных статистических ансамблей, которые, в свою очередь, состоят из набора подансамблей и т.д. Поэтому, говоря о фракталах в конденсированной среде, следует иметь в виду, прежде всего, использование концепции, а не буквальное описание наблюдаемого геометрического образа.

Одной из важнейших характеристик фрактальных структур, определяющей их физические свойства, является *фрактальная размерность*.

Математическое определение фрактальной размерности.

Объем фрактала в своем *пространстве вложения* всегда равен нулю. Он, однако, может быть отличен от нуля в пространстве меньшей размерности. Чтобы определить размерность этого пространства D , разобьем все n -мерное пространство на малые кубики с длиной ребра ε и объемом ε^n (рис. 14.12).

Пусть $N(\varepsilon)$ – минимальное число кубиков, которые в совокупности полностью покрывают фрактальное множество, тогда по определению

$$D = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N(\varepsilon)}{\ln(1/\varepsilon)}. \quad (14.103)$$

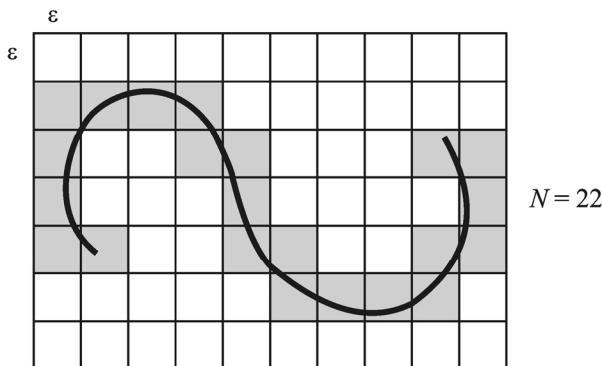


Рис. 14.12. Определение фрактальной размерности

Эту величину обычно называют *хаусдорфовой* или *фрактальной размерностью*.

Существование этого предела означает конечность объема фрактала в D -мерном пространстве при малом ϵ :

$$N(\epsilon) \approx V\epsilon^{-D}, \quad (14.104)$$

где $V = \text{const.}$

Таким образом, $N(\epsilon)$ есть не что иное, как число D -мерных кубиков, покрывающих в D -мерном пространстве объем V , поскольку покрывающие фрактал n -мерные кубики могут оказаться почти пустыми

$$D < n, \quad (14.105)$$

и в отличие от привычной размерности D может быть дробной величиной, каковой она чаще всего и является для фрактальных множеств. Очевидно, что для обычных множеств это определение приводит к хорошо известным результатам. Так, для множества N изолированных точек имеем $N(\epsilon) = N$ и поэтому

$$D = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N}{\ln(1/\epsilon)} = 0. \quad (14.106)$$

Для отрезка достаточно гладкой линии длины $LN(\epsilon) = L/\epsilon$ и поэтому $D = 1$. Для площадки S двумерной поверхности $N(\epsilon) = S/\epsilon^2$ и $D = 2$ и т.д.

Первоначально фрактал был введен как геометрический объект в обычном физическом пространстве. Поэтому целесообразно

начать рассмотрение примеров фракталов с наглядных геометрических построений Кантора и Коха. Их выбор обусловлен тем, что в первом случае фрактальная размерность D меньше топологической d , а во втором $D > d$.

Канторовское множество. Возьмем отрезок длины l . Разделив его на три равные части, исключим среднюю часть. С оставшимися двумя отрезками сделаем ту же процедуру и в результате получим 4 отрезка в $1/9$ длины каждый и т.д. до бесконечности (рис. 14.13).

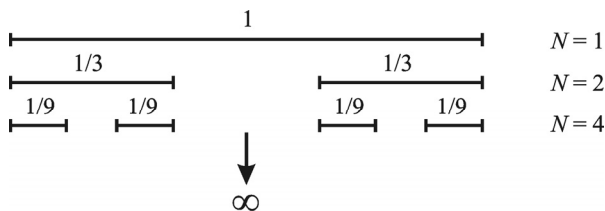


Рис. 14.13. Построение канторовского множества

Множество точек, возникшее после этой процедуры, и является *канторовским множеством*. Нетрудно заметить, что длина L этого множества равна нулю. Действительно,

$$L = 1 - \frac{1}{3} - \frac{2}{9} - \frac{4}{27} - \dots = 1 - \frac{1}{3} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{2}{3}\right)^n = 1 - \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{1 - 2/3} = 0. \quad (14.107)$$

Найдем теперь его хаусдорфову или фрактальную размерность. Для этого выберем в качестве «эталона» отрезок длиной

$$\varepsilon = \frac{1}{3^n}. \quad (14.108)$$

Минимальное число таких отрезков, необходимых для покрытия множества, равно

$$N(\varepsilon) = 2^n. \quad (14.109)$$

Поэтому его фрактальная размерность

$$D = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N(\varepsilon)}{\ln(1/\varepsilon)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\ln 2^n}{\ln 3^n} = \frac{\ln 2}{\ln 3} = 0,6309. \quad (14.110)$$

Снежинка Коха. Пример построения этого фрактала изображен ниже на рис. 14.14.

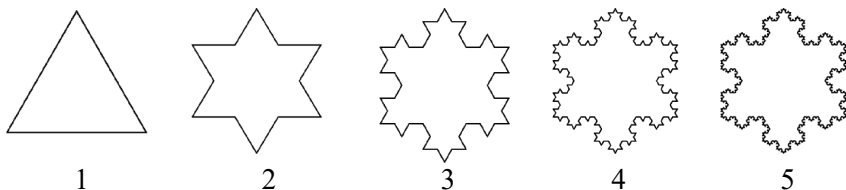


Рис. 14.14. Снежинка Коха

Снежинка Коха представляет собой линию бесконечной длины, ограничивающую конечную площадь. Первое утверждение доказывается очень просто. Если мы заметим, что при каждом шаге число сторон многоугольника увеличивается в 4 раза, а длина каждой стороны уменьшается только в 3 раза. Если принять длину стороны образующего треугольника за 1, то тогда длина снежинки Коха:

$$L = \lim_{n \rightarrow \infty} 3 \cdot \left(\frac{4}{3}\right)^n = \infty. \quad (14.111)$$

Площадь под кривой, если принять площадь образующего треугольника за 1, равна

$$S = 1 + 3 \cdot \frac{1}{3^2} + 3 \cdot 4 \cdot \frac{1}{9^2} + 3 \cdot 4 \cdot 4 \cdot \frac{1}{27^2} + \dots \quad (14.112)$$

Здесь мы учли, что каждый раз число дополнительных треугольников увеличивается в 4 раза, а их сторона уменьшается в 3 раза (соответственно их площадь уменьшается в $3^2 = 9$ раз). В итоге:

$$S = 1 + 3 \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4^k}{(3^{k+1})^2} = 1 + \frac{1}{3} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{4}{9}\right)^k = 1 + \frac{3}{5} = 1,6. \quad (14.113)$$

Таким образом, площадь под снежинкой Коха в 1,6 раза больше площади образующего ее треугольника. Найдем фрактальную размерность снежинки Коха. Как мы уже сказали, на n -шаге число сторон треугольников $N(\varepsilon) = 3 \cdot 4^n$, а длина стороны $\varepsilon = 1/3^n$. Поэтому

$$D = \frac{\ln 4}{\ln 3} \approx 1,2618. \quad (14.114)$$

Салфетка Серпинского. Три первых шага в построении этого фрактала (*салфетки Серпинского*) изображены на рис. 14.15, а сам фрактал – на рис. 14.16.

Число треугольных пор все меньшего и меньшего масштаба в нем бесконечно. Число черных треугольников в этом построении растет как 3^n , где n — номер шага, а длина их стороны уменьшается как 2^{-n} . Поэтому фрактальная размерность равна:

$$D = \frac{\ln 3}{\ln 2} \approx 1,5849. \quad (14.115)$$

Можно показать, что площадь белых пятен равна площади исходного треугольника.

Рассмотренные выше примеры фракталов относятся к так называемым *точным фракталам* или детерминистическим. Они все построены по вполне определенному геометрическому правилу. Помимо точных фракталов, существуют еще так называемые *случайные фракталы*. В расположении их элементов есть некоторая доля случайности.



Рис. 14.15. Построение салфетки Серпинского

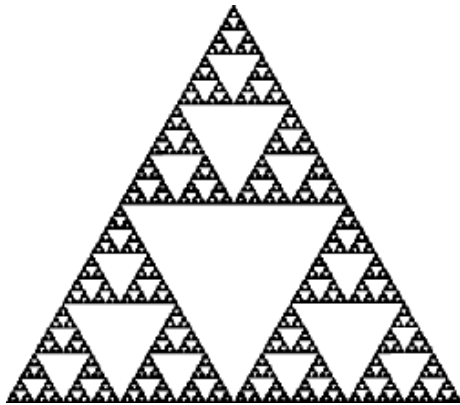


Рис. 14.16. Салфетка Серпинского

Броуновское движение. Простейшим случайным фракталом является траектория частицы, совершающей *броуновское движение* (рис. 14.17).

И хотя сама траектория имеет очень сложный извилистый характер, определить ее фрактальную размерность очень просто. Для

этого заметим, что если частица продиффундировала на расстояние R , то среднее число «шагов», которое она сделала

$$N \approx \frac{R^2}{l^2}, \quad (14.116)$$

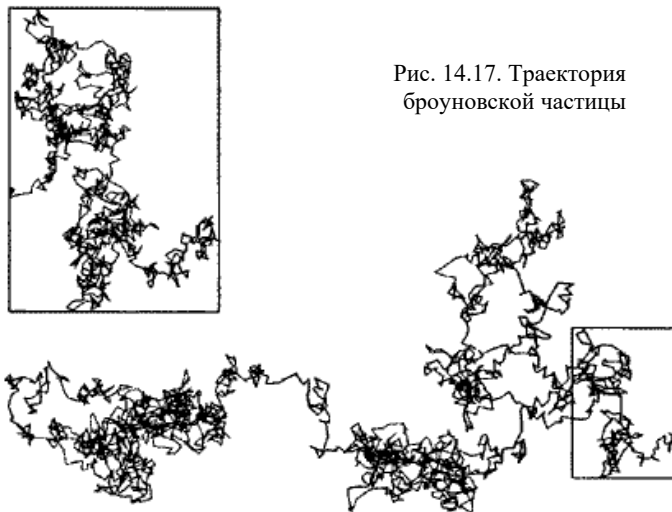


Рис. 14.17. Траектория броуновской частицы

где l – характерная длина одного шага. Поэтому:

$$D = \lim_{l \rightarrow 0} \frac{\ln N}{\ln(1/l)} = 2. \quad (14.117)$$

Это значит, что характерный размер диффузионной траектории на заданной площади пропорционален величине этой площади. То есть траектория на плоскости является достаточно «густой». Это, впрочем, не означает конечности площади, заметаемой самой диффузионной кривой, из-за множества самопересечений. Можно показать, что для двумерного броуновского движения вероятность возвращения в любую, сколь угодно малую окрестность произвольно выбранной точки, равна 1. В случае же диффузии в трехмерном пространстве траектория броуновской частицы является, напротив, очень рыхлой (ее фрактальная размерность по-прежнему равна 2) и не заполняет всего предоставленного ей объема. В этом случае вероятность возврата оказывается меньше единицы.

Фрактальные кластеры. Другой пример случайного фрактала, более сложный, но столь же распространенный в природе, получается в процессе так называемой диффузионно-ограниченной агрегации. Ее можно смоделировать следующим образом. На сфере (окружности в двумерном случае) достаточно большого радиуса, на поверхности которой время от времени в случайных местах появляются частицы, которые затем диффундируют внутрь сферы. В центре сферы находится так называемый «зародыш». При столкновении с ним диффундирующая частица "прилипает" к нему и больше не движется. Затем с этим образованием сталкивается следующая, выпущенная с поверхности сферы частица, и так до бесконечности. Поток частиц с поверхности сферы будем считать достаточно малым, так что столкновениями диффундирующих частиц друг с другом можно пренебречь. В результате образуется очень пористая структура, в двумерном случае изображенная на рис. 14.18.

Большие поры внутри «экранируются» отростками достаточно большой длины. По мере роста структуры число пор и их размеры увеличиваются. В двумерном случае фрактальная размерность такого кластера оказывается близка к значению $D = 1,7$.

В природе подобные фрактальные кластеры встречаются очень часто. Так, например, растут кристаллы из пересыщенного раствора, снежинки, кораллы, опухоли в живых организмах, обычная печная сажа. В суперионных проводниках, например AgBr, такие кластеры ограничивают время их практического использования. Поскольку при достаточно длительном прохождении тока подвижные ионы серебра, соединяясь, образуют фрактальный кластер, который в конце концов, замыкает электроды и выводит образец проводника из строя.



Рис. 14.18. Фрактальный кластер, полученный в процессе диффузионно-ограниченной агрегации

Интересным примером случайного фрактала является одна из моделей нашей Вселенной.

Вселенная Фурнье. Представим себе сферу очень большого радиуса R (космических масштабов), внутри которой находится очень большое число звезд $N \gg 1$. Ясно, что число N должно расти с увеличением радиуса сферы. Нас как раз и будет интересовать эта зависимость $N(R)$. Если бы звезды, галактики, скопления галактик были бы распределены во Вселенной равномерно с некоторой постоянной плотностью, то число звезд в сфере радиуса R было бы пропорционально объему этой сферы, т.е.

$$N \sim R^3 \quad (14.118)$$

Астрономические наблюдения, однако, показывают, что

$$N \sim R^D, \quad \text{где } D \approx 1,23, \quad (14.119)$$

т.е. фрактальная (хаусдорфова) размерность гораздо ближе к 1, чем к 3. Это означает, что наша Вселенная почти одномерна! Как можно это понять качественно? Для этого обратимся к примеру, *вселенной Фурнье*. Она была предложена в 1907 г. американским фантастом Фурнье. Фрагмент ее структуры показан на рис. 14.19.

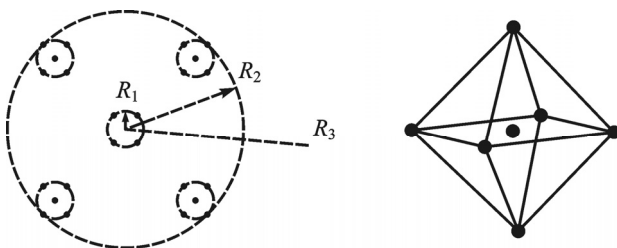


Рис. 14.19. Вселенная Фурнье. Отношение радиусов $R_2/R_1 = R_3/R_2 = \dots = 7$

Каждая точка на этом рисунке представляет собой одну галактику. Они объединены в скопления радиуса R_1 по 7 галактик в каждом скоплении (рис. 14.19,б). А рис. 14.19,а видны только пять из них: недостающие две расположены симметрично над и под плоскостью рисунка, на прямой, проходящей через центр скопления. В свою очередь, семь таких скоплений аналогичным образом объединены в одно суперскопление радиуса R_2 . Затем по такому же принципу из семи суперскоплений строится одно суперскопление

радиуса R_3 , причем $R_3/R_2 = R_2/R_1$ и т.д. В результате многократного повторения такого процесса возникает самоподобная фрактальная структура. Из этого рисунка очевидно, что число звезд в скоплении радиуса R в 7 раз больше числа звезд в скоплении радиуса $R/7$:

$$N(R) = 7N\left(\frac{R}{7}\right). \quad (14.120)$$

Полагая $N \sim R^D$, получим $D = 1$. Таким образом, вселенная Фурнье – *одномерна*. Число 7, проникшее в эту схему, не играет принципиальной роли. На его месте могло бы быть любое другое число. Ясно также, что, варьируя соотношение между размерами скопления и числом элементов в них, можно построить фрактальные модели Вселенной с другими близкими к 1 размерностями D . Заметим также, что вселенная Фурнье – точный фрактал, каковым, конечно, наша Вселенная не является. Как и какие закономерности приводят к фрактальной структуре Вселенной, пока еще не известно. Упомянем лишь в этой связи так называемые *кольца Сатурна*, которые имеют очень рыхлую и неоднородную структуру со щелями разных размеров, в которых нет астероидов, от самой большой – так называемое сечение Кассини, до самых маленьких. Предположительно, что структура колец Сатурна – фрактальна. Если это так, то это было бы ярким подтверждением того, что гравитация способна создавать фрактальные структуры в распределении материи во Вселенной.

Фрактальные свойства хаоса. Фрактальная геометрия и понятия естественным образом появляются в нелинейной ньютоновской динамике, когда движение системы хаотично. Это, например, имеет место в вынужденных колебаниях ангармонического осциллятора, описываемых простейшим одномерным уравнением:

$$m\ddot{x} + \gamma\dot{x} - F(x) = f_0 \cos \Omega t, \quad (14.121)$$

где сила $F(x)$ – нелинейная функция смещения x . В определенных интервалах значений параметров γ, f_0, Ω движение является хаотичным. Если, скажем, отмечать состояния системы на фазовой плоскости $x, \dot{x}$ в дискретные моменты времени $0, 2\pi/\Omega, 4\pi/\Omega, \dots$, то при хаотическом сигнале $x(t)$ получающееся множество точек является канторовым, т.е. представляет собой фрактал (см. рис. 14.28). Хаусдорфова размерность фрактала зависит естественным образом



Рис. 14.20. Аттрактор
Уеды для уравнения:
 $\ddot{x} + 0,05\dot{x} + x^3 = 2,5 \cos 0,7t$

от значений параметров и заключена в пределах $0 < D < 2$. В настоящее время не существует аналитических методов решения подобных уравнений. Большинство результатов в этой области получено путем компьютерного моделирования. То же относится и к вычислению фрактальной размерности D . Так, для *аттрактора Уеды*, изображенного на рис. 14.20 численные расчеты дают $D \approx 1,6$.

Хаотичность движения означает невозможность его точного предсказания, несмотря на заданные начальные условия и теорему о единственности решения. Поэтому фактически речь может идти о вычислении лишь вероятности обнаружить систему в том или ином элементе фазового объема. Такое статистическое описание хаотического движения не является результатом нашего незнания движения или несовершенства наших компьютеров. Оно отражает глубокие внутренние свойства самого движения. И одним из этих свойств является *фрактальная геометрия* фазовых траекторий. Можно сказать большее: детерминированный *хаос* всегда фрактален, что определяет важность фрактальных понятий в физике.

Фрактальные агрегаты можно еще получить путем изменения дислокационной структуры в металле при всевозрастающих степенях деформации, приводящих к созданию ячеистой структуры (см. рис. 14.21). В начальной стадии пластической деформации образуется значительное количество дислокаций, равномерно распределенных по объему. При более высоких степенях деформации образуются скопления в виде клубков и рыхлых стенок ячеек. В конце концов образуется четко выраженная ячеистая структура.

Считается, что скопления дислокаций, формирующие стенки ячеек, являются фракталами, размерность которых сначала увеличивается от $D = 1$ (равномерное распределение дислокаций) до $1 < D < 2$ (рыхлые скопления) и затем достигает $D = 2$ (геометрические стенки ячейки). Эти примеры показывают возможность создания фрактальных структур в твердых телах, компактность которых близка к равновесной.

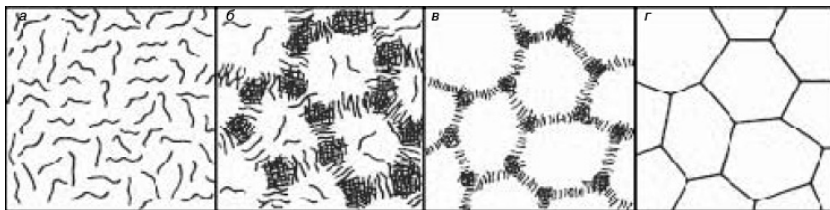


Рис. 14.21. Схематическое представление перестройки однородной дислокационной структуры в ячеистую: *а* – хаотическое распределение дислокаций; *б, в* – образование дислокационных клубков и рыхлых стенок; *г* – ячеистая структур

Простейшим экспериментальным методом определения фрактальной размерности двумерных плоских образований является метод сеток. Плоское изображение фрактального образования разбивается на квадратные ячейки (пиксели) в диапазоне экспериментальных размеров *фрактального агрегата*. Площадь объекта S и его периметр L определяется числом пикселей, которые покрывают S и пересекают L . Размер одного пикселя (ячейки сетки) определяется разрешающей способностью прибора, в котором анализируется поверхностная структура объекта. В общем случае соотношение между S и L двумерного объекта представляется в виде:

$$S = \mu(D)L^D,$$

где D – фрактальная размерность объекта; $\mu(D)$ – величина, не зависящая от L . Построение зависимости $\ln S$ от $\ln L$ при использовании не менее десяти сеток пикселей позволяет получать значения фрактальной размерности плоских фрактальных объектов. Когда объект исследования имеет гладкую внешнюю границу, $D = 2$ и $S \approx L^2$. Нецелое значение ($1 < D < 2$) является свидетельством плоской фрактальной структуры.

14.8. Вейвлет-анализ.

Применение к обработке изображений

Обработка изображений, в частности, полученных от цифровых фотокамер и сканеров, обычно выполняется с помощью специализированных программных средств (PhotoShop, CorelDRAW и др.). В них профессионально реализованы многие математические ме-

тоды обработки изображений. Их можно применять, ничего не зная о сути этих методов, так же, как пользоваться телевизором, не разбираясь в радиотехнике.

Пример работы в среде графического пакета CorelDRAW 10 приводится на рис. 14.22.

Из приведенного рисунка видно, что в сжатом *вейвлет*-формате файл занимает на диске около 220 Кбайт, а в памяти развернут до 2,2 Мбайт. Как правило, качество графических файлов в этом формате заметно выше, чем в других графических форматах. Однако часто возникают задачи, при решении которых необходимо знать суть применяемого метода *вейвлет*-преобразования и уметь пользоваться этим преобразованием. При этом можно использовать системы компьютерной математики (Mathcad, Maple, MATLAB).

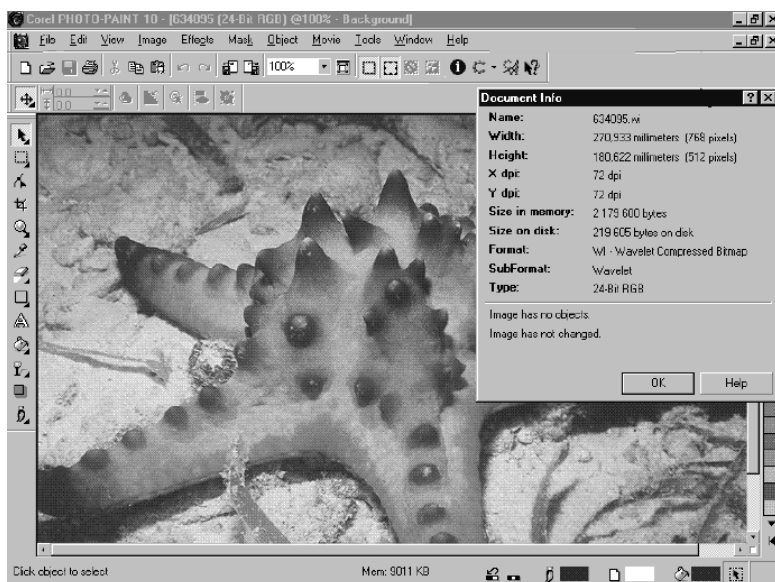


Рис. 14.22. Пример файла вейвлет-формата W1 в графическом редакторе CorelDRAW 10

Из теории сигналов известно, что произвольный сигнал $s(t)$ можно представить в виде взвешенной суммы простых составляющих – базисных функций $\psi_k(t)$, помноженных на коэффициенты C_k :

$$s(t) = \sum_k C_k \psi_k(t). \quad (14.122)$$

Так как базисные функции $\psi_k(t)$ предполагаются заданными как функции вполне определенного вида, то только коэффициенты C_k содержат информацию о конкретном сигнале. Таким образом, можно говорить о возможности представления произвольных сигналов на основе рядов общего вида (14.122) с различными базисными функциями. Например, хорошо известные синусоидальные функции легли в основу рядов Фурье. Синусоиды-гармоники периодических сигналов предельно локализованы в частотной области, вырождаясь на спектрограммах в вертикальные линии, но не локализованы вообще во временной области – они определены в интервале времен от $-\infty$ до $+\infty$. Подобное определение является теоретической абстракцией. Поэтому ряды Фурье плохо пригодны для представления коротких локальных особенностей сигналов и функций, содержащих скачки и перепады. Более того, ряды Фурье в классическом виде принципиально непригодны для представления нестационарных сигналов. В связи с этим ученые искали иные базисы для разложения сигналов.

В начале 90-х годов было обнаружено, что такие достаточно универсальные базисы существуют, и им дали названия вейвлетов. Термин *вейвлет* (wavelet) в переводе с английского означает «короткая или маленькая волна» или «волночка». На основе совокупности таких волн, перемещаемых и масштабируемых, и зародилась техника вейвлет-преобразований.

Простейший вейвлет Хаара (однократная волна прямоугольной формы) имеет вид:

$$\psi^H(t) = \begin{cases} 1, & 0 \leq t < 1/2, \\ -1, & 1/2 \leq t < 1, \\ 0, & t < 0, t \geq 1. \end{cases}$$

Он был известен еще в 1910 г., но тогда никто не догадывался, что он является новым базисом декомпозиции произвольных функций и сигналов с возможностью их абсолютно точного восстановления. Затем были открыты десятки новых и старых вейвлет-функций, причем реализация большинства из них возможна только итерационными и программными методами.

Рассмотрим пример применения вейвлетов Хаара. Пусть имеется сигнал, представленный целочисленными компонентами вектора (9 7 3 5). Это могут быть, например, значения пикселей некоторой строки изображения. Разрешение в этом случае равно 4. Перейдем к более грубому (вдвое меньшему) разрешению 2, для чего вычислим среднее из каждой пары компонентов сигнала. Получим вектор (8 4) с двумя детализирующими коэффициентами (1 -1). Они представляют половину от приращений уровня относительно среднего значения, т.е. $(9-7)/2 = 1$ и $(3-5)/2 = -1$. Прибавив и отняв первый коэффициент от первого компонента вектора огрубленного сигнала – числа 8, получим компоненты 9 и 7. Аналогично, прибавив и отняв -1 от второго компонента вектора огрубленного сигнала 4, получим 3 и 5, т. е. вторую пару компонентов исходного вектора. Продолжим огрублять сигнал вдвое и перейдем к разрешению 1. Наш вектор превратится в (6) с детализирующим коэффициентом 2. Его прибавление и вычитание дадут вектор (8 4). Окончательно, для декомпозиции (разложения) исходного сигнала имеем:

Разрешение	Аппроксимирующие коэффициенты	Детализирующие коэффициенты
4	[9 7 3 5]	
2	[8 4]	[-1]
1	[6]	[2]

Следовательно, для представления сигнала достаточно хранить его грубое значение 6 и детализирующие коэффициенты 2, 1 -1. Операции с ними задаются видом вейвлета Хаара. Так, на уровне разрешения 1 он представляется двумя функциями – аппроксимирующей с уровнем 1 и детализирующей с уровнем +1 на первой половине периода и -1 на второй половине периода (именно это задает сначала сложение, а затем вычитание детализирующего коэффициента). В результате, осуществления композиции сигнала и использование последнего (самого грубого) аппроксимирующего коэффициента и ряда детализирующих коэффициентов точно восстанавливается значение сигнала. Процедуры изменения разрешения вдвое в ходе композиции и декомпозиции реализуют так называемый *диадический метод*. Он является разновидностью более общего кратномасштабного метода и лежит в основе устранения

избыточности, свойственной непрерывным вейвлет-преобразованиям.

Смысл такого представления состоит в том, что осуществлен переход от представления независимых значений сигнала к его приращениям. Коэффициенты вейвлет-представления реальных сигналов часто существенно меньшие числа, чем представления отсчетов сигналов. Для реальных сигналов многие коэффициенты по уровню оказываются настолько малыми, что их можно отбросить. Это дает возможность значительно сократить объем информации о сигнале, выполнить его компрессию и очистку от шумов. В настоящее время имеется множество более интересных вейвлетов, что обеспечивает обширный выбор базисных функций, как для точного, так и приближенного представления любых сигналов. Точное представление сигнала реализуют только ортогональные вейвлеты. Условие ортогональности двух вейвлетов $\psi_i(t)$ и $\psi_k(t)$ имеет вид:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i(t) \Psi_k(t) dt = \delta_{ik}, \quad (14.123)$$

где δ_{ik} – символ Кронекера.

В литературе имеется детальное описание свойств вейвлетов, в том числе и ортогональных. В частности, кроме вейвлета Хаара, к ним относятся вейвлеты Добеши, для прямого и обратного преобразований которых имеются встроенные функции в среде Mathcad.

Как и в случае преобразований Фурье, возможны два вида вейвлет-преобразований – прямое и обратное. Прямое означает вейвлет-декомпозицию сигнала, т.е. его разложение по базису вейвлетов. В основе непрерывного вейвлет-преобразования лежит использование двух непрерывных и интегрируемых по всей оси t (или x) функций:

– вейвлет-функция $\psi(t)$ с нулевым значением интеграла

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi(t) dt = 0,$$

определяющая детали сигнала и порождающая детализирующие коэффициенты;

– масштабирующая или скейлинг-функция $\varphi(t)$ с единичным значением интеграла:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(t) dt = 1,$$

определяющая грубое приближение (аппроксимацию) сигнала и порождающая коэффициенты аппроксимации.

Phi-функции $\varphi(t)$ присущи только тем вейвлетам, которые относятся к ортогональным. Psi-функция $\psi(t)$ создается на основе той или иной базисной функции $\psi_0(t)$, которая, как и $\psi(t)$, определяет тип вейвлета. Базисная функция должна удовлетворять всем требованиям, которые предъявляются к psi-функции $\psi(t)$. Она должна обеспечивать выполнение двух операций:

смещения по оси времени $t - \psi_0(t - b)$ при $b \in \mathbf{R}$;

масштабирования $a^{-1/2}\psi_0(t/a)$ при $a > 0$ и $a \in \mathbf{R}^+ - \{0\}$.

Параметр a задает ширину этого пакета, а b – его положение, $\mathbf{R}$ – задает область определения параметров, в общем случае бесконечную (верхний индекс $+$ означает положительную, а обозначение $-\{0\}$ исключение нулевой точки).

В литературе часто вместо времени t используется аргумент x , а вместо параметров a и b используются иные обозначения.

Нетрудно убедиться в том, что следующее выражение задает сразу два требуемых свойства функции $\psi(t)$:

$$\psi(t) = \psi(a, b, t) = a^{-1/2} \psi_0\left(\frac{t-b}{a}\right). \quad (14.124)$$

При заданных a и b функция $\psi(t)$ и есть вейвлет. Вейвлеты являются вещественными функциями времени t и колеблются вокруг оси t (или x). Параметр b задает положение вейвлетов, а параметр a – их масштаб. О вейвлетах, четко локализованных в пространстве (или во времени), говорят, что они имеют *компактный носитель*.

Прямое непрерывное вейвлет-преобразование сигнала $s(t)$ задается, по формальной аналогии с преобразованием Фурье, путем вычисления вейвлет-коэффициентов по формуле:

$$C(a, b) = \int_{-\infty}^{\infty} s(t) a^{-1/2} \psi\left(\frac{t-b}{a}\right) dt. \quad (14.125)$$

Если сигнал ограничен во времени $a, b \in \mathbb{R}, a \neq 0$, то интегрировать можно в конечных пределах:

$$C(a, b) = \int_R s(t) a^{-1/2} \Psi\left(\frac{t-b}{a}\right) dt. \quad (14.126)$$

Обратное вейвлет-преобразование задается выражением:

$$s(t) = \frac{1}{K_\Psi} \int_{R^-} \int_R C(a, b) a^{-1/2} \Psi\left(\frac{t-b}{a}\right) \frac{da db}{a^2} \quad (14.127)$$

и обеспечивает восстановление сигнала.

На практике непрерывное изменение параметров a и b вызывает избыточность вейвлет-представления сигналов. Поэтому, как и в примере с вейвлетом Хаара, используется кратномасштабный (в частности *диадический*) метод.

В современных версиях системы Mathcad (2000/2001 и более поздние) включены простые функции дискретных волновых преобразований:

– wave (V) – дискретное волновое преобразование действительных чисел с использованием четырех коэффициентного волнового базиса Добеши. Вектор V должен содержать $2n$ действительных значений, где n – целое число;

– iwave (V) – обратное преобразование относительно преобразования wave (V – вектор с числом элементов $2n$).

Эти функции реализуют пирамидальный алгоритм быстрого вейвлет-преобразования.

На рис. 14.23 приводится пример вейвлет-преобразования сигнала или временного ряда с безразмерным шагом по времени, условно равным 1. В этом примере над произвольным сложным сигналом (трапецидальный импульс, на который наложены компоненты синусоидального и прямоугольного сигналов с меняющейся во времени частотой, и шум, заданный генератором случайных чисел), представленным 512 точками, осуществляется прямое, а затем обратное вейвлет-преобразование, в результате чего исходная весьма сложная временная зависимость практически полностью восстанавливается. Об этом свидетельствует величина погрешности, вычисленная в программе рис. 14.23.

В нижней части рисунка построены (в двух масштабах) графики исходного сигнала и сигнала, прошедшего прямое и обратное вейвлет-преобразование. (Сигналы настолько близки, что на рисунке их пришлось раздвинуть по вертикали.)

Вейвлет-преобразование с его иерархическим базисом хорошо приспособлено для анализа каскадных процессов, турбулентных сигналов, фрактальных и мультифрактальных множеств, имеющих иерархическую природу.

Примеры использования вейвлет-преобразований:

– тонкая обработка изображений и их запись в файлы (уже реализована в различных графических пакетах, например, CorelDRAW 10/11);

$$N:=512 \quad S_{N-1}:=0 \quad n:=\frac{N}{8}, \frac{N}{8}+1.. \frac{7 \cdot N}{8} \quad S_n := \frac{-n}{250} + 3 + 0.3 \cdot \text{sign}\left(\cos\left(\frac{1500}{n}\right)\right) + 0.1 \cdot \sin\left(\frac{n^2}{1000}\right) + \text{md}(.2)$$

$$w:=\text{wave}(S) \quad x:=\text{iwave}(w) \quad i:=0..N \quad l:=55..100 \quad \max(|S-x|) = 5.773 \times 10^{-15} \quad \text{Ошибка}$$

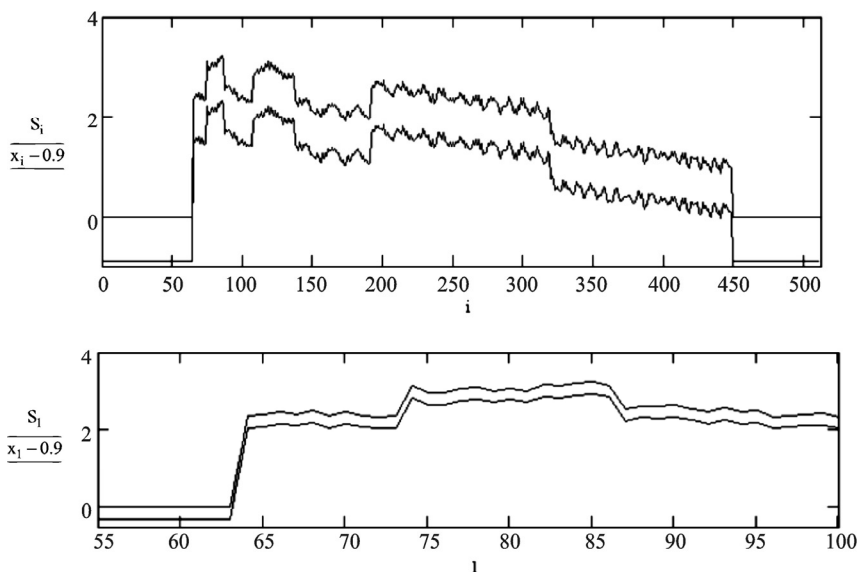


Рис. 14.23. Пример дискретного вейвлет-преобразования

– компрессия сигналов с целью передачи сигналов по линиям с малой пропускной способностью, например, модемным линиям Интернета;

– выявление новых закономерностей в сигналах и изображениях;

Области применения вейвлетов в настоящее время интенсивно расширяются. Для осуществления вейвлет-преобразований в реальном масштабе времени уже созданы специальные микросхемы.

Контрольные вопросы

1. Каковы основные этапы математического моделирования?
2. Сколько существует уровней моделирования, и какие?
3. Каковы основные различия между полуэмпирическими подходами и подходами abinitio?
4. Какие процессы в конденсированной среде описываются с помощью макроскопических моделей?
5. Какие свойства конденсированной среды можно описать с помощью моделей микроскопических процессов?
6. Каковы основные методы решения задач компьютерного моделирования?
7. На каких законах строятся модели макроскопических процессов в конденсированной среде?
8. Какой вид имеют уравнения, описывающие нелинейные процессы распространения тепла в конденсированной среде?
9. Как влияет на характер решения нелинейность уравнений математической модели?
10. Что такое автомодельные решения (привести примеры)?
11. Как ставится задача Стефана?
12. Какие примеры моделирования с использованием готовых математических моделей вы знаете?
13. В чем суть конечно-разностных методов в моделировании?
14. Что такое расчетная ячейка в методе молекулярной динамики, и какие типы граничных условий для нее существуют?
15. Каковы преимущества у алгоритма Верле для метода молекулярной динамики?
16. Какие существуют методы минимизации энергии?
17. Как реализован алгоритм Метрополиса в методе Монте-Карло?
18. Какие явления можно исследовать с помощью модели Изинга?
19. Какие характерные признаки отличают фрактальные системы, какие фракталы вам известны; что такое фрактальная размерность?
20. Что такое вейвлет-анализ? Для чего он применяется?

21. В чем состоит преимущество вейвлет-преобразования перед фурье-преобразованием?

22. В чем состоит суть похода многоуровневого моделирования?

Список использованной литературы

1. Самарский А.А., Михайлов А.П. Математическое моделирование: Идеи. Методы. Примеры. // М.: Наука, Физматлит, 1997. 320 с.

2. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. // М.: Наука, 1990. 175с.

3. Машинное моделирование при исследовании материалов. / Под ред. Позднеева Д.Б. М.: Мир, 1974. 414с.

4. Гулд Х., Тобочник Я. Компьютерное моделирование в физике М.: Мир, 1990. Т. 1. 352 с.

5. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Логинова В.И. Твердотельные фрактальные структуры // Альтернативная энергетика и экология. 2005. № 9. С. 56–66.

6. Олемской А.И., Флат А.Я. Использование концепции фрактала в физике конденсированной среды // УФН. 1993. Т. 163. № 12. С. 1–50.

7. Дьяконов В.П., Абраменкова И.В., Пеньков А.А. Новые информационные технологии: Учеб. пособие / Под ред. В.П. Дьяконова. // Смоленск: Смол.гос. пед. ун-т, 2003. Ч. 3: Основы математики и математическое моделирование. 192 с.

8. Raabe D. Computational Materials Science: The Simulation of Materials, Microstructures and Properties // Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH, 1998. 380 pp.

9. Lu G., Kaxiras E. Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology / Edited by M. Rieth and W. Schommers // Stevenson Ranch: American Scientific Publishers, 2005. Vol. X. 33 pp.

ГЛАВА 15. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОМПЬЮТЕРНОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Введение

Прогресс в области создания новых материалов зачастую является катализатором существенного развития новых областей техники (авиации, атомной энергетики, элементной базы компьютеров и др.) и, как следствие, критических технологий. В последние 25–30 лет произошли кардинальные изменения в области физического материаловедения, характеризуемые возникновением нового этапа – *компьютерного материаловедения*.

Если в области применения механики, в частности, при создании новых конструкций для автомашин, судов, самолетов, космических аппаратов и др. вычислительные методы и моделирование достаточно давно используются (более 60–70 лет), то в области физического материаловедения компьютерное проектирование новых материалов находится в младенческой стадии своего развития. Это обстоятельство обусловлено тем фактом, что компьютерное материаловедение является значительно более сложной наукой, чем компьютерные технологии знаний, в основе которых используется классическая механика и базирующиеся на ее основе технические дисциплины (сопротивление материалов и др.). Дело заключается в том, что компьютерное проектирование материалов как область научного знания является междисциплинарной наукой, поскольку оно стоит на стыке различных фундаментальных наук: термодинамики, статистической физики твердого и жидкого состояний, квантовой теории твердого тела, вычислительной математики, кибернетики и информатики.

Достижения, полученные в последней четверти XX века в области компьютерного материаловедения, столь значительны, что они нашли свое отражение в виде присуждения Нобелевской премии по химии за 1998 год ученым Уолтеру Кону из Калифорнийского университета (Санта-Барбара, США) и Джону Поплу из Северо-Западного университета в Эванстоне (штат Иллинойс, США).

В 1964 году Кон разработал *метод функционала электронной плотности* и показал, что полную энергию системы можно довольно просто выразить через распределение электронной плотности, не вникая в детали описания многоэлектронной волновой функции всех атомов, входящих в систему. Сегодня эта теория повсеместно используется для расчетов, как электронной зонной структуры, так и атомных, спектральных и других свойств, как чистых компонентов, так и различных химических соединений, а также различных материалов в физике и химии твердого тела.

Следует отметить, что в последние 40 лет в области физического материаловедения стал широко использоваться так называемый *CALPHAD-метод* (аббревиатура от CALculation of PHase Diagrams). *CALPHAD-метод* базируется на установлении компьютерного согласования экспериментальных данных по термодинамическим свойствам и фазовым равновесиям сплавов с использованием различных физических моделей для описания термодинамических свойств различных фаз чистых компонентов, химических соединений и растворов многокомпонентных систем. Благодаря развитию и применению этого метода удастся существенно сократить объем, временные и финансовые ресурсы необходимые для экспериментальных исследований при разработке новых материалов.

В соответствии с вышеизложенным и в целях максимальной доступности и понимания проблем компьютерного проектирования материалов на примере двухкомпонентных термодинамических систем, рассмотрены разделы *аналитической термодинамики фазовых равновесий* систем, *вычислительной термодинамики*, методы экспертной оценки экспериментальных данных и согласованного (оптимизированного) их описания по термодинамическим свойствам и фазовым равновесиям сплавов, *прогноз поведения термодинамических свойств сплавов* в зависимости от состава и температуры, использование этих результатов для *компьютерного проектирования стабильных многослойных материалов*, обеспечивающих, в частности, *химическую совместимость различных слоев материала*, а также определение температурного интервала для стабильной работы *многослойных материалов*.

15.1. Мольный термодинамический потенциал Гиббса двухфазной двухкомпонентной системы

Рассмотрим *двухфазную систему*, образованную двумя компонентами A и B . В пренебрежении вкладами от поверхностей раздела α - и β -фаз запишем *термодинамический потенциал Гиббса* двухфазной двухкомпонентной системы

$$\begin{aligned} G^{\alpha+\beta}(T, p, n_A^\alpha, n_A^\beta, n_B^\alpha, n_B^\beta) = \\ = G^\alpha(T, p, n_A^\alpha, n_B^\alpha) + G^\beta(T, p, n_A^\beta, n_B^\beta), \end{aligned} \quad (15.1)$$

$$n_A^\alpha + n_A^\beta = n_A, \quad (15.2)$$

где n_A^α, n_A^β – числа молей компонента A в α -фазе и β -фазе соответственно, а n_A – общее число молей компонента A ,

$$n_B^\alpha + n_B^\beta = n_B, \quad (15.3)$$

n_B^α, n_B^β – числа молей компонента B в α - фазе и β -фазе соответственно, а n_B – общее число молей компонента B ,

$$n_A^\alpha + n_B^\alpha = n^\alpha, \quad (15.4)$$

n^α – полное число молей α - фазы,

$$n_A^\beta + n_B^\beta = n^\beta, \quad (15.5)$$

n^β – полное число молей β - фазы,

$$n_A + n_B = n^\alpha + n^\beta = n_0, \quad (15.6)$$

n_0 – полное число молей двухфазной системы. Отметим, что термодинамические потенциалы Гиббса α - или β -фазы зависят от *температуры* T и *давления* p , а также от чисел молей n_A^α, n_B^α или (n_A^β, n_B^β) соответственно. Отметим, что общее число переменных для термодинамического потенциала Гиббса двухфазной двухкомпонентной системы равно 6 (переменные $n_A^\alpha, n_B^\alpha, n_A^\beta, n_B^\beta$, а также переменные T и p). Если задать *концентрацию сплава*, т.е. если считать отношение $\frac{n_A}{n_B} = \text{const}$, тогда число переменных для функ-

ции $G^{\alpha+\beta}$ сократится до 5 (или до трех при условии, что температура и давления сохраняются постоянными).

Рассматривая закрытые двухкомпонентные системы, возьмем 1 моль двухфазной двухкомпонентной системы, которая будет содержать общее число атомов равное числу Авогадро. При условии, что $n_0 = 1$, тогда термодинамический потенциал Гиббса двухфазной системы в расчете на 1 моль или *мольный термодинамический потенциал Гиббса* двухфазной системы равен

$$G_m^{\alpha+\beta} \equiv \frac{G^{\alpha+\beta}}{n_0} = \left(\frac{n^\alpha}{n_0} \right) \left(\frac{G^\alpha(n_A^\alpha, n_B^\alpha)}{n^\alpha} \right) + \left(\frac{n^\beta}{n_0} \right) \left(\frac{G^\beta(n_A^\beta, n_B^\beta)}{n^\beta} \right), \quad (15.7)$$

где $(T, p) = \text{const.}$ Разделив соотношения (15.2) на полное число молей n_0 , получим

$$x_A \equiv \frac{n_A}{n_0} = \left(\frac{n^\alpha}{n_0} \right) \left(\frac{n_A^\alpha}{n^\alpha} \right) + \left(\frac{n^\beta}{n_0} \right) \left(\frac{n_A^\beta}{n^\beta} \right) \equiv \alpha x_A^\alpha + \beta x_A^\beta, \quad (15.8)$$

$$\text{где} \quad \alpha = \frac{n^\alpha}{n_0}, \quad \beta = \frac{n^\beta}{n_0} \quad (15.9)$$

– *мольные доли α - и β -фаз* соответственно. Аналогично из соотношений (15.3) и (15.9) получаем

$$x_B \equiv \frac{n_B}{n_0} = \left(\frac{n^\alpha}{n_0} \right) \left(\frac{n_B^\alpha}{n^\alpha} \right) + \left(\frac{n^\beta}{n_0} \right) \left(\frac{n_B^\beta}{n^\beta} \right) \equiv \alpha x_B^\alpha + \beta x_B^\beta. \quad (15.10)$$

Таким образом, *мольные доли компонентов x_A и x_B согласно уравнениям (15.8) и (15.10) связаны с мольными долями фаз и составами фаз*, например, x_A^α и x_A^β . Разделив *нормирующие соотношения (15.6) на n_0* , получим два *нормирующих соотношения для закрытой бинарной системы*

$$x_A + x_B = 1 \quad (15.11)$$

для *брутто-состава сплава и*

$$\alpha + \beta = 1 \quad (15.12)$$

для *мольных долей фаз двухфазной системы. Соотношения (15.10) и (15.12) образуют систему линейных уравнений относительно*

мольных долей фаз, которую можно разрешить (для случая, когда составы равновесных фаз не равны друг другу) в виде

$$\alpha = \frac{x_B - x_B^\beta}{x_B^\alpha - x_B^\beta}, \quad \beta = 1 - \alpha = \frac{x_B^\alpha - x_B}{x_B^\alpha - x_B^\beta}. \quad (15.13)$$

Отметим, что, как следует из соотношений (15.4) и (15.5), *составы фаз* подчиняются также нормирующим соотношениям

$$\frac{n_A^\alpha}{n^\alpha} + \frac{n_B^\alpha}{n^\alpha} \equiv x_A^\alpha + x_B^\alpha = 1, \quad (15.14)$$

$$\frac{n_A^\beta}{n^\beta} + \frac{n_B^\beta}{n^\beta} \equiv x_A^\beta + x_B^\beta = 1, \quad (15.15)$$

которые получаются, если их соответственно разделить на числа молей фаз n^α и n^β соответственно. Согласно соотношениям (15.13) *мольные доли фаз* выражаются через состав сплава и составы фаз. Учитывая нормирующее соотношение (15.10), можно в качестве *независимой переменной* для состава сплава использовать *мольную долю компонента В*, которую далее будем обозначать как x , т.е.

$$x = x_B. \quad (15.16)$$

Тогда соотношения (15.13) для *мольных долей фаз* с учетом определений составов фаз через тождества в нормирующих соотношениях (15.14) и (15.15) примут следующий вид

$$\alpha = \frac{x - x^\beta}{x^\alpha - x^\beta}, \quad \beta = 1 - \alpha = \frac{x^\alpha - x}{x^\alpha - x^\beta}. \quad (15.17)$$

Соотношения (15.17) для мольных долей фаз являются аналитическим представлением хорошо известного «*правила рычага*»¹ для сплава состава x , когда его *конфигуративная точка* расположена в двухфазной области *фазовой диаграммы* в координатах T – x . Учитывая определения (15.9) для мольных долей α - и β -фаз и вводя определения для мольных потенциалов Гиббса фаз как потенциалы Гиббса в расчете на 1 моль соответственно либо α -, либо β -фазы

¹ Физическое материаловедение. Т.2. П.5.2.1.

$$G_m^\alpha = \frac{G^\alpha(n_A^\alpha, n_B^\alpha)}{n^\alpha}, \quad G_m^\beta = \frac{G^\beta(n_A^\beta, n_B^\beta)}{n^\beta}, \quad (15.18)$$

можем записать *мольный термодинамический потенциал Гиббса двухфазной системы* вместо соотношения (15.7) в более компактном виде

$$G_m^{\alpha+\beta} = \alpha G_m^\alpha + \beta G_m^\beta. \quad (15.19)$$

Наконец, учитывая связь долей фаз с концентрацией сплава и с составами фаз – соотношения (15.17), выразим мольный потенциал Гиббса двухфазной двухкомпонентной закрытой системы как функцию в зависимости от состава сплава, составов α - и β - фаз

$$G_m^{\alpha+\beta}(x, x^\alpha, x^\beta) = \left(\frac{x - x^\beta}{x^\alpha - x^\beta} \right) G_m^\alpha(x^\alpha) + \left(\frac{x^\alpha - x}{x^\alpha - x^\beta} \right) G_m^\beta(x^\beta). \quad (15.20)$$

при условии постоянства температуры и давления, которые могут рассматриваться как *внешние параметры*. Подчеркнем, что *мольный термодинамический потенциал Гиббса α -фазы* зависит только от состава α -фазы (x^α), а мольный термодинамический потенциал Гиббса β -фазы зависит только от состава β - фазы x^β . Отметим, что в результате проделанных в данном разделе преобразований получили, что для *двухфазного сплава фиксированного состава* и при постоянных T и p мольный термодинамический потенциал Гиббса является функцией только двух *независимых внутренних переменных* (x^α, x^β), которые подлежат дальнейшему определению как решение *системы уравнений равновесия двух фаз*. В общем случае, когда T и p являются переменными, соотношения (15.19) и (15.20) обобщаются в виде

$$G_m^{\alpha+\beta}(x, x^\alpha, x^\beta, T, p) = \alpha(x, x^\alpha(T, p), x^\beta(T, p)) G_m^\alpha(x^\alpha(T, p), T, p) + \beta(x, x^\alpha(T, p), x^\beta(T, p)) G_m^\beta(x^\beta(T, p), T, p). \quad (15.21)$$

Таким образом, мольный термодинамический потенциал Гиббса двухфазной закрытой двухкомпонентной системы выражается как функция от мольных долей фаз и мольных термодинамических потенциалов Гиббса обеих фаз. В свою очередь, мольные доли фаз зависят от состава сплава, составов фаз, зависящих также от температуры и давления, тогда как мольные термодинамические

потенциалы фаз зависят от состава соответствующей фазы, температуры и давления. При дальнейшем изложении нижний индекс «*m*» при написании мольного термодинамического потенциала Гиббса, как для двухфазной системы, так и для мольных термодинамических потенциалов Гиббса фаз, ради краткости, будем опускать.

С методологической точки зрения важно отметить, что аргументы мольной энергии Гиббса двухфазной системы можно разбить на две группы. Первая группа аргументов включает такие аргументы (температура, давление, состав сплава), которыми исследователь может управлять согласно своим требованиям. Вторая группа аргументов, включающая составы фаз, определяется установлением равновесия, т.е. природой, а не исследователем. Вопрос заключается лишь в том, через какое время при заданных внешних условиях (значениях T , p и x) установится равновесие. Тем не менее, для успешной долговременной работы материала (сплава) необходимо знать составы и соответственно доли фаз в результате установившегося равновесия, поскольку свойства материала (двухфазного сплава) зависят как от долей фаз, так и свойств самих фаз; а свойства сплавов (теплоемкость, коэффициент термического расширения, сжимаемость, парциальные энтальпии, энтропии и объемы компонентов), зависят от скачков этих свойств, происходящих на *одно/двухфазных фазовых границах диаграмм состояний*.

15.2. Система уравнений равновесия двух фаз в двухкомпонентных системах

Двухфазная система достигает своего равновесия при условиях постоянства состава сплава, температуры и давления, когда мольный термодинамический потенциал Гиббса двухфазной системы достигает минимума в пространстве $G - x^\alpha - x^\beta$, что аналитически записывается следующим образом

$$dG^{\alpha+\beta} = 0, \quad d^2G^{\alpha+\beta} > 0, \quad (15.22)$$

где $G^{\alpha+\beta}$ описывается соотношением (15.21). Используя (15.22) и уравнение (15.21), получаем

$$d\alpha G^\alpha + \alpha \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial x} \right) dx^\alpha + d\beta G^\beta + \beta \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial x} \right) dx^\beta = 0. \quad (15.23)$$

Из условия постоянства состава сплава, дифференцируя соотношение (15.10) и нормирующее условие (15.12), получаем соответственно

$$d\alpha x^\alpha + \alpha dx^\alpha + d\beta x^\beta + \beta dx^\beta = 0, \quad (15.24)$$

$$d\alpha + d\beta = 0. \quad (15.25)$$

Из четырех переменных ($d\alpha$, dx^α , $d\beta$ и dx^β) выберем в качестве независимых переменных $d\alpha$ и dx^α . Выражая из уравнений (15.24) и (15.25) зависимые величины через независимые, определим из уравнения (15.24) величину βdx^β и подставим ее в соотношение (15.22). Учитывая условие (15.25) запишем условие минимума (15.23) в независимых переменных

$$d\alpha \left\{ G^\alpha - G^\beta - (x^\alpha - x^\beta) \frac{\partial G^\beta}{\partial x} \right\} + \alpha dx^\alpha \left\{ \frac{\partial G^\alpha}{\partial x} - \frac{\partial G^\beta}{\partial x} \right\} = 0. \quad (15.26)$$

В силу независимости дифференциалов $d\alpha$ и dx^α из соотношения (15.26) следуют равенства нулю коэффициентов при этих дифференциалах. Откуда получаем *систему уравнений равновесия двух фаз* при условии постоянства температуры и давления

$$\begin{cases} \left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial x} \right|_{x^\alpha} = \left. \frac{\partial G^\beta}{\partial x} \right|_{x^\beta}, \\ \left. G^\alpha(x^\alpha) - x^\alpha \frac{\partial G^\alpha}{\partial x} \right|_{x^\alpha} = \left. G^\beta(x^\beta) - x^\beta \frac{\partial G^\beta}{\partial x} \right|_{x^\beta}. \end{cases} \quad (15.27)$$

Решение системы уравнений равновесия α - и β -фаз (15.27) соответствует составам равновесных фаз, которые зависят от температуры и давления как от внешних параметров, что аналитически записывается в виде

$$x^\alpha = x^{\alpha/\alpha+\beta}(T, p), \quad x^\beta = x^{\beta/\alpha+\beta}(T, p). \quad (15.28)$$

Левые части зависимостей (15.28) соответствуют составам равновесных фаз, тогда как правые части уравнений указывают α - и β -концы двухфазной ($\alpha + \beta$)-коноды, что отмечено верхними индексами.

Таким образом, при постоянном давлении уравнения (15.28) описывают температурную зависимость *сопряженных* $\alpha/\alpha+\beta$ и $\beta/\alpha + \beta$ *концов двухфазной* ($\alpha + \beta$)-коноды для фазовой диаграммы (или *диаграммы состояния*, как это принято в отечественной литературе; тогда как термин «*фазовая диаграмма*» используется в международной научной литературе), построенной в координатах $T - x$ (температура – состав):

$$x^\alpha = x^{\alpha/\alpha+\beta}(T), \quad x^\beta = x^{\beta/\alpha+\beta}(T), \quad p = \text{const.} \quad (15.29)$$

Таким образом, $T - x$ фазовая диаграмма является *изобарическим разрезом* $T - p - x$ *фазовой диаграммы* двухкомпонентной системы.

15.3. Фазовые диаграммы в различных координатах

Фазовые диаграммы могут строиться в различных координатах. Различные типы диаграмм состояний (ДС) схематически представлены в виде таблицы. Во-первых, они могут описываться в виде различных наборов между аргументами мольного термодинамического потенциала Гиббса, а именно, могут использоваться либо *двухмерные диаграммы* в координатах $T - x$, $p - x$, либо *трехмерные диаграммы* в координатах $T - p - x$. Во-вторых, если использовать также в качестве возможных координат переменные, которые являются сопряженными к аргументам T , p и x мольного термодинамического потенциала Гиббса, которые являются частными производными, а именно, *энтропия* (S), *объем* (V) и *частная производная* от мольного термодинамического потенциала Гиббса по составу в закрытой бинарной системе, тогда в принципе возможно построение любой из 9 *обобщенных диаграмм* в координатах, которые стоят в клеточках внутри таблицы, имеющей 3 столбца и 3 строки; она схематически представлена ниже.

Таблица 15.1

Обобщенные диаграммы

	T	p	X	$\Rightarrow T-x, p-x,$ $T-p-x$ ДС
$\frac{\partial G}{\partial T} = -S$	$S-T$	$S-p$	$S-x$	
$\frac{\partial G}{\partial p} = V$	$V-T$	$V-p$	$V-x$ (или $a-x$)	
$\frac{\partial G}{\partial x} = \mu_B - \mu_A$	$\mu_i - T$	$\mu_i - p$	$\frac{\partial G}{\partial x} - x$	

Важно принципиальное различие, существующее между различными типами диаграмм: 1) диаграммы, представленные в координатах *интенсивная переменная* – интенсивная переменная, например, $T-p$, $\frac{\partial G}{\partial x} - T$ или $\mu_i - T$, $\mu_i - p$ ДС; 2) диаграммы, представленные в координатах *интенсивная переменная* – *экстенсивная переменная*, например, $T-x$, $p-x$, $V-T$, $V-p$ или $\frac{\partial G}{\partial x} - x$ ДС; 3) диаграммы, представленные в координатах *экстенсивная переменная* – *экстенсивная переменная*, например, $S-x$, $V-x$ (или $a-x$, где a – параметр кристаллической решетки твердого раствора) ДС. В материаловедении из всего указанного спектра ДС используется в основном лишь $T-x$ ДС. В химии и в металлургии часто используются диаграммы в координатах изменение химического потенциала какого-либо компонента в зависимости от температуры, т.е. $\mu_i - T$ ДС. В физике твердого тела или геологии используются также $T-p$ и $T-p-x$ ДС, например, справочник [8]. Эти факты указывают на то, сколь малое число различных типов ДС используется в настоящее время в научных исследованиях из 15 возможных типов ДС, построенных на плоскости в различных координатах, не говоря уже о трехмерных ДС.

15.4. Различные трактовки системы уравнений равновесия двух фаз

15.4.1. Физическая трактовка

С физической точки зрения первое уравнение системы (15.27) можно рассматривать как равенство химических сил для α - и β - фаз, приложенных к точкам x^α и x^β . При этом под *химической силой* для α - или β -фазы понимается разность химических потенциалов компонентов соответствующей фазы (аналитическим определением химической силы для α – фазы является величина $\frac{\partial G^\alpha}{\partial x}$).

С учетом первого уравнения системы (15.27), второе уравнение системы (15.27) можно привести к виду

$$\left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial x} \right|_{x^\alpha} (x^\beta - x^\alpha) = G^\beta(x^\beta) - G^\alpha(x^\alpha). \quad (15.30)$$

Левую часть уравнения (15.30) можно трактовать как *работу химической силы* на действительном «химическом перемещении» от начальной точки x^α до конечной точки x^β , т.е. на длине коноды $(x^\beta - x^\alpha)$. Правую часть уравнения (15.30) можно трактовать как разность термодинамических потенциалов Гиббса равновесной двухфазной системы, вычисленных в разных точках этого «химического перемещения». В этом случае физическая трактовка уравнения (15.30) состоит в том, что работа равновесных химических сил на всей длине двухфазной ($\alpha + \beta$) – коноды равна разности потенциалов Гиббса, вычисленных между двумя точками, соответствующими началу и концу этого «химического перемещения». Таким образом, условия равновесия двух фаз обобщают известные положения теоретической механики на случай химического равновесия:

1) равновесие достигается при равенстве сил:

механических, когда давления равновесных фаз равны

$$p^\alpha(x^\alpha) = p^\beta(x^\beta); \quad (15.31)$$

термических, когда температуры для равновесных фаз равны

$$T^\alpha(x^\alpha) = T^\beta(x^\beta); \quad (15.32)$$

и химических сил для равновесных фаз, что выражается в виде равенства градиентов термодинамических потенциалов Гиббса α - и β -фаз по составам соответствующих фаз, т.е. в виде первого уравнения системы (15.27);

2) работа, произведенная потенциальной силой на всем перемещении, равна разности потенциалов, вычисленных в точках, соответствующих началу и концу этого перемещения, т.е. между концами *двухфазной коноды*.

15.4.2. Геометрическая трактовка

Рассмотрим пространство $G(x) - x$. Первое уравнение системы (15.27) описывает равенство наклонов прямой, касающейся кривой $G^\alpha(x)$ в точке x^α , и прямой, касающейся кривой $G^\beta(x)$ в точке x^β соответственно. Второе уравнение системы (2.6) описывает равенство свободных членов для соответствующих прямых, касающихся кривых $G^\alpha(x)$ в точке x^α и $G^\beta(x)$ в точке x^β . Таким образом, система уравнений (2.6) соответствует описанию *общей касательной* к двум кривым $G^\alpha(x)$ и $G^\beta(x)$ в точках x^α и x^β .

15.4.3. Химическая трактовка

Выразим *химические потенциалы* компонентов для любой из фаз, например, для α - фазы, бинарной системы через мольный потенциал Гиббса этой фазы и его производную по составу. Известно, что мольный потенциал Гиббса выражается через химические потенциалы компонентов в следующем виде

$$G^\alpha(x) = x_A G_A^\alpha + x_B G_B^\alpha = (1 - x) G_A^\alpha + x G_B^\alpha. \quad (15.33)$$

Здесь G_A^α и G_B^α согласно современным международным обозначениям [6, с. 5] являются *парциальными мольными потенциалами Гиббса компонентов A и B*, которые равны химическим потенциалам компонентов для α -фазы. Первое соотношение в (15.33) записано в *симметричных переменных*, а именно, через мольные доли компонентов A и B; тогда как второе соотношение в (15.33) пред-

ставлено через независимую переменную – мольную долю второго компонента, так как для закрытой системы имеем

$$x_A = 1 - x_B \equiv 1 - x, \quad x_B \equiv x. \quad (15.34)$$

Возьмем частную производную от $G^\alpha(x)$ по составу, тогда из (15.33) получим

$$\frac{\partial G^\alpha}{\partial x} = G_B^\alpha - G_A^\alpha. \quad (15.35)$$

Разрешим систему уравнений (15.33) и (15.35) относительно парциальных мольных потенциалов Гиббса (или химических потенциалов) компонентов A и B

$$G_A^\alpha = G^\alpha(x) - x \frac{\partial G^\alpha}{\partial x}, \quad G_B^\alpha = G^\alpha(x) - (1 - x) \frac{\partial G^\alpha}{\partial x}. \quad (15.36)$$

Используя соотношение (15.35) и его аналог для производной от мольного термодинамического потенциала Гиббса β - фазы по составу, можем переписать первое уравнение системы (15.27) в следующем виде

$$(G_B^\alpha - G_A^\alpha) \Big|_{x^\alpha} = (G_B^\beta - G_A^\beta) \Big|_{x^\beta} \quad (15.37)$$

Используя первое соотношение из (15.36) и его аналог для химического потенциала компонента A для β -фазы, можно переписать второе уравнение системы (15.27) в виде

$$(G_A^\alpha) \Big|_{x^\alpha} = (G_A^\beta) \Big|_{x^\beta}. \quad (15.38)$$

Последнее равенство химических потенциалов компонента A для α - и β -фаз позволяет представить систему уравнений равновесия (15.27) в традиционной форме в виде *системы равенств химических потенциалов компонентов A и B для α - и β -фаз* [1]:

$$\begin{aligned} (G_A^\alpha) \Big|_{x^\alpha} &= (G_A^\beta) \Big|_{x^\beta}, \\ (G_B^\alpha) \Big|_{x^\alpha} &= (G_B^\beta) \Big|_{x^\beta} \end{aligned} \quad (15.39)$$

Таким образом, система уравнений равенств парциальных мольных термодинамических потенциалов Гиббса компонентов A и B для α - и β -фаз – система (15.39), эквивалентна системе уравнений равновесия фаз в форме (15.27).

15.5. Разделение задачи на две

Удобно представить мольный термодинамический потенциал Гиббса для любой, например, α -фазы, в следующем виде

$$\begin{aligned} G^\alpha(x, T, p) &= G_{\text{ид}}^\alpha(x, T, p) + G_{\text{изб}}^\alpha(x, T, p) = \\ &= {}^{id} G^\alpha(x, T, p) + {}^E G^\alpha(x, T, p). \end{aligned} \quad (15.40)$$

Согласно правой части первого равенства мольный потенциал Гиббса разбит на две составляющие: первая часть $G_{\text{ид}}^\alpha(x, T, p)$ соответствует *идеальной составляющей потенциала Гиббса*, которая описывается хорошо известным соотношением (15.41), см. например, [2, § 94]

$$\begin{aligned} G_{\text{ид}}^\alpha(x, T, p) &= x_A G_A^\alpha(T, p) + x_B G_B^\alpha(T, p) + \\ &+ RT \{x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)\} = (1-x) G^\alpha(0, T, p) + \\ &+ x G^\alpha(1, T, p) + RT \{(1-x) \ln(1-x) + x \ln(x)\}. \end{aligned} \quad (15.41)$$

В уравнениях (15.41) первое соотношение записано в *симметричных переменных* x_A и x_B , тогда как второе соотношение записано как функция *независимой переменной* $x = x_B$, функции $G^\alpha(0, T, p)$ и $G^\alpha(1, T, p)$ описывают зависимости мольных термодинамических потенциалов Гиббса α -фаз компонентов A и B соответственно от температуры и давления (при значениях x равных 0 и 1 соответственно). В уравнении (15.40) $G_{\text{изб}}^\alpha(x, T, p)$ – *избыточная часть мольного термодинамического потенциала Гиббса* для α -фазы, зависящая от состава, температуры и давления.

Правая часть второго уравнения в (15.40) записана в обозначениях соответствующих международным стандартам; верхние левые индексы обозначают: *id* (*id* – сокращение от *ideal*, *E* – сокращение от *excess*, а ${}^E G^\alpha(x, T, p)$ называют *избыточной энергией Гиббса смещения α -фазы*), которые получили за последние 35 лет широкое распространение в международной научной литературе. Записывая аналогичное соотношение для мольного термодинамического потенциала Гиббса для β -фазы и подставляя (15.40)–(15.41) и его

аналоги для β - фазы в систему уравнений равновесия (15.27) после несложных преобразований получим систему

$$\left\{ \begin{aligned} RT \ln \left\{ \frac{1-x^\alpha}{1-x^\beta} \right\} &= G^\beta(0, T, p) - G^\alpha(0, T, p) + {}^E G^\beta(x^\beta, T, p) - \\ &- {}^E G^\alpha(x^\alpha, T, p) - \left\{ x^\beta \frac{\partial {}^E G^\beta}{\partial x} \Big|_{x^\beta} - x^\alpha \frac{\partial {}^E G^\alpha}{\partial x} \Big|_{x^\alpha} \right\}, \\ RT \ln \left\{ \frac{x^\alpha}{x^\beta} \right\} &= G^\beta(1, T, p) - G^\alpha(1, T, p) + {}^E G^\beta(x^\beta, T, p) - \\ &- {}^E G^\alpha(x^\alpha, T, p) - \left\{ (1-x^\beta) \frac{\partial {}^E G^\beta}{\partial x} \Big|_{x^\beta} - (1-x^\alpha) \frac{\partial {}^E G^\alpha}{\partial x} \Big|_{x^\alpha} \right\}, \end{aligned} \right. \quad (15.42)$$

В результате получим

$$\left\{ \begin{aligned} RT \ln \left\{ \frac{1-x^\alpha}{1-x^\beta} \right\} &= \Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}(0, T, p) + {}^E G^\beta(x^\beta, T, p) - \\ &- {}^E G^\alpha(x^\alpha, T, p) - \left\{ x^\beta \frac{\partial {}^E G^\beta}{\partial x} \Big|_{x^\beta} - x^\alpha \frac{\partial {}^E G^\alpha}{\partial x} \Big|_{x^\alpha} \right\}, \\ RT \ln \left\{ \frac{x^\alpha}{x^\beta} \right\} &= \Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}(1, T, p) + {}^E G^\beta(x^\beta, T, p) - \\ &- {}^E G^\alpha(x^\alpha, T, p) - \left\{ (1-x^\beta) \frac{\partial {}^E G^\beta}{\partial x} \Big|_{x^\beta} - (1-x^\alpha) \frac{\partial {}^E G^\alpha}{\partial x} \Big|_{x^\alpha} \right\}, \end{aligned} \right. \quad (15.43)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}(0, T, p) &= G^\beta(0, T, p) - G^\alpha(0, T, p), \\ \Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}(1, T, p) &= G^\beta(1, T, p) - G^\alpha(1, T, p) \end{aligned} \quad (15.43a)$$

описывают разности между термодинамическими потенциалами Гиббса β - и α -фазами 1-го и 2-го компонентов соответственно для системы $A-B$. Таким образом, как следует из системы (15.43), для описания правых частей уравнений (15.43) необходимо решить две задачи: 1) описать термодинамику фазовых переходов чистых компонентов, т.е. построить зависимость разности мольных термодинамических потенциалов Гиббса α - и β -фазы как первого, так и второго компонентов в зависимости от температуры и давления

или описать функции (15.43а); 2) описать избыточные потенциалы Гиббса для α - и β -фаз сплавов в зависимости от состава, температуры и давления и их производные по составу ${}^E G^\alpha(x, T, p)$ и ${}^E G^\beta(x, T, p)$. При фиксированном давлении эти задачи упрощаются, а именно, требуются построить: 1) температурные зависимости разности потенциалов Гиббса между α - и β -фазами как 1-го, так и 2-го компонентов; 2) избыточные потенциалы Гиббса для α - и β -фаз сплавов в зависимости от состава и температуры.

15.6. Термодинамическая теория фазовых переходов 1-го рода чистых компонентов

Преобразуем обычные соотношения для потенциала Гиббса (или энергии Гиббса) любой фазы чистого компонента (ради краткости, индекс фазы пока будем опускать)

$$G(T, p) = H(T, p) - TS(T, p). \quad (15.44)$$

Используем эквивалентные определения для теплоемкости при постоянном давлении (или *изобарической теплоемкости*)

$$C_p(T, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (15.45)$$

Интегрируя второе равенство в соотношениях (15.45) по T при условии $p = \text{const}$, получим

$$H(T) - H(0) = \int_{S(0)}^{S(T)} T dS. \quad (15.46)$$

Преобразуем правую часть уравнения (15.46)

$$\int T dS = ST - \int_0^T S(T) dT.$$

Подставляя последнее соотношение в уравнение (15.46), получим

$$H(T) = H(0) + ST - \int_0^T S(T) dT. \quad (15.47)$$

Подставляя полученное уравнение (15.47) в определение (15.44), получаем уравнение для мольной энергии Гиббса чистого компонента

$$G(T) = H(0) - \int_0^T S(T) dT. \quad (15.48)$$

Следует отметить существенное различие между соотношениями (15.44) и (15.48), а именно, если согласно соотношения (15.44) мольная энергия Гиббса выражается через две функции зависящие от температуры (от энтальпии и энтропии), то согласно соотношения (15.48) температурную зависимость энергии Гиббса можно выразить через единственную постоянную (при постоянном давлении) – энтальпию при 0 К и одну температурно зависящую функцию – через определенный интеграл от энтропии, вычисленный от 0 К до текущей температуры. В общем случае соотношение (15.48) верно при любом фиксированном значении давления как параметра, т.е.

$$G(T, p_0) = H(0, p_0) - \int_0^T S(T, p_0) dT. \quad (15.49)$$

Применяя соотношения (15.48) можно записать разность между мольными энергиями Гиббса различных, например, α - и β -фаз в зависимости от температуры

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}(T) \equiv G^{\beta}(T) - G^{\alpha}(T) = \Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(0) - \int_0^T \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T) dT, \quad (15.50)$$

где
$$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(0) \equiv H^{\beta}(0) - H^{\alpha}(0), \quad (15.51)$$

– разность между энтальпиями α - и β -фаз чистого компонента при 0 К, а

$$\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T) \equiv S^{\beta}(T) - S^{\alpha}(T), \quad (15.52)$$

– разность между температурными зависимостями энтропий α - и β -фаз чистого компонента. В точке фазового перехода $T^{\alpha \rightarrow \beta}$ мольные энергии Гиббса α - и β -фаз равны, т.е.

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta}) = 0, \quad (15.53)$$

тогда, как следует из (15.50), получаем, что разность энтальпий при 0 К между α - и β -фазами чистого компонента равна

$$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(0) = \int_0^{T^{\alpha \rightarrow \beta}} \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T) dT. \quad (15.54)$$

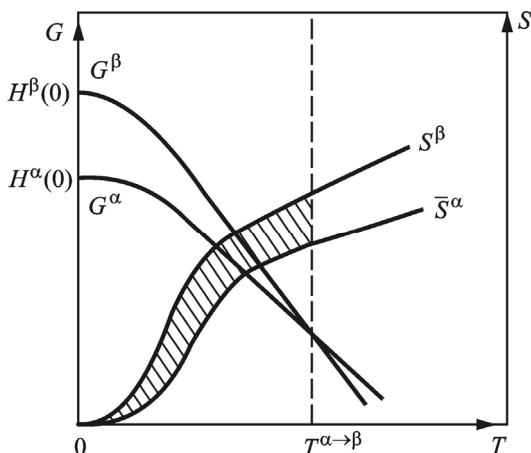


Рис. 15.1 Температурные зависимости термодинамических потенциалов Гиббса (G – см. по левой оси ординат) – и энтропий (S – см. по правой оси ординат) для α - и β -фаз чистого компонента

Геометрически соотношение (15.54) означает, что разность энтальпий при 0 К между α - и β -фазами чистого компонента (см. рис. 15.1 на левой оси ординат) численно равна площади между двумя кривыми $S^{\beta}(T)$ и $S^{\alpha}(T)$, проведенными в координатах энтропия – температура (см. рис. 15.1 на правой оси ординат).

отрезок интегрирования на два интервала от 0 до $T^{\alpha \rightarrow \beta}$ и от $T^{\alpha \rightarrow \beta}$ до T , затем подставим в него полученное соотношение (15.54), в результате получим

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}(T) = - \int_0^T \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T) dT. \quad (15.55)$$

Учитывая связь между энтропией и изобарической теплоемкостью (C_p), представим соотношения (15.54) и (15.55) через двукратные интегралы

$$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(0) = \int_0^{T^{\alpha \rightarrow \beta}} dT \int_0^T \Delta C_p^{\alpha \rightarrow \beta}(T) d \ln T, \quad (15.54a)$$

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}(T) = - \int_{T^{\alpha \rightarrow \beta}}^T dT \int_0^T \Delta C_p^{\alpha \rightarrow \beta}(T) d \ln T. \quad (15.55a)$$

Таким образом, разность энтальпий при 0 К между двумя фазами можно выразить через двукратный интеграл от разности температурных зависимостей изобарических теплоемкостей двух фаз, проинтегрированных вначале по логарифму от температуры, а затем на интервале температур от нуля до температуры фазового перехода согласно (15.54a). Рассматривая давление как параметр, из уравнения (15.49) аналогичным образом получаем обобщения соотношений (15.54) и (15.55)

$$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(0, p) = \int_0^{T^{\alpha \rightarrow \beta}(p)} \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T, p) dT \quad (15.56)$$

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}(T, p) = - \int_{T^{\alpha \rightarrow \beta}(p)}^T \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T, p) dT. \quad (15.57)$$

Полученные уравнения в настоящем параграфе являются точными и не зависят от используемых моделей и различных приближений, которыми в дальнейшем будем пользоваться. Отметим, что соотношения (15.56) и (15.57) весьма полезны для описания влияния давления на температуру фазового перехода первого рода чистых компонентов.

Следует отметить, что в настоящее время используются три подхода для расчета термодинамических свойств различных фаз чистых компонентов: 1) *феноменологический*; 2) *физико-эмпирический*; 3) *первопринципный*.

15.7. Феноменологический метод описания фазовых переходов первого рода чистых компонентов

Введем безразмерный малый параметр

$$\tau = (T/T^{\alpha \rightarrow \beta}) - 1 \ll 1, \quad (15.58)$$

который соответствует тому, что мы рассматриваем температурный интервал в окрестности температуры $T^{\alpha \rightarrow \beta}$ фазового перехода

$\alpha \Leftrightarrow \beta$ чистого компонента. Очевидно, когда $T = T^{\alpha \rightarrow \beta}$, тогда $\tau = 0$. Далее из (15.58) следует, что $dT = T^{\alpha \rightarrow \beta} d\tau$.

Разложим подинтегральную функцию в (15.55) в ряд по *малому параметру* τ в окрестности температуры $T^{\alpha \rightarrow \beta}$ фазового перехода $\alpha \Leftrightarrow \beta$ чистого компонента

$$\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(\tau) = \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(0) + \left. \frac{\partial(\Delta S)}{\partial \tau} \right|_{\tau=0} \tau + (1/2) \left. \frac{\partial^2(\Delta S)}{\partial \tau^2} \right|_{\tau=0} \tau^2 + \dots \quad (15.59)$$

Ограничимся линейным членом разложения по τ . Тогда из (15.59) получаем

$$\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(\tau) \approx \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(0) + \left. \frac{\partial(\Delta S)}{\partial \tau} \right|_{\tau=0} \tau. \quad (15.60)$$

Подставляя соотношение (15.60) в подинтегральную часть уравнения (15.55), после интегрирования получаем

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}(T) = -\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta}) T^{\alpha \rightarrow \beta} \tau \left\{ 1 + \frac{[C_p]^{\alpha \rightarrow \beta}}{2\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}|_{T^{\alpha \rightarrow \beta}}} \tau \right\}. \quad (15.61)$$

Здесь

$$[C_p]_{T^{\alpha \rightarrow \beta}}^{\alpha \rightarrow \beta} = \lim_{\delta T \rightarrow 0} \left\{ C_p^\beta(T^{\alpha \rightarrow \beta} + \delta T) - C_p^\alpha(T^{\alpha \rightarrow \beta} - \delta T) \right\} \quad (15.62)$$

– разность теплоемкостей двух фаз, определенная в окрестности температуры фазового перехода, причем, когда величина малой окрестности стремится к нулю. Иными словами, соотношение (15.62) описывает разность разносторонних пределов температурных зависимостей теплоемкостей двух фаз, определенных в точке фазового перехода чистого компонента), $\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta})$ – скачок энтропии при температуре $\alpha \Leftrightarrow \beta$ фазового перехода $T^{\alpha \rightarrow \beta}$ чистого компонента.

Учитывая, что τ зависит от температуры линейно – соотношение (15.58), поэтому уравнение (15.61) показывает, что зависимость разности между энергиями Гиббса двух фаз от температуры является квадратичной. Рассмотрим условия, когда зависимость (15.61) может описываться линейной функцией от температуры. Очевидно, что последнее верно при условии, что выполняется неравенство

$$B^{\alpha \rightarrow \beta} * \tau^{\alpha \rightarrow \beta} \ll 1, \quad (15.63)$$

где

$$B^{\alpha \rightarrow \beta} = (1/2) \{ [C_p]^{\alpha \rightarrow \beta} / \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta} \}_{T^{\alpha \leftarrow \beta}} \quad (15.64)$$

– параметр нелинейности.

Очевидно, что неравенство (15.63) справедливо в трех случаях: 1) когда $B^{\alpha \rightarrow \beta}$ мало, но τ любое, 2) когда $B^{\alpha \rightarrow \beta}$ любая ограниченная величина, но τ – малая величина, 3) когда и $B^{\alpha \rightarrow \beta}$ мало, и τ мало. Случай 3) не представляет практического интереса. Поэтому ключевой величиной является параметр нелинейности. Согласно результатам работы [9] 35 химических элементов имеют значения параметра нелинейности $B^{\alpha \rightarrow \beta} = (1/2) \div 2$. Таким образом, только при выполнении условия (15.63) справедливо линейное приближение, т.е.

$$\begin{aligned} \Delta G_1^{\alpha \rightarrow \beta}(T) &= -\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta}) T^{\alpha \rightarrow \beta} \tau = \\ &= \Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta}) - T \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta}). \end{aligned} \quad (15.65)$$

Нижний индекс «1» указывает на то, что температурная зависимость разности энергий Гиббса между двумя фазами записана лишь в первом приближении по τ .

Величины $\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta})$, $\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta})$ – соответствуют энтальпии и энтропии $\alpha \leftrightarrow \beta$ фазового перехода чистого компонента; их принято в научной литературе называть *параметрами стабильности*. Поскольку эти величины используются лишь для описания температурной зависимости разности энергий Гиббса двух различных фаз лишь только в первом приближении по τ , а температурная зависимость разности энергий Гиббса между различными фазами в общем случае является более сложной, чем линейная зависимость, поэтому целесообразно обобщить или расширить определение параметров стабильности, включая в них не только разности энтальпий и энтропий при температуре фазового перехода, но и величины разности теплоемкостей различных фаз при температуре фазового перехода, определенной согласно соотношения (15.62), но также и разности первых температурных производных от теплоемкостей различных фаз, определенных по разные стороны относи-

тельно температуры фазового перехода чистого компонента, а именно,

$$\left[\frac{\partial(C_p)}{\partial T} \right]_{T^{\alpha \rightarrow \beta}}^{\alpha \rightarrow \beta} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left\{ \frac{\partial(C_p^{\beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta} + \Delta T))}{\partial T} - \frac{\partial(C_p^{\alpha}(T^{\alpha \rightarrow \beta} - \Delta T))}{\partial T} \right\}$$

и более высоких температурных производных от теплоемкостей различных фаз, определенных также по разные стороны относительно температуры фазового перехода чистого компонента.

Таким образом, в общем случае, когда параметр нелинейности $B^{\alpha \rightarrow \beta}$ не является малой величиной, температурная зависимость разности энергий Гиббса между конкурирующими фазами чистого компонента описывается либо квадратичной, либо более сложной функцией от температуры.

15.8. Методы расчета параметров стабильности чистых компонентов

К числу важнейших вспомогательных характеристик, необходимых для расчета фазовых диаграмм и термодинамических свойств сплавов двойных и многокомпонентных систем, принадлежат температуры и термодинамические характеристики (энтальпия, энтропия и др.) фазовых превращений чистых компонентов. При этом значения *параметров стабильности* должны быть известны как для стабильных, так и метастабильных фаз компонентов. Термодинамические характеристики фазовых переходов между стабильными фазами могут быть определены в прямом эксперименте, и к настоящему времени они известны для большинства стабильных фаз простых веществ! Параметры стабильности *виртуальных фазовых переходов* чистых компонентов, отсутствующие на равновесных фазовых диаграммах, могут быть оценены различными методами.

1) Оценка с использованием полуэмпирических способов – путем экстраполяции кривых сосуществования пар фаз на $T-p$ фазовых диаграммах на нулевое значение давления. Например, экстраполяцией кривых ω/BCC равновесий на $T-p$ фазовых диаграммах Ti, Zr, Hf на нулевое значение давления можно получить температуры $\omega \rightleftharpoons \text{BCC}$ фазовых переходов $T_{\text{Ti}}^{\omega \rightarrow \text{BCC}}$, $T_{\text{Zr}}^{\omega \rightarrow \text{BCC}}$,

$T_{Hf}^{\omega \rightarrow BCC}$. Как следует из рис. 15.2, путем экстраполяции на нулевое давление получаем температуру $\omega \Leftrightarrow$ ВСС виртуального фазового перехода для Zr, т.е. частично позволяет решить указанную выше задачу расчета

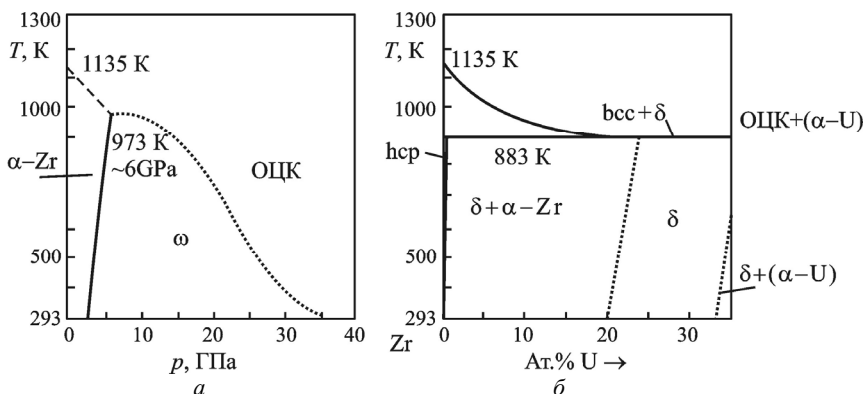


Рис.15.2. Фрагмент фазовой диаграммы в координатах $T-p$ для чистого Zr (а) между тремя фазами (ОЦК, ГПУ и ω -фазой); ω -фаза изоморфна δ -фазе, которая существует на $T-x$ фазовой диаграмме системы U-Zr (б)

Отметим, что ω -фаза изоморфна δ -фазе, которая существует на $T-x$ фазовой диаграмме системы уран – цирконий (правая часть рис. 15.2). Поэтому для расчета равновесия между ОЦК-растворами и δ - фазой для $T-x$ диаграммы состояния системы U-Zr согласно выводу в разделе 15.5 нужно знать температурные зависимости разностей потенциалов Гиббса как для U, так и для Zr между ОЦК-фазой и δ -фазой. Результат экстраполяции $T-p$ фазовой диаграммы чистого Zr на нулевое давление позволяет получить температуру $\omega \Leftrightarrow$ ВСС виртуального фазового перехода для Zr, т.е. частично позволяет решить указанную выше задачу для расчета $T-x$ диаграммы состояния системы U-Zr.

2) Зная параметры стабильности для смежных фазовых переходов компонентов, можно аналитически или численно рассчитать как температуры фазовых переходов, так и параметры стабильности. Например, для железа, зная термодинамические характеристики для ГЦК $\rightarrow$ парамагнитная ОЦК (или $\gamma \Leftrightarrow \delta$) и парамагнитная

ОЦК $\rightarrow$ L (или $\delta \leftrightarrow L$) фазовых переходов можно определить параметры стабильности для ГЦК $\rightarrow$ L ($\gamma \leftrightarrow L$) фазового перехода железа (см. самостоятельную работу № 1);

3) Оценка путем геометрической экстраполяции фазовых границ соответствующего равновесия на $T - x$ диаграммах бинарных систем; например, графической экстраполяцией фазовых границ ГЦК/L равновесия $T - x$ фазовой диаграммы системы Ni-Cr на чистый хром Л. Кауфман определил $T_{Cr}^{FCC \rightarrow L} = 860 K$ [7].

4) Оценка путем аналитической экстраполяции фазовых границ соответствующего равновесия на $T - x$ диаграммах различных бинарных систем. Например, аналитической экстраполяцией фазовых границ ГЦК/L равновесия $T - x$ фазовых диаграмм систем Ni-Cr, Co-Cr, Pt-Cr, Au-Cr на чистый хром авторы [А.Л. Удовский, В.Н. Кузнецов] определили $T_{Cr}^{FCC \rightarrow L} = 1487 K$ (рис. 15.3).

5) Путем применения физико-эмпирических моделей (*модель Дебая, учет ангармонизма в квазигармоническом приближении*) можно оценить физические характеристики (*температуру Дебая, коэффициент электронной теплоемкости, произведение среднего объемного коэффициента термического расширения* на параметр Грюнайзена) и, следовательно, параметры стабильности виртуальных фазовых переходов; Например, в работе [10] так были оценены эти физические характеристики для ОЦК-фазы урана.

6) Оценка с помощью неэмпирических квантово – механических расчетов.

Рассмотрим применение полученных соотношений для определения температуры виртуального фазового перехода 1-го рода чистого компонента, который имеет несколько фаз в твердом состоянии. Например, рассмотрим задачу по определению параметров стабильности и температуры фазового перехода $\alpha \leftrightarrow \gamma$, если известны из эксперимента термодинамические данные для $\alpha \leftrightarrow \beta$ и $\beta \leftrightarrow \gamma$ фазовых переходов этого же элемента (такая задача возникает, если надо определить температуру плавления ГЦК-фазы Fe и параметры стабильности виртуального ГЦК $\leftrightarrow$ L фазового перехода Fe, исходя из известных экспериментальных данных по ГЦК $\leftrightarrow$ ОЦК (или $\gamma \leftrightarrow \delta$) и ОЦК $\leftrightarrow$ L (или $\delta \leftrightarrow L$) фазовым переходам Fe).

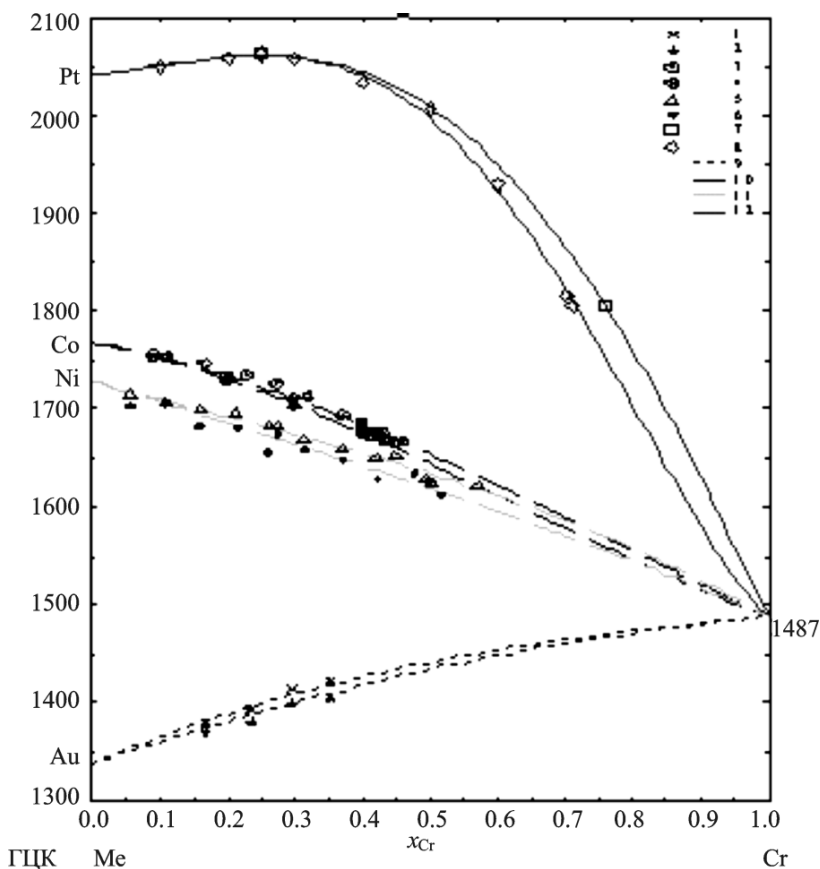


Рис.15.3. Результаты совместных экстраполяционных расчетов фазовых границ равновесия расплав – ГЦК-растворы в системах (ГЦК-Me) – Cr для получения температуры виртуального фазового перехода ГЦК $\leftrightarrow$ L хрома (из статьи А.Л. Удовский, В.Н. Кузнецов). Точки (1–8) экспериментальные данные по литературным источникам; 9–12 – результаты расчетов ликвидусов и солидусов в бинарных системах Au-Cr, Ni-Cr, Co-Cr и Pt-Cr соответственно

Итак, пусть известны параметры стабильности для $\alpha \leftrightarrow \beta$ и $\beta \leftrightarrow \gamma$ фазовых переходов некоторого элемента, которые позволяют описать температурные зависимости разности энергий Гиббса между α - и β -фазами, а также между β - и γ -фазами этого элемента, тогда согласно соотношения (15.55) можно записать

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}(T) \equiv G^{\beta}(T) - G^{\alpha}(T) = - \int_{T^{\alpha \rightarrow \beta}}^T \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T) dT, \quad (15.66)$$

$$\Delta G^{\beta \rightarrow \gamma}(T) \equiv G^{\gamma}(T) - G^{\beta}(T) = - \int_{T^{\beta \rightarrow \gamma}}^T \Delta S^{\beta \rightarrow \gamma}(T) dT. \quad (15.67)$$

Складывая первые равенства соотношений (15.66) и (15.67) и меняя местами верхние и нижние пределы интегралов в правых частях вторых равенств соотношений (15.66) и (15.67), получаем

$$G^{\gamma}(T) - G^{\alpha}(T) = \int_T^{T^{\alpha \rightarrow \beta}} \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T) dT + \int_T^{T^{\beta \rightarrow \gamma}} \Delta S^{\beta \rightarrow \gamma}(T) dT. \quad (15.68)$$

Полученное соотношение (15.68) является точным. Левая часть соотношения (15.68) согласно определения (15.50) является $\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}(T)$. В точке, где происходит пересечение температурных зависимостей энергий Гиббса α - и γ -фаз, функция $\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}(T)$ равна нулю или иными словами корень функции $\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}(T)$ является температурой $\alpha \Leftrightarrow \gamma$ фазового перехода. Таким образом,

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) = \int_{T^{\alpha \rightarrow \gamma}}^{T^{\alpha \rightarrow \beta}} \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T) dT + \int_{T^{\alpha \rightarrow \gamma}}^{T^{\beta \rightarrow \gamma}} \Delta S^{\beta \rightarrow \gamma}(T) dT = 0. \quad (15.68a)$$

Параметры стабильности для $\alpha \Leftrightarrow \gamma$ фазового перехода выражаются через параметры стабильности $\alpha \Leftrightarrow \beta$ и $\beta \Leftrightarrow \gamma$ фазовых переходов этого компонента, так как

$$\begin{aligned} \Delta H^{\alpha \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) &\equiv H^{\gamma} - H^{\alpha} = H^{\gamma} - H^{\beta} + H^{\beta} - H^{\alpha} = \\ &= \Delta H^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) + \Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}), \\ \Delta S^{\alpha \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) &\equiv S^{\gamma} - S^{\alpha} = S^{\gamma} - S^{\beta} + S^{\beta} - S^{\alpha} = \\ &= \Delta S^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) + \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}). \end{aligned}$$

Следует отметить, что при этом значения параметров стабильности (разности энтальпий и энтропий между соответствующими фазами в зависимости от температуры) для $\alpha \Leftrightarrow \beta$ и $\beta \Leftrightarrow \gamma$ фазовых

переходов этого компонента должны быть определены при температуре $\alpha \Leftrightarrow \gamma$ фазового перехода (!) по формулам

$$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) = \Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta}) + \int_{T^{\alpha \rightarrow \beta}}^{T^{\alpha \rightarrow \gamma}} \{C_P^\beta(T) - C_P^\alpha(T)\} dT, \quad (15.69)$$

$$\Delta H^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) = \Delta H^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\beta \rightarrow \gamma}) + \int_{T^{\beta \rightarrow \gamma}}^{T^{\alpha \rightarrow \gamma}} \{C_P^\gamma(T) - C_P^\beta(T)\} dT, \quad (15.70)$$

$$\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) = \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta}) + \int_{T^{\alpha \rightarrow \beta}}^{T^{\alpha \rightarrow \gamma}} \{C_P^\beta(T) - C_P^\alpha(T)\} d \ln T, \quad (15.71)$$

$$\Delta S^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) = \Delta S^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\beta \rightarrow \gamma}) + \int_{T^{\beta \rightarrow \gamma}}^{T^{\alpha \rightarrow \gamma}} \{C_P^\gamma(T) - C_P^\beta(T)\} d \ln T. \quad (15.72)$$

Следует отметить, что в соотношениях (15.69)–(15.72) не известны верхние пределы интегрирования – температура $\alpha \Leftrightarrow \gamma$ фазового перехода, которую предстоит вычислить.

Все полученные до сих пор соотношения (15.66)–(15.72) являются точными. Теперь применим разные приближения для вычисления температуры $\alpha \Leftrightarrow \gamma$ фазового перехода.

1) Рассмотрим приближение, когда разностями теплоемкостей конкурирующих фаз можно пренебречь, т.е. когда параметры нелинейности равны нулю

$$B^{\alpha \rightarrow \beta} = (1/2) \{ [C_P]^{\alpha \rightarrow \beta} / \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta} \}_{T^{\alpha \leftarrow \beta}} = 0 \quad (15.73)$$

и

$$B^{\beta \rightarrow \gamma} = (1/2) \{ [C_P]^{\beta \rightarrow \gamma} / \Delta S^{\beta \rightarrow \gamma} \}_{T^{\beta \leftarrow \gamma}} = 0. \quad (15.74)$$

Тогда разность энтальпий и разность энтропий между α - и γ -фазами также не зависит от температуры, поэтому

$$\Delta H^{\alpha \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) = \Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) + \Delta H^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}), \quad (15.75)$$

$$\Delta S^{\alpha \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) = \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) + \Delta S^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}). \quad (15.76)$$

В этом случае температура $\alpha \Leftrightarrow \gamma$ фазового перехода равна

$$T^{\alpha \rightarrow \gamma} = \frac{\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) + \Delta H^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma})}{\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) + \Delta S^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma})}. \quad (15.77)$$

2) Рассмотрим приближение, когда разностями теплоемкостей конкурирующих фаз нельзя пренебречь, т.е. когда параметры нелинейности не равны нулю и порядка единицы,

$$B^{\alpha \rightarrow \beta} = (1/2) \left\{ [C_p]^{\alpha \rightarrow \beta} / \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta} \right\}_{T^{\alpha \leftarrow \beta}} \neq 0 \quad (15.78)$$

и

$$B^{\beta \rightarrow \gamma} = (1/2) \left\{ [C_p]^{\beta \rightarrow \gamma} / \Delta S^{\beta \rightarrow \gamma} \right\}_{T^{\beta \leftarrow \gamma}} \neq 0. \quad (15.79)$$

Тогда разность энтальпий и разность энтропий между α - и γ -фазами зависит от температуры согласно соотношениям (15.69)-(15.72). Раскладывая подинтегральные функции в соотношениях (15.70)-(15.72) в ряды по малым параметрам $\tau^{\alpha \rightarrow \beta}$, $\tau^{\beta \rightarrow \gamma}$ в окрестностях температур $\alpha \Leftrightarrow \beta$ и $\beta \Leftrightarrow \gamma$ фазовых переходов и ограничиваясь нулевыми членами разложений, после интегрирования получаем параметры стабильности $\alpha \Leftrightarrow \gamma$ фазового перехода при температуре $\alpha \Leftrightarrow \gamma$ фазового перехода

$$\begin{aligned} \Delta H^{\alpha \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) &= \Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta}) + \\ &+ [C_p(T^{\alpha \rightarrow \beta})]^{\alpha \rightarrow \beta} (T^{\alpha \rightarrow \gamma} - T^{\alpha \rightarrow \beta}) + \\ &+ \Delta H^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\beta \rightarrow \gamma}) + [C_p(T^{\beta \rightarrow \gamma})]^{\beta \rightarrow \gamma} (T^{\alpha \rightarrow \gamma} - T^{\beta \rightarrow \gamma}), \end{aligned} \quad (15.80)$$

$$\begin{aligned} \Delta S^{\alpha \rightarrow \gamma}(T^{\alpha \rightarrow \gamma}) &= \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta}) + \\ &+ [C_p(T^{\alpha \rightarrow \beta})]^{\alpha \rightarrow \beta} \ln(T^{\alpha \rightarrow \gamma} / T^{\alpha \rightarrow \beta}) + \\ &+ \Delta S^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\beta \rightarrow \gamma}) + [C_p(T^{\beta \rightarrow \gamma})]^{\beta \rightarrow \gamma} \ln(T^{\alpha \rightarrow \gamma} / T^{\beta \rightarrow \gamma}). \end{aligned} \quad (15.81)$$

Таким образом, температурная зависимость разности энергий Гиббса между α - и γ -фазами равна

$$\begin{aligned} \Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}(T) &= \Delta H^{\alpha \rightarrow \gamma}(T) - T \Delta S^{\alpha \rightarrow \gamma}(T) = \\ &= \Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta}) - [C_p(T^{\alpha \rightarrow \beta})]^{\alpha \rightarrow \beta} (T - T^{\alpha \rightarrow \beta}) + \Delta H^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\beta \rightarrow \gamma}) - \\ &- [C_p(T^{\beta \rightarrow \gamma})]^{\beta \rightarrow \gamma} (T - T^{\beta \rightarrow \gamma}) - T \{ \Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}(T^{\alpha \rightarrow \beta}) + \Delta S^{\beta \rightarrow \gamma}(T^{\beta \rightarrow \gamma}) - \\ &- [C_p(T^{\alpha \rightarrow \beta})]^{\alpha \rightarrow \beta} \ln(T / T^{\alpha \rightarrow \beta}) - [C_p(T^{\beta \rightarrow \gamma})]^{\beta \rightarrow \gamma} \ln(T / T^{\beta \rightarrow \gamma}) \} - \\ &- T(\ln T) * \{ [C_p(T^{\alpha \rightarrow \beta})]^{\alpha \rightarrow \beta} + [C_p(T^{\beta \rightarrow \gamma})]^{\beta \rightarrow \gamma} \}. \end{aligned}$$

Корень зависимости $\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}(T) = 0$ определяет температуру $\alpha \Leftrightarrow \gamma$ фазового перехода. Таким образом, полученные соотношения (15.80) и (15.81) и поиск корня полученной зависимости $\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}(T) = 0$ завершают получение параметров стабильности и температуры $\alpha \Leftrightarrow \gamma$ виртуального фазового перехода.

15.9. Определения структуры, фазы

Понятие структуры¹ является более общим, чем понятие фазы².

С точки зрения термодинамики, структура (в том числе кристаллографическая структура) – совокупность материальных подсистем частиц, термодинамические свойства которых одинаково связаны с параметрами состояния или другими словами, описывается одним и тем же *фундаментальным уравнением*

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^N \mu_i N_i. \quad (15.82)$$

Поясним вышеприведенное утверждение. Например, сплавы с ОЦК кристаллической структурой могут расслаиваться на две фазы с ОЦК – структурой более обогащенной, например, ОЦК' (или α' -фазу) и более обедненной ОЦК'' (или α'' -фазу) по концентрации каким-либо компонентом. Но для термодинамического описания этой ситуации достаточно рассмотреть одну зависимость энергии Гиббса как функцию состава, температуры и давления, т.е. нет никакой необходимости рассматривать две функции энергии Гиббса для α' - и α'' -фаз. В частности, расслоение расплавов системы $U - O$ на металлическую и оксидную фазы расплава можно описывать единой зависимостью мольной энергии (в общем случае функционала) Гиббса от состава расплава (включая, от долей разных спечей – одиночных атомов компонентов и молекул), температуры и давления.

¹ Физическое материаловедение. Т.1. П.1.1.3, 1.4.

² Физическое материаловедение. Т.1. П.3.3.1.

Введение понятия кристаллографической структуры является существенным, поскольку для каждой структуры можно записать свое фундаментальное уравнение типа (15.82), но при этом любая структура может расслаиваться две или более число раз на фазы различного состава, но с одной и той же структурой. Короче говоря, число структур столько же, сколько имеем фундаментальных уравнений и наоборот.

Фаза – совокупность материальных подсистем частиц, для которых, во-первых, термодинамические свойства описываются одним и тем же фундаментальным уравнением, во-вторых, фазы обладают границами раздела, на которых происходит разрыв всех физических свойств (параметра кристаллической решетки, модулей упругости, коэффициента термического расширения и др.).

Фазы могут быть различных типов: 1) фазы переменного состава, например, жидкая фаза, фаза с кристаллической решеткой ГЦК или ОЦК; 2) фазы постоянного состава или строго стехиометрические химические соединения; 3) фазы со сложной структурой и имеющие много подрешеток, например, типа CsCl или типа NaCl, обладающие областями гомогенности.

В связи с этим отметим, что система (15.27) описывает случай равновесия между двумя фазами переменного состава. В случае равновесия двух фаз, одна из которых, например, α -фаза, является фазой переменного состава, а другая фаза, например, β -фаза, является фазой постоянного состава ($x_0^\beta = \text{const}$), эта система уравнений равновесия должна быть модифицирована и для этого случая она вырождается в одно уравнение вида (15.83), которое следует из уравнения (15.30).

В качестве примера на рис. 15.4 изображена фазовая диаграмма системы In-Sb, которая содержит химическое соединение InSb. В простейшем приближении без учета области гомогенности этого соединения его можно рассматривать как стехиометрическое соединение состава $\text{In}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}$. Тогда равновесие между жидкой фазой и этим стехиометрическим соединением может описываться уравнением

$$G^\alpha(x^\alpha) - (x^\alpha - x_0^\beta) \left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial x} \right|_{x^\alpha} = G^\beta(x_0^\beta) \quad (15.83)$$

поскольку в этом приближении энергия Гиббса этого соединения зависит только от температуры, тогда как состав этого соединения остается постоянным и равным $x_0^\beta = 0,5$.

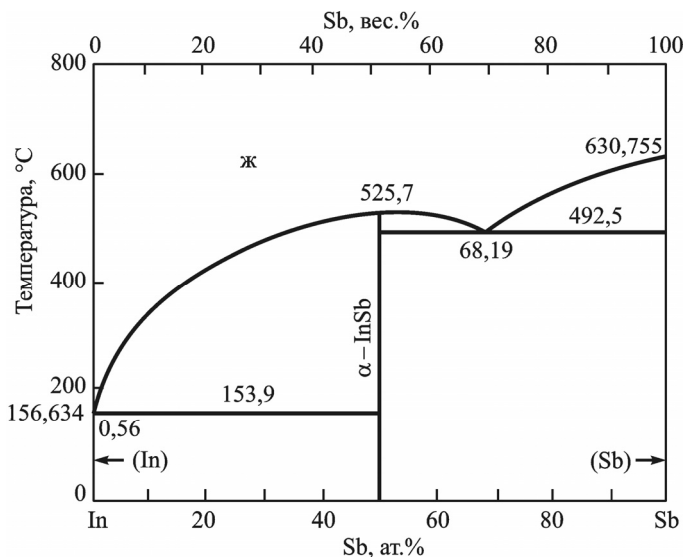


Рис. 15.4. Фазовая диаграмма системы индий–сурьма

Отметим относительность понятий структуры и фазы в зависимости от уровня наших знаний. Так, например, в принципе единым уравнением состояния может также описываться расслоение твердого раствора, обладающего кристаллической структурой, состоящей из двух *подрешеток*, в одной из которых может происходить расслоение, тогда как другая подрешетка при этом может быть заполнена атомами одного сорта. При этом уравнение состояния (или система уравнений состояния) получается путем минимизации функционала свободной энергии смешения, зависящего как от состава сплава, температуры и давления, так и внутренних степеней свободы (конфигурационных, магнитных и т.д.), по внутренним степеням свободы при условии постоянства состава, температуры и давления и условий локальной устойчивости. Например, *расслоение* твердого раствора $\text{Th}_{1-x}\text{C}_x$ со структурой типа NaCl, в которой атомы металла (Th) размещаются в узлах ГЦК – подрешетки –

рис. 15.5, а другая подрешетка – подсистема октаэдрических пор занята атомами металлоида (C), при своем заполнении может расслоиться на две подсистемы, одна из которых в виде неупорядоченного раствора атомов углерода и структурных вакансий, а другая в виде почти заполненной металлоидной подрешетки – монокарбида тория, обладающей небольшим числом структурных октаэдрических пустот или вакансий. Таким образом, металлическая подрешетка может оставаться полностью заполненной атомами тория, а заполнение металлоидной подрешетки может привести к *расслоению по подрешетке* и/или к образованию двух фаз, одна из которых приводит к образованию твердого раствора внедрения углерода в ГЦК-фазе тория, а другая фаза – к возникновению химического соединения – *достехиометрического монокарбида тория* ThC_{1-x} .

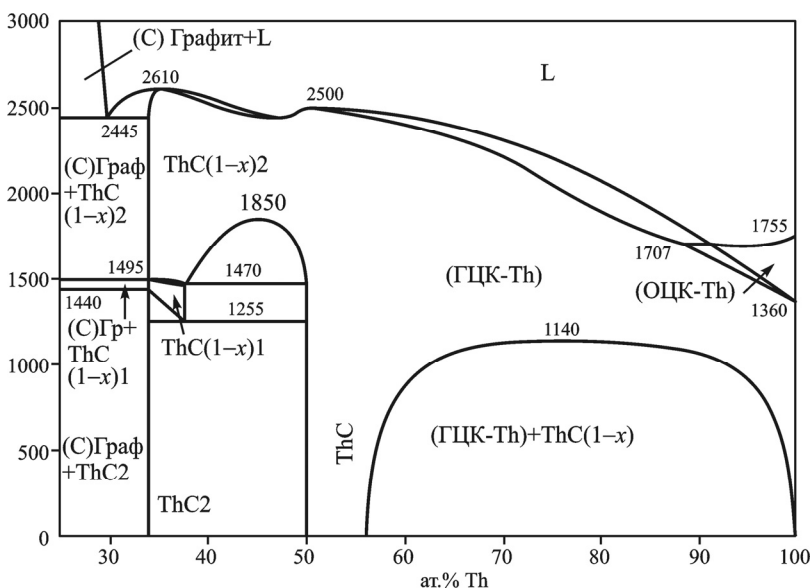


Рис. 15.5. Диаграмма состояния системы C-Th

Выше критической температуры карбидная фаза монокарбида достехиометрического состава может непрерывно перейти в твердый раствор углерода в ГЦК-фазе тория. Таким образом, фаза переменного состава (твердый раствор внедрения углерода в

ГЦК-фазе тория) и соединение монокарбида тория нестехиометрического состава со структурой типа NaCl могут описываться единым фундаментальным уравнением состояния, хотя с традиционной точки зрения мы как-будто имеем дело с двумя различными структурами ГЦК и NaCl. В то же время, имея единое уравнение состояния, эти две структуры (ГЦК-твёрдый раствор внедрения и нестехиометрический ThC) могут получаться как разные решения уравнения состояния, получаемым минимизацией функционала по внутренним степеням свободы, или как разные фазы в рамках единой двухподрешеточной модели. Последняя описывает раствор, одна подрешетка которого заполняется атомами металла, а вторая подрешетка рассматривается как раствор атомов углерода и структурных вакансий по подсистеме *октаэдрических междоузлий ГЦК решетки*.

15.10. Инвариантность решений системы уравнений фазового равновесия

Теорема 1. Система уравнений фазового равновесия и ее решение инвариантны относительно алгебраического сложения с мольными энергиями Гиббса 1-й (α -) и 2-й (β -) фаз линейной функции по составу (15.84) с коэффициентами, произвольно зависящими от температуры и давления,

$$y = a(T, P)x + b(T, P). \quad (15.84)$$

Доказательство: Пусть

$$\begin{aligned} \Phi^\alpha(x, T, P) &= G^\alpha(x, T, P) - y(x, T, P); \\ \Phi^\beta(x, T, P) &= G^\beta(x, T, P) - y(x, T, P). \end{aligned} \quad (15.85)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \partial \Phi^\alpha / \partial x \Big|_{x^\alpha} &= \partial G^\alpha / \partial x \Big|_{x^\alpha} - a(T, P); \\ \partial \Phi^\beta / \partial x \Big|_{x^\beta} &= \partial G^\beta / \partial x \Big|_{x^\beta} - a(T, P), \end{aligned} \quad (15.86)$$

где (x^α, x^β) – решение системы уравнений фазового равновесия при постоянных температуре и давлении. Переносим $a(T, P)$ из правых частей уравнений (15.86) в левые части, а затем, используя

первое уравнение системы уравнений фазового равновесия, получаем

$$\partial\Phi^\alpha/\partial x|_{x^\alpha} = \partial\Phi^\beta/\partial x|_{x^\beta} \quad (15.87)$$

Далее из соотношений (15.84)–(15.86) имеем

$$\begin{aligned} \Phi^\alpha(x^\alpha) - x^\alpha(\partial\Phi^\alpha/\partial x)|_{x^\alpha} &= G^\alpha(x^\alpha) - x^\alpha(\partial G^\alpha/\partial x|_{x^\alpha} - b, \\ \Phi^\beta(x^\beta) - x^\beta(\partial\Phi^\beta/\partial x)|_{x^\beta} &= G^\beta(x^\beta) - x^\beta(\partial G^\beta/\partial x)|_{x^\beta} - b. \end{aligned} \quad (15.88)$$

Из соотношений (15.88) и второго уравнения системы уравнений фазового равновесия следует

$$\Phi^\alpha(x^\alpha) - x^\alpha\partial\Phi^\alpha/\partial x|_{x^\alpha} = \Phi^\beta(x^\beta) - x^\beta\partial\Phi^\beta/\partial x|_{x^\beta}. \quad (15.89)$$

Соотношения (15.87) и (15.89) в сравнении с системой уравнений фазового равновесия доказывают теорему 1.

Доказанное свойство инвариантности системы уравнений фазового равновесия означает, что абсциссы точек касания x^α и x^β общей касательной $Y(x)$ к графику функций изотермоизобарических сечений поверхностей мольных энергий Гиббса α - и β -фаз совпадают с абсциссами точек касания общей касательной $Y(x)$ к графикам функций $\Phi^\alpha(x)$ и $\Phi^\beta(x)$, определенных согласно уравнений (15.85). Поэтому в силу доказанной теоремы можно от поверхностей мольных энергий Гиббса α - и β -фаз двухкомпонентной системы перейти к рассмотрению поверхностей *мольных энергий Гиббса смещения* α - и β -фаз $\Delta G^\alpha(x, T)$ и $\Delta G^\beta(x, T)$, выбрав в качестве *системы отсчета* либо в качестве *стандартных состояний* либо α -фазы обоих компонентов (1-го и 2-го),

$$\begin{aligned} \Delta G^\alpha(x, T, P) &= G^\alpha(x, T, P) - [(1-x)G^\alpha(0, T, P) + xG^\alpha(1, T, P)], \\ \Delta G^\beta(x, T, P) &= G^\beta(x, T, P) - [(1-x)G^\alpha(0, T, P) + xG^\alpha(1, T, P)], \end{aligned} \quad (15.90)$$

либо выбрав в качестве *стандартных состояний* α -фазу 1-го компонента, чему соответствует равенство $x=0$, и β -фазу 2-го компонента, чему соответствует равенство $x=1$, тогда мольные энергии Гиббса смещения α - и β -фаз относительно α -фазы 1-го компонента и β -фазы 2-го компонента равны

$$\begin{aligned}\Delta G^\alpha(x, T, P) &= G^\alpha(x, T, P) - [(1-x)G^\alpha(0, T, P) + xG^\beta(1, T, P)], \\ \Delta G^\beta(x, T, P) &= G^\beta(x, T, P) - [(1-x)G^\alpha(0, T, P) + xG^\beta(1, T, P)].\end{aligned}\quad (15.91)$$

Чтобы получить однозначное определение энергий Гиббса смешения обеих фаз, целесообразно ввести дополнительные индексы, которые бы указывали на то, относительно каких фаз обоих компонентов введены определения энергий Гиббса смешения. Тогда соотношения (15.90) и (15.91) примут вид

$$\Delta G^{\alpha\alpha}(x, T, P) = G^\alpha(x, T, P) - [(1-x)G^\alpha(0, T, P) + xG^\alpha(1, T, P)], \quad (15.90a)$$

$$\Delta G^{\alpha\beta}(x, T, P) = G^\beta(x, T, P) - [(1-x)G^\alpha(0, T, P) + xG^\alpha(1, T, P)],$$

$$\Delta G^{\beta\alpha}(x, T, P) = G^\alpha(x, T, P) - [(1-x)G^\alpha(0, T, P) + xG^\beta(1, T, P)], \quad (15.91a)$$

$$\Delta G^{\beta\beta}(x, T, P) = G^\beta(x, T, P) - [(1-x)G^\alpha(0, T, P) + xG^\beta(1, T, P)].$$

Здесь первый верхний индекс над знаком дельта указывает соответствующую фазу 1-го компонента, а второй индекс – фазу 2-го компонента. Тогда в силу инвариантности система уравнений равновесия фаз может быть записана через молярные энергии Гиббса смешения обеих фаз, например, относительно α - и β -фаз 1-го и 2-го компонентов соответственно, а именно,

$$\left. \begin{aligned}\partial(\Delta G^{\alpha\beta})/\partial x|_{x^\alpha} &= \partial(\Delta G^{\beta\beta})/\partial x|_{x^\beta}, \\ \Delta G^{\alpha\beta}(x^\alpha) - x^\alpha \partial(\Delta G^{\alpha\beta})/\partial x|_{x^\alpha} &= \Delta G^{\beta\beta}(x^\beta) - x^\beta \partial(\Delta G^{\beta\beta})/\partial x|_{x^\beta}.\end{aligned}\right\} \quad (15.92)$$

В случае *расслоения изоморфных растворов* $\alpha = \beta$ и система уравнений равновесия фаз для молярной энергии Гиббса при постоянных T и P примет вид

$$\left. \begin{aligned}\partial(\Delta G^{\alpha\alpha})/\partial x|_{x_1^\alpha} &= \partial(\Delta G^{\alpha\alpha})/\partial x|_{x_2^\alpha}, \\ \Delta G^{\alpha\alpha}(x_1^\alpha) - x_1^\alpha \partial(\Delta G^{\alpha\alpha})/\partial x|_{x_1^\alpha} &= \Delta G^{\alpha\alpha}(x_2^\alpha) - x_2^\alpha \partial(\Delta G^{\alpha\alpha})/\partial x|_{x_2^\alpha}.\end{aligned}\right\} \quad (15.93)$$

Решение системы уравнений (15.93) – (x_1^α, x_2^α) суть *составы изоморфных фаз α -структуры*, фазы которой находятся в равновесии при постоянных температуре и давлении, а именно, обедненной (α') и обогащенной (α'') фаз концентрацией какого-либо компонента. Здесь $x_1^\alpha = x^{\alpha'/\alpha''+\alpha'}$, $x_2^\alpha = x^{\alpha''/\alpha'+\alpha'}$ – концы двухфазной ($\alpha' + \alpha''$) – коноды. Поскольку преобразование энергий Гиббса обеих фаз осуществляется с помощью линейной функции по составу (*преобразование Лежандра*), поэтому вторые производные от энергий Гиббса по составу совпадают со вторыми производными от преобразованных функций по составу. Следовательно, сохраняется *термодинамическая устойчивость (стабильность)* составов равновесных фаз, вычисленных как решение системы уравнений (15.92) либо системы (15.93), записанных для энергий Гиббса смешения фаз.

Полученные системы уравнений (15.92) и (15.93) для энергий Гиббса смешения особенно полезны для случая, когда зависимости энергий Гиббса как функции концентрации заданы неявно и приходится дифференцирование по составу проводить численно. Поскольку обычно значения мольных энергий Гиббса смешения примерно на два-три порядка меньше, чем значения мольных энергий Гиббса при тех же величинах концентраций составов сплавов, поэтому получаемая точность вычислений первых производных от мольных энергий Гиббса смешения по составу выше в сравнении с точностью вычислений первых производных от мольных энергий Гиббса по составу.

Следует отметить, что теорема 1 указывает на степень неоднозначности решения *обратной термодинамической задачи*. Последняя задача состоит в вычислении термодинамических функций сплавов всех фаз рассматриваемой системы из экспериментально определенных фазовых границ диаграммы состояния. Оказывается, что эти функции могут быть определены с точностью до линейной функции (15.84). Для устранения этой неоднозначности следует знать экспериментальные значения термодинамических функций в зависимости от температуры и давления по меньшей мере для двух сплавов различных составов (по числу коэффициентов в (15.84)).

15.11. Инвариантность термодинамических функций смешения

Из соотношений (15.90а) и (15.91а) следует инвариантность термодинамических функций смешения относительно алгебраического сложения с функцией (15.94)

$$\psi(x) = x_A A + x_B B, \quad A, B = \text{const}, \quad (15.94)$$

где $x_A = 1 - x$, $x_B = x$.

Докажем это утверждение.

$$\Phi^\alpha(x, T, P) = G^\alpha(x, T, P) - \psi(x) = G^\alpha(x, T, P) - x_A A - x_B B. \quad (15.95)$$

Из соотношения (15.95) получаем

$$\begin{aligned} \Phi^\alpha(0, T, P) &= G^\alpha(0, T, P) - A, \\ \Phi^\alpha(1, T, P) &= G^\alpha(1, T, P) - B. \end{aligned} \quad (15.96)$$

Тогда

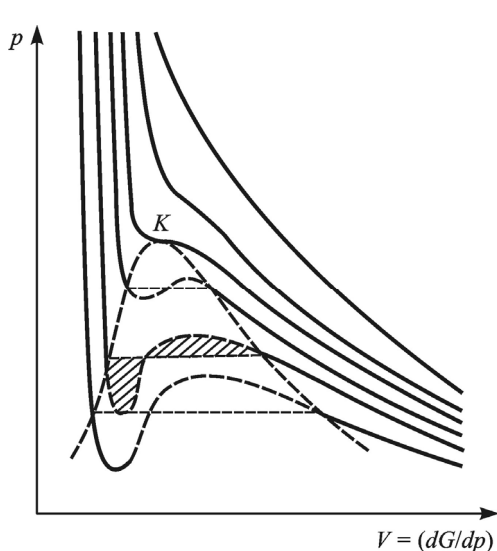
$$\begin{aligned} \Delta \Phi^\alpha(x, T, P) &= \Phi^\alpha(x, T, P) - x_A \Phi^\alpha(0, T, P) - x_B \Phi^\alpha(1, T, P) = \\ &= \Phi^\alpha(x, T, P) - x_A [G^\alpha(0, T, P) - A] - x_B [G^\alpha(1, T, P) - B] = \\ &= \Phi^\alpha(x, T, P) + A x_A + B x_B - x_A G^\alpha(0, T, P) - x_B G^\alpha(1, T, P) = \\ &= G^\alpha(x, T, P) - x_A G^\alpha(0, T, P) - x_B G^\alpha(1, T, P) = {}^\alpha \Delta^\alpha G^\alpha(x, T, P). \end{aligned} \quad (15.97)$$

Полученное соотношение (15.97) доказывает утверждение. Физический смысл данного утверждения заключается в следующем. Полная внутренняя энергия (или энегия связи) любой кристаллической структуры при 0К для любого химического элемента таблицы Д.И. Менделеева может быть в принципе рассчитана, например, методом ЛМТО или другим первопринципным методом с точностью до постоянной. Поскольку в двухкомпонентную систему входят два элемента, то полная внутренняя энергия при 0К может быть определена с точностью до линейной функции (15.94) с двумя постоянными величинами; первая константа обусловлена неопределенностью расчета полной внутренней энергии при 0К для первого компонента, а вторая константа – второго компонента. Большой шаг был бы сделан, если бы удалось хотя бы в принципе теоретически связать все постоянные для всех химических элементов таб-

лицы Менделеева хотя бы для одной кристаллической структуры. Тогда бы удалось все константы свести к одной постоянной величине, например, для какой-либо кристаллической структуры водорода – первого элемента таблицы Менделеева, в этом случае все постоянные для остальных химических элементов удалось бы выразить через эту единственную константу для водорода. Тем самым удалось бы в принципе разрешить термодинамическую проблему выбора произвольного стандартного состояния при образовании сплавов.

15.12. Обобщение правила равенства площадей Максвелла

Максвелл для однокомпонентных систем сформулировал правило равенства площадей для кривой $p = p(V)$ при постоянной T в



координатах $p - V$ для определения объемов равновесных жидкости и пара, как условие равновесия жидкой и газообразных фаз (рис. 15.6).

Рис. 15.6. Применение правила равенства площадей Максвелла и построение $p - V$ проекции трехмерной $p - V - T$ фазовой диаграммы для двухфазного (жидкость – газ) равновесия для однокомпонентной системы [2, с. 287]

Мы обобщим это правило Максвелла на двухкомпонентные системы, рассматривая зависимость градиента от мольной энергии Гиббса по составу, построенной в координатах $\partial G/\partial x - x$. Отметим при этом, что график функции $\partial G/\partial x$ в зависимости от состава строится в обобщенных тех же координатах (интенсивная пере-

менная – сопряженная ей экстенсивная переменная), что и для однокомпонентных систем. Однако, следует отметить, что для однокомпонентных систем интенсивной переменной является p , а сопряженная ей экстенсивная переменная суть $V = (\partial G / \partial p)_T$. Для двухкомпонентных систем при постоянных температуре и давлении интенсивной величиной является $(\partial G / \partial x)_{T,p}$, а сопряженной экстенсивной величиной является мольная доля второго компонента x . Рассмотрим систему уравнений равновесия фаз при постоянных температуре и давлении отдельно для двух случаев:

- а) для случая расслоения α - фазы на изоморфные α' - и α'' -фазы;
- б) для случая равновесия двух неизоморфных α - и β -фаз.

15.12.1. Обобщение правила равенства площадей Максвелла на случай расслоения

Рассмотрим изотермическое сечение для поверхности мольной энергии Гиббса смешения α -фазы $\Delta G^\alpha(x, T_0)$ при условии, что при рассматриваемой температуре в бинарной системе происходит расслоение (рис. 15.7а). При $T = T_0 = \text{const}$ образуем функцию

$$\Phi(x) = \Delta G^\alpha(x, T_0) - (ax + b), \quad (15.98)$$

где a и b – постоянные коэффициенты при условии $T = T_0 = \text{const}$. Причем величина a численно равна тангенсу угла наклона общей касательной, проведенной к изотерме $\Delta G^\alpha(x, T_0)$ (рис. 15.7,а), т.е. $a = \text{tg } \varphi$. Тогда

$$\partial \Phi / \partial x = \{ \partial \Delta G^\alpha / \partial x \} - a. \quad (15.99)$$

На рис.15.8,б отложим по левой стороне оси ординат значения $\partial \Delta G^\alpha / \partial x$, а по правой стороне оси ординат будем откладывать значения функции $\partial \Phi / \partial x$. В соответствии с формулой (15.99) нулевое значение функции $\partial \Phi / \partial x$ смещено относительно нулевого значения функции $\partial \Delta G^\alpha / \partial x$ на величину a . Таким образом, на

рис. 15.8,б мы имеем две системы координат: 1) первая система координат $\{\partial\Delta G^\alpha/\partial x\} - x$ и 2) вторая система координат $\{\partial\Phi/\partial x\} - x_1$.

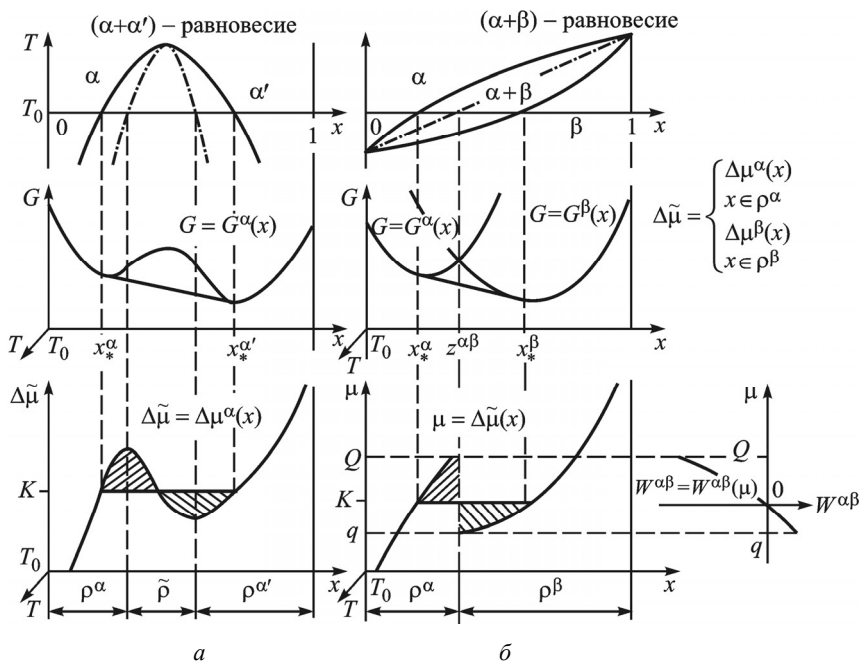
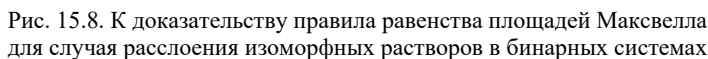


Рис.15.7. Геометрическая иллюстрация правила равенства площадей Максвелла (заштрихованные площади): а) для изоморфных растворов; б) для конкурирующих структур.

Теорема 15.2. Если горизонталь $0x_1$ (рис. 15.8,б) проходит так, что площадь $ABCA$ равна площади $CDEC$, то справедлива система уравнений равновесия фаз (15.93).

Доказательство. Из инвариантности 1-го уравнения системы (15.93) относительно преобразования (15.98) имеем в точках касания ξ_1 и ξ_2 общей касательной к изотерме $\Delta G^\alpha(x, T_0)$ (см. рис. 15.8), а в пространстве $\{\partial\Phi/\partial x\} - x_1$ справедливы уравне-

(15.99), получаем, что $\frac{\partial \Delta G^\alpha}{\partial x} \Big|_{\xi_1} = \frac{\partial \Delta G^\alpha}{\partial x} \Big|_{\xi_2} = a$.

$$\begin{aligned} S_1 &= \int_{\xi_1}^{x_c} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right] dx = \int_{\xi_1}^{x_c} \left[\frac{\partial \Delta G^\alpha}{\partial x} \right] dx - \int_{\xi_1}^{x_c} a dx = \\ &= \Delta G^\alpha(x_c) - \Delta G^\alpha(\xi_1) - a(x_c - \xi_1). \end{aligned}$$


Площадь CDEC равна

$$S_2 = - \int_{x_c}^{\xi_2} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right] dx = - \{ \Delta G^\alpha(\xi_2) - \Delta G^\alpha(x_c) - a(\xi_2 - x_c) \}.$$

Пусть $S_1 = S_2$, тогда

$$\begin{aligned} \Delta G^\alpha(x_c) - \Delta G^\alpha(\xi_1) - a(x_c - \xi_1) &= \\ = \Delta G^\alpha(x_c) - \Delta G^\alpha(\xi_2) - a(x_c - \xi_2). \end{aligned}$$

Откуда имеем $\Delta G^\alpha(\xi_2) - \Delta G^\alpha(\xi_1) = a(\xi_2 - \xi_1)$.

Таким образом, в старой системе координат $F'_x - x$, которая сдвинута относительно новой системы координат $\Phi'_x - x_1$ на a единиц вниз по ординате, имеем

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \Delta G^\alpha}{\partial x} \Big|_{\xi_1} &= \frac{\partial \Delta G^\alpha}{\partial x} \Big|_{\xi_2} = a, \\ \Delta G^\alpha(\xi_2) - \Delta G^\alpha(\xi_1) &= a(\xi_2 - \xi_1), \end{aligned} \right\} \quad (15.100)$$

что эквивалентно системе (15.93). Приведенное доказательство обобщает правило равенства площадей Максвелла, доказанное им для фазового равновесия жидкость – пар для однокомпонентных систем в координатах $P - V$, на случай расслоения изоморфных двухкомпонентных растворов в пространстве $\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = (\partial \Delta G / \partial x) - x$ (рис. 15.7,а).

Следствие 15.1. Точки касания ξ_2 и ξ_1 общей касательной

$$Y(x) = ax + b = \Delta G^\alpha(\xi_1) + a(x - \xi_1) = \Delta G^\alpha(\xi_2) + a(x - \xi_2),$$

где $a = \frac{\partial \Delta G^\alpha}{\partial x} \Big|_{\xi_1} = \frac{\partial \Delta G^\alpha}{\partial x} \Big|_{\xi_2}$, ξ_1 , ξ_2 являются абсциссами точек

минимума функции $\Phi(x) = \Delta G^\alpha(x, T_0) - (ax + b)$. Справедливость этого утверждения следует из системы уравнений фазового равновесия, представленных в виде

$$\left. \frac{\partial \Delta G^\alpha}{\partial x} \right|_{\xi_1} = \frac{\Delta G^\alpha(\xi_2) - \Delta G^\alpha(\xi_1)}{\xi_2 - \xi_1} = a, \quad (15.101)$$

$$\left. \frac{\partial \Delta G^\alpha}{\partial x} \right|_{\xi_2} = \frac{\Delta G^\alpha(\xi_2) - \Delta G^\alpha(\xi_1)}{\xi_2 - \xi_1} = a,$$

и переписанных следующим образом

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \Delta G^\alpha}{\partial x} \Big|_{\xi_1} - a &= \frac{\partial \Delta \Phi^\alpha}{\partial x} \Big|_{\xi_1} = 0 \\ \frac{\partial \Delta G^\alpha}{\partial x} \Big|_{\xi_2} - a &= \frac{\partial \Delta \Phi^\alpha}{\partial x} \Big|_{\xi_2} = 0 \end{aligned} \right\}. \quad (15.102)$$

Уравнения (15.102) являются условиями для нахождения точек локальных минимумов для функции $\Phi(x)$, поскольку интервалы вогнутости и выпуклости, т.е. совокупности значений аргумента

$x \in [a, b]$, для которых выполняются условия $\left. \frac{\partial^2 \Delta G^\alpha}{\partial x^2} \right| > 0$, инвари-

антны относительно линейного преобразования (15.98), то справедливы достаточные условия локальных минимумов функции $\Phi(x)$ в точках ξ_1 и ξ_2

$$\left. \frac{\partial^2 \Delta G^\alpha}{\partial x^2} \right|_{\xi_1} > 0, \left. \frac{\partial^2 \Delta G^\alpha}{\partial x^2} \right|_{\xi_2} > 0. \quad (15.103)$$

Следствие 15.2. Значения функции $\Phi(x)$, определенной согласно (15.98),

$$\Phi(x) = \Delta G^\alpha(x) - Y(x),$$

где $Y(x) = \Delta G^\alpha(\xi_1) + a(x - \xi_1) = \Delta G^\alpha(\xi_2) + a(x - \xi_2)$ и величина a удовлетворяет соотношениям (15.101), в точках ξ_1 и ξ_2 равны нулю.

Доказательство: Действительно, из условия равенства площадей

$$\int_{\xi_1}^{x_c} \frac{\partial \Phi}{\partial x} dx = - \int_{x_c}^{\xi_2} \frac{\partial \Phi}{\partial x} dx$$

следует, что

$$\int_{\xi_1}^{x_c} \frac{\partial \Phi}{\partial x} dx + \int_{x_c}^{\xi_2} \frac{\partial \Phi}{\partial x} dx = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \frac{\partial \Phi}{\partial x} dx = 0 \quad (15.104)$$

или интеграл по замкнутому контуру $ABCDEA$ (рис. 15.7,б) равен нулю. Из соотношения (15.104) получаем

$$\Phi(\xi_1) = \Phi(\xi_2). \quad (15.105)$$

Из определения функции $\Phi(x) = \Delta G^\alpha(x) - Y(x)$ находим

$$\begin{aligned} \Phi(\xi_1) &= \Delta G^\alpha(\xi_1) - Y(\xi_1) = \\ &= \Delta G^\alpha(\xi_1) - [\Delta G^\alpha(\xi_1) + a(\xi_1 - \xi_1)] = 0. \end{aligned} \quad (15.106)$$

Таким образом, как следует из соотношений (15.105) и (15.106), получаем

$$\Phi(\xi_1) = \Phi(\xi_2) = 0, \quad (15.107)$$

что и требовалось доказать.

В результате систему уравнений фазового равновесия по отысканию точек касания общей касательной к кривой $\Delta G^\alpha(x)$ мы трансформировали в две системы

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \Big|_{\xi_1} &= 0; \\ \Phi(\xi_1) &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (15.108),$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \Big|_{\xi_2} &= 0; \\ \Phi(\xi_2) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (15.109)$$

по отысканию точек локальных минимумов искомой функции $\Phi(x)$. По теореме 15.1 абсциссы точек касания общей касательной к графику функции $\Delta G^\alpha(x)$ совпадают с абсциссами точек локальных минимумов к графику функции $\Phi(x)$.

15.12.2. Обобщение правила равенства площадей Максвелла на случай равновесия двух неизоморфных растворов

Система уравнений равновесия для неизоморфных растворов, т.е. когда $\alpha \neq \beta$, при постоянных температуре и давлении имеет вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \Delta G^\alpha}{\partial x} \Big|_{x_*^\alpha} &= \frac{\partial \Delta G^\beta}{\partial x} \Big|_{x_*^\beta} = k; \\ \Delta G^\alpha(x_*^\alpha) - \Delta G^\beta(x_*^\beta) &= k(x_*^\alpha - x_*^\beta), \end{aligned} \right\}. \quad (15.110)$$

Решение системы (15.110) при $(T, p) = \text{const}$ обозначим как (x_*^α, x_*^β) . Введем точку $z^{\alpha\beta}$, являющейся пересечением кривых $G^\alpha(x)$ и $G^\beta(x)$, т.е. являющейся решением уравнения (15.111)

$$G^\alpha(x) = G^\beta(x). \quad (15.111)$$

Обозначим

$$\Delta \mu^\alpha = \mu_2^\alpha - \mu_1^\alpha = \frac{\partial G^\alpha}{\partial x}, \quad \Delta \mu^\beta = \mu_2^\beta - \mu_1^\beta = \frac{\partial G^\beta}{\partial x}. \quad (15.112)$$

Тогда система (15.110) примет следующий вид

$$\left. \begin{aligned} \Delta \mu^\alpha(x_*^\alpha) &= \Delta \mu^\beta(x_*^\beta) = k; \\ \int_{x_*^\alpha}^{z^{\alpha\beta}} \{\Delta \mu^\alpha(x) - k\} dx &= - \int_{z^{\alpha\beta}}^{x_*^\beta} \{\Delta \mu^\beta(x) - k\} dx. \end{aligned} \right\}. \quad (15.113)$$

В самом деле, первое уравнение системы (15.113) следует из первого уравнения системы (15.110) и уравнений (15.112). Докажем эквивалентность второго уравнения системы (15.113) второму уравнению системы (15.110). Подставим в подинтегральные соотношения уравнения (15.112) и учтем, что величина k , как следует из условий непрерывности химических потенциалов на одно/двухфазных границах диаграммы состояния, является постоянной величиной на всем отрезке коноды. Вычисляя интегралы, находим

$$G^\alpha(x) \Big|_{x_*^\alpha}^{z^{\alpha\beta}} - k(z^{\alpha\beta} - x_*^\alpha) = G^\beta(x) \Big|_{x_*^\beta}^{z^{\alpha\beta}} - k(z^{\alpha\beta} - x_*^\beta)$$

$$\text{или} \quad G^{\alpha}(z^{\alpha\beta}) - G^{\alpha}(x_*^{\alpha}) + k * (x_*^{\alpha}) = G^{\beta}(z^{\alpha\beta}) - G(x_*^{\beta}) + k(x_*^{\beta}).$$

Учитывая, что

$$G^{\alpha}(z^{\alpha\beta}) = G^{\alpha}(z^{\alpha\beta}), \quad (15.114)$$

$$\text{Получаем} \quad G^{\alpha}(x_*^{\alpha}) - k * x_*^{\alpha} = G^{\beta}(x_*^{\beta}) - k * x_*^{\beta},$$

что и требовалось доказать.

С геометрической точки зрения второе уравнение системы (15.113) выражает равенство площадей, заключенных

1) между кривой $\Delta\mu^{\alpha}(x)$ и постоянной k на отрезке концентраций $x_*^{\alpha} \leq x \leq z^{\alpha\beta}$;

2) между постоянной k и кривой $\Delta\mu^{\beta}(x)$ на отрезке концентраций $z^{\alpha\beta} \leq x \leq x_*^{\beta}$.

Для удобства обозначим

$$\tilde{G}(x) = \begin{cases} G^{\alpha}(x), & 0 \leq x \leq z^{\alpha\beta}; \\ G^{\beta}(x), & z^{\alpha\beta} \leq x \leq 1. \end{cases} \quad (15.115)$$

Тогда, согласно соотношениям (15.112) и (15.115), получаем

$$\frac{\partial \tilde{G}}{\partial x} = \Delta\tilde{\mu}(x) = \begin{cases} \Delta\mu^{\alpha}(x), & 0 \leq x < z^{\alpha\beta}; \\ \Delta\mu^{\beta}(x), & z^{\alpha\beta} < x \leq 1. \end{cases} \quad (15.116)$$

В этом случае второе уравнение системы (15.113) примет следующий вид

$$\int_{x_*^{\alpha}}^{x_*^{\beta}} \{ \Delta\tilde{\mu}(x) - k \} dx = 0. \quad (15.117)$$

Таким образом, соотношение (15.117) является *аналитическим представлением обобщенного «правила площадей Максвелла»* в координатах $\Delta\tilde{\mu} \equiv \frac{\partial \tilde{G}}{\partial x} - x$ для случая равновесия двух неизоморфных фаз. Система уравнений (15.113) или система, образованная 1-м уравнением из системы (15.113) и уравнением (15.117) позволяет перейти от поиска решения системы (15.110) к поиску реше-

ния уравнения (15.117), в котором k и пределы интегрирования в (15.117) x_*^α, x_*^β , зависящие от значения k , определяются, как решение первых двух уравнений системы (15.113).

Таким образом, после вычисления значения $k, x_*^\alpha(k), x_*^\beta(k)$ можно искать корень, определенной в виде (15.118) функции только от одного аргумента k

$$W^{\alpha\beta}(k) = G^\alpha(x^\alpha(k)) - G^\beta(x^\beta(k)) - k * \{x^\alpha(k) - x^\beta(k)\}, \quad (15.118)$$

где $x^\alpha(k), x^\beta(k)$ – корни соответствующих уравнений

$$\begin{aligned} \Delta\mu^\alpha(x^\alpha) &= k, \\ \Delta\mu^\beta(x^\beta) &= k. \end{aligned} \quad (15.119)$$

Обращаем внимание, что, во-первых, в (15.118) и (15.119) значение k является фиксированным и одним и тем же, и, во-вторых, что значения x^α, x^β являются решениями уравнений (15.119), но не решением системы (15.113); поэтому, чтобы отличить решения уравнений (15.119) от решений системы (15.113), к решению системы (15.113) добавляются в качестве нижних индексов звездочка (*). С геометрической точки зрения уравнение (15.118) представляет собой разность двух площадей заключенных 1) между кривой $\Delta\mu^\alpha(x)$ и постоянной k на отрезке концентраций $x^\alpha(k) \leq x \leq z^{\alpha\beta}$; 2) между постоянной k и кривой $\Delta\mu^\beta(x)$ на отрезке концентраций $z^{\alpha\beta} \leq x \leq x^\beta(k)$.

Определим область допустимых значений переменной k . Из рассмотрения рис.15.7 следует, что максимальное значение k определяется из уравнения (15.120)

$$k_{\max} = \left. \frac{\partial \Delta G^\alpha}{\partial x} \right|_{z^{\alpha\beta}}, \quad (15.120)$$

а минимальное значение k определяется из уравнения (15.121)

$$k_{\min} = \left. \frac{\partial \Delta G^\beta}{\partial x} \right|_{z^{\alpha\beta}}. \quad (15.121)$$

Определим поведение функции $W^{\alpha\beta}(k)$ в области допустимых значений ее аргумента k . Когда $k = k_{\max}$, тогда, как следует из рис. 15.7, $x^{\alpha}(k_{\max}) = z^{\alpha\beta}$ и площадь, заключенная между кривой $\Delta\mu^{\alpha}(x)$ и постоянной k на отрезке концентраций $\{x^{\alpha}(k_{\max}) = z\} \leq x \leq z^{\alpha\beta}$, который выролдился до одной точки, равна нулю. Следовательно, как следует из определения (15.118) функции $W^{\alpha\beta}(k)$

$$W^{\alpha\beta}(k_{\max}) = -\{G^{\beta}[x^{\beta}(k_{\max})] - k_{\max} * [z^{\alpha\beta} - x^{\beta}(k_{\max})]\} < 0, \quad (15.122)$$

т.е. значение функции $W^{\alpha\beta}(k)$ на максимальной границе области допустимых значений для k имеет отрицательное значение.

Тогда как при минимальном значении $k = k_{\min}$, как следует из рис. 15.7 $x^{\beta}(k_{\min}) = z^{\alpha\beta}$ и площадь, заключенная между постоянной k и кривой $\Delta\mu^{\beta}(x)$ на отрезке концентраций $z^{\alpha\beta} \leq x \leq \{x^{\beta}(k_{\min}) = z^{\alpha\beta}\}$, который выролдился до одной точки, равна нулю. В этом случае функция $W^{\alpha\beta}(k)$ равна

$$W^{\alpha\beta}(k_{\min}) = G^{\alpha}[x^{\alpha}(k_{\min})] - (k_{\min}) * [x^{\alpha}(k_{\min})] > 0 \quad (15.123)$$

и имеет положительное значение на минимальной границе области допустимых значений для переменной k .

Таким образом, в области допустимых значений для k функция $W^{\alpha\beta}(k)$ является монотонной функцией и меняет свой знак с отрицательного значения при $k = k_{\max}$ на положительное значение при $k = k_{\min}$. Поэтому применяя процедуру *дихотомии* (или *метод деления отрезка пополам*) для поиска корня функции $W^{\alpha\beta}(k)$ на отрезке $k \in \{k_{\max}, k_{\min}\}$ можно с наперед заданной точностью найти корень функции

$$W^{\alpha\beta}(k_{*}) = 0. \quad (15.124)$$

Тем самым с любой наперед заданной точностью можно вычислить корни системы уравнений равновесия (15.113) (x_*^α, x_*^β) , а, следовательно, и корни искомой системы уравнений (15.110).

15.13. У – алгоритм расчета кривой расслоения на $T - x$ фазовой диаграмме

Сначала сделаем замечания общего характера.

1. Будем опираться в расчете на поиск (вычисление) инвариантных элементов относительно линейного преобразования мольной энергии Гиббса, а именно, на поиск точек перегиба (для случая расслоения) и точек пересечения мольных энергий Гиббса как функций состава для неизоморфных фаз.

2. Поскольку аргумент мольной энергии Гиббса является безразмерной переменной, а мольная энергия Гиббса имеет размерность энергии, то целесообразно также рассматривать в расчетах мольную энергию Гиббса в единицах RT , т.е. описывать мольную энергию Гиббса и ее производные по составу также в безразмерных единицах. Ради удобства введем обозначения:

$$\begin{aligned} g^\alpha(x) &= \frac{\Delta G^\alpha(x)}{RT}, \quad \partial g^\alpha / \partial x = \frac{\{\partial \Delta G^\alpha(x) / \partial x\}}{RT}, \\ \partial^2 g^\alpha / \partial^2 x &= \frac{\{\partial^2 \Delta G^\alpha(x) / \partial^2 x\}}{RT}, \quad w(k) = W(k) / RT. \end{aligned} \quad (15.125)$$

3. Точности расчетов погрешностей корня функции

$$y_0 = y(x_0) = 0 \quad (15.126)$$

в окрестности корня x_0 для аргумента δx и для функции $y(x_0 + \delta x)$

$$\delta x = \delta y / \{\partial y / \partial x\} \Big|_{x_0} \quad (15.127)$$

должны быть согласованы между собой по формуле. Эта формула следует из разложения в ряд Тейлора функции

$$y(x_0 + \delta x) = y(x_0) + \{(\partial y / \partial x) \Big|_{x_0}\} \delta x, \quad (15.128)$$

$$y(x_0 + \delta x) - y(x_0) = \delta y$$

относительно точки (корня) x_0 при условии, что $\delta x/x_0 \ll 1$ и отклонения значения функции от своего нулевого значения – формула (15.126).

Поскольку система уравнений равновесия и ее решения инвариантны относительно преобразования мольной энергии Гиббса путем алгебраического сложения с ней линейной функции по составу с произвольно зависящими от температуры коэффициентами, поэтому в качестве входных данных для расчета кривой расслоения на фазовой диаграмме в координатах $T - x$ бинарной системы достаточно знать *параметры взаимодействия*, описывающих избыточную часть мольной энергии Гиббса в зависимости от состава и температуры.

Рассмотрим алгоритм расчета кривой расслоения на $T - x$ фазовой диаграмме поэтапно.

1. Фиксируем значение температуры $T = T_0$.
2. Определяем безразмерную функцию от энергии Гиббса смешения

$$f^{(0)}(x) = \frac{\Phi^{(0)}(x)}{RT_0} = \frac{\Delta G^\alpha(x)}{RT_0}. \quad (15.129)$$

3. Производим отделение корней системы уравнений фазового равновесия, являющихся составами равновесных фаз $x^{\alpha'}$, $x^{\alpha''}$, для чего вычисляем абсциссы точек перегибов (что соответствует составам сплавов для спинодали при постоянной температуре), т.е. находим корни уравнения (15.130)

$$\frac{\partial^2 f^{(0)}}{\partial x^2} = 0, \quad (15.130)$$

$x_{\text{inf}}^{(1)}$, $x_{\text{inf}}^{(2)}$ (нижний индекс – сокращение от английского слова inflection или point of inflection – точка перегиба). Также вычисляем точности расчетов как аргументов (или составов) для точек перегибов, так и точности расчетов нулевых значений для вторых производных в точках перегибов

$$\begin{aligned}\delta x_{\text{inf}}^{(1)} &= \delta \left\{ \frac{\partial^2 f^{(0)}}{\partial x^2} \right\} \bigg/ \left\{ \frac{\partial^3 f^{(0)}}{\partial x^3} \right\} \bigg|_{x_{\text{inf}}^{(1)}} ; \\ \delta x_{\text{inf}}^{(2)} &= \delta \left\{ \frac{\partial^2 f^{(0)}}{\partial x^2} \right\} \bigg/ \left\{ \frac{\partial^3 f^{(0)}}{\partial x^3} \right\} \bigg|_{x_{\text{inf}}^{(2)}} .\end{aligned}\quad (15.131)$$

Важно, что если точности вычислений нулевых значений вторых производных от безразмерной энергии Гиббса смешения в точках перегиба мы можем задавать, например,

$$\delta \left\{ \frac{\partial^2 f^{(0)}}{\partial x^2} \right\} \bigg|_{x_{\text{inf}}^{(1)}} = 10^{-8}, \quad (15.132)$$

учитывая при этом, что расчетная точность расчетов составов для точек перегибов

$$\delta x_{\text{inf}} = \min \{ \delta x_{\text{inf}}^{(1)}; \delta x_{\text{inf}}^{(2)} \} \quad (15.133)$$

должна быть, по крайней мере, рассчитана на порядок более точно, чем заданная (по соображениям физических и материаловедческих задач) точность расчетов составов равновесных фаз. Например, точность расчетов малых по содержанию примесей, но важных в виду существенного изменения ряда физических свойств может накладывать ограничения на расчетную точность точек перегиба, а последняя ввиду формул (15.133) и (15.132) диктовать изменение входной точности расчетов нулевых значений вторых производных от безразмерной энергии Гиббса смешения по составу – правая часть в уравнении (15.132).

При значениях $x = x_{\text{inf}}^{(1)}$, $x = x_{\text{inf}}^{(2)}$ функция $\frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} = \frac{\partial g^\alpha(x)}{\partial x}$ имеет экстремумы; обозначим

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} \bigg|_{x_{\text{inf}}^{(1)} - \delta x_{\text{inf}}} &= \frac{\partial g^\alpha(x)}{\partial x} \bigg|_{x_{\text{inf}}^{(1)} - \delta x_{\text{inf}}} = Q, \\ \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} \bigg|_{x_{\text{inf}}^{(2)} + \delta x_{\text{inf}}} &= \frac{\partial g^\alpha(x)}{\partial x} \bigg|_{x_{\text{inf}}^{(2)} + \delta x_{\text{inf}}} = q. \end{aligned} \right\} \quad (15.134)$$

Интервал значений $\{q < 0, Q > 0\}$ определяет область допустимых значений для функции $\frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} = \frac{\partial g^\alpha(x)}{\partial x}$, которая позволяет определить решения первого уравнения из системы уравнений равновесия фаз.

4. Локализуем области допустимых значений, внутри которых расположены составы равновесных фаз $x^{\alpha'}$, $x^{\alpha''}$:

4.1. Вычисляем нижнюю границу области допустимых значений для $x^{\alpha'}$, т.е. вычисляем корень функции

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} - q = 0 \quad (15.135)$$

$x_{\min}^{\alpha'}$; а также погрешности как для аргумента, так и для функции для нижней границы области допустимых значений для $x_{\min}^{\alpha'}$

$$\delta x_{\min}^{\alpha'} = \delta \left\{ \partial f^{(0)} / \partial x \right\} / \left\{ \partial^2 f^{(0)} / \partial x^2 \right\}_{x_{\min}^{\alpha'}}. \quad (15.136)$$

Таким образом, область допустимых значений для $x^{\alpha'}$ – суть отрезок $\left[x_{\min}^{\alpha'} - \delta x_{\min}^{\alpha'}; x_{\inf}^{(1)} - \delta x_{\inf} \right]$. Анализ границ этого интервала показывает, что погрешности границ области допустимых значений для $x^{\alpha'}$ должны быть рассчитаны, по крайней мере, на порядок более точно, чем точность расчетного состава $x^{\alpha'}$.

4.2. Вычисляем верхнюю границу области допустимых значений для $x^{\alpha''}$, т.е. вычисляем корень функции

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} - Q = 0 \quad (15.137)$$

$x_{\max}^{\alpha''}$; а также погрешности, как для аргумента, так и для функции для верхней границы области допустимых значений для $x_{\max}^{\alpha''}$:

$$\delta x_{\max}^{\alpha''} = \delta \left\{ \partial f^{(0)} / \partial x \right\} / \left\{ \partial^2 f^{(0)} / \partial x^2 \right\} \Big|_{x_{\max}^{\alpha''}} \quad (15.138)$$

таким образом, область допустимых значений для $x^{\alpha''}$ – суть отрезок $\left[x_{\inf}^{(2)} + \delta x_{\inf}; x_{\max}^{\alpha''} - \delta x_{\max}^{\alpha''} \right]$.

5. Вычисляем величину

$$k_1 = \frac{Q + q}{2}, \quad (15.139)$$

которая является угловым коэффициентом в линейной функции при преобразовании (15.98) в первом цикле, что отражено в виде нижнего индекса.

6. Вычисляем значения составов равновесных фаз в первом цикле, как точки минимума преобразованной функции или как корни уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x} &\equiv \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} - k_1 = 0; & x_1^{\alpha'} &\in [x_{\min}^{\alpha'}; x_{\inf}^{(1)}]; \\ \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x} &\equiv \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} - k_1 = 0, & x_1^{\alpha''} &\in [x_{\inf}^{(2)}; x_{\max}^{\alpha''}]. \end{aligned} \quad \text{где} \quad (15.140)$$

Таким образом, вычисленные значения $x_1^{\alpha'}$ и $x_1^{\alpha''}$ зависят от значения k_1 как от параметра.

7. Проверим выполнение второго уравнения из системы уравнений равновесия фаз. Вычислим значение функции $w(k_1)$, определенной соотношением (15.141),

$$w(k_1) = g^{\alpha}(x^{\alpha'}(k_1)) - g^{\alpha}(x^{\alpha''}(k_1)) - k_1 \{x^{\alpha'}(k_1) - x^{\alpha''}(k_1)\}. \quad (15.141)$$

Определим знак значения функции $w(k_1)$.

7.1. Если

$$\text{sign} \{w(k_1)\} < 0, \quad (15.142)$$

тогда корень функции $w(k_1)$ лежит на интервале значений $k \in (k_1, q)$. Следовательно, область допустимых значений k можно переопределить следующим образом,

$$Q = k_1, \quad q = q. \quad (15.143)$$

$$7.2. \text{ Если } \operatorname{sign} \{w(k_1)\} > 0, \quad (15.144)$$

тогда корень функции $w(k_1)$ лежит в области допустмых значений $k \in (Q, k_1)$.

Следовательно, область допустмых значений k можно преопределить следующим образом,

$$Q = Q, \quad q = k_1. \quad (15.145)$$

8. Переходим на второй цикл вычисления значения k , которое определяется по формуле (15.139), однако используются новые значения для Q и q , определенные в пунктах 7.1 или 7.2 алгоритма, при этом присваиваем новое значение переменной цикла $i = i + 1$,

$$k_2 = \frac{Q + q}{2}. \quad (15.146)$$

9. Затем переходим к п. 6. Вычисляем значения составов равновесных фаз во втором цикле, как точки минимума вновь преобразованной функции или как корни уравнений (15.147)

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(2)}}{\partial x} &\equiv \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x} - k_2 = 0, \quad \text{для } x_1^{\alpha'}(k_2) \in [x_{\min}^{\alpha'}; x_{\inf}^{(1)}]; \\ \frac{\partial f^{(2)}}{\partial x} &\equiv \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x} - k_2 = 0, \quad \text{для } x^{\alpha''}(k_2) \in [x_{\inf}^{(2)}; x_{\max}^{(\alpha'')}]. \end{aligned} \quad (15.147)$$

10. Проверяем выполнение всех критериев выполнения выхода из цикла по k .

10.1. Условия непрерывности градиентов от мольной энергии Гиббса смещения (или условия непрерывности химических потенциалов компонентов) между однофазными и двухфазными состояниями на первом и втором концах коноды $x^{\alpha'}(k_1)$, $x^{\alpha''}(k_1)$ приводят к следующим неравенствам

$$\begin{aligned} \operatorname{mod} \left\{ \left. \frac{\partial g^{\alpha'}}{\partial x} \right|_{x^{\alpha'}(k_2)} - \frac{g^{\alpha'}[x^{\alpha'}(k_1)] - g^{\alpha''}[x^{\alpha''}(k_1)]}{x^{\alpha'}(k_1) - x^{\alpha''}(k_1)} \right\} &< \varepsilon_k^{\alpha'}; \\ \operatorname{mod} \left\{ \left. \frac{\partial g^{\alpha''}}{\partial x} \right|_{x^{\alpha''}(k_2)} - \frac{g^{\alpha'}[x^{\alpha'}(k_1)] - g^{\alpha''}[x^{\alpha''}(k_1)]}{x^{\alpha'}(k_1) - x^{\alpha''}(k_1)} \right\} &< \varepsilon_k^{\alpha''}. \end{aligned} \quad (15.148)$$

10.2. Чтобы сумма погрешностей вычислений двух концов коноды не превышала заданной погрешности (например, равной

сумме погрешностей определяемых экспериментально методом микрорентгеноспектрального анализа составов равновесных фаз)

$$\text{mod}(x_{i+1}^{\alpha''} - x_i^{\alpha''}) + \text{mod}(x_{i+1}^{\alpha} - x_i^{\alpha}) \leq 2\epsilon_x. \quad (15.149)$$

11. Если критерии (15.148) и (15.149) выполняются, то сохраняются значения вычисленных составов равновесных фаз $(x_{i+1}^{\alpha'}, x_{i+1}^{\alpha''})$ и расчетная процедура переходит на пункт 12. Если один из критериев (15.148) и (15.149) не выполняется, тогда переходим к п. 7.

Таким образом, применяем вычислительную процедуру деления отрезка (q, Q) пополам (или метод дихотомии) до тех пор, пока не будет вычислена конода с заданной точностью при фиксированной температуре.

12. Организуем цикл (внешний) по температуре, т.е. переходим на пункт 1 и повторяем всю процедуру по пп. 2–11.

15.14. У – алгоритм расчета равновесия двух неизоморфных растворов на $T - x$ фазовой диаграмме

Поскольку система уравнений равновесия двух неизоморфных растворов и ее решения инвариантны относительно преобразования мольных энергий Гиббса этих фаз путем алгебраического сложения с ними линейной функции по составу с произвольно зависящими от температуры коэффициентами, поэтому в качестве входных данных для расчета кривых равновесия на фазовой диаграмме в координатах $T - x$ бинарной системы необходимо знать как параметры стабильности обоих чистых компонентов для двух рассматриваемых фаз, так и параметры взаимодействия, описывающих избыточные части мольных энергий Гиббса обеих фаз в зависимости от состава и температуры. Ради простоты, будем рассматривать случай, когда обе зависимости $G^{\alpha}(x, T)$ и $G^{\beta}(x, T)$ обладают монотонными первыми производными по составу во всем рассматриваемом диапазоне температур. Случай, когда любая из рассмотренных функций обладает точками перегиба, рассмотрен в предыдущем параграфе.

В добавление к обозначениям для термодинамических функций для α -фазы, введенным в виде формул (15.125), введем аналогичные обозначения для термодинамических функций для β -фазы

$$g^\beta(x) = \frac{\Delta G^\beta(x)}{RT}, \quad \partial g^\beta / \partial x = \frac{\{\partial \Delta G^\beta(x) / \partial x\}}{RT},$$

$$\partial^2 g^\beta / \partial^2 x = \frac{\{\partial^2 \Delta G^\beta(x) / \partial^2 x\}}{RT}, \quad (15.150)$$

$$W^{\alpha\beta}(k) = \Delta G^\alpha[x^\alpha(k)] - \Delta G^\beta[x^\beta(k)] - k\{x^\alpha(k) - x^\beta(k)\},$$

$$w^{\alpha\beta}(k) = W^{\alpha\beta}(k) / RT.$$

В отличие от п. 3 параграфа 15.13 вместо процедуры поиска точек перегиба, отделяющих концы двухфазной коноды, мы введем процедуру вычисления точек пересечения двух кривых, соответствующих концентрационным зависимостям энергий смешения Гиббса для α - и β -фаз при фиксированном значении температуры, т.е. процедуру вычисления корня (в более общем случае, корней) $z^{\alpha\beta}$ уравнения (15.151)

$$g^\beta(x) - g^\alpha(x) = 0, \quad (15.151)$$

а также расчет погрешностей как для аргумента, так и для функций в вычисленной точке $z^{\alpha\beta}$, где равны мольные энергии Гиббса смешения обеих α - и β -фаз, зависящие от состава

$$\delta z^\alpha = \delta g^\alpha(z^{\alpha\beta}) / \{\partial g^\alpha / \partial x\} \Big|_{z^{\alpha\beta}};$$

$$\delta z^\beta = \delta g^\beta(z^{\alpha\beta}) / \{\partial g^\beta / \partial x\} \Big|_{z^{\alpha\beta}}. \quad (15.152)$$

Используя результаты расчета точки $z^{\alpha\beta}$ и ее рассчитанные погрешности, определим новую функцию

$$\tilde{g}(x) = \begin{cases} g^\alpha(x), & x \leq z^{\alpha\beta} - \delta z^\alpha; \\ g^\beta(x), & x \geq z^{\alpha\beta} + \delta z^\beta. \end{cases} \quad (15.153)$$

Теперь рассмотрим подробнее алгоритм расчета кривых равновесия двух неизоморфных растворов на $T-x$ фазовой диаграмме поэтапно.

1. Фиксируем значение температуры $T = T_0$.

2. Производим отделение корней системы уравнений фазового равновесия, являющихся составами равновесных фаз x^α, x^β , для чего вычисляем абсциссу точки пересечения $z^{\alpha\beta}$ зависимостей $\Delta G^\alpha(x)$ и $\Delta G^\beta(x)$, т.е. находим корни уравнения (15.151).

Пусть корень уравнения (15.151) есть $z^{\alpha\beta}$.

3. Определим область допустимых значений, внутри которой может изменяться величина k , т.е. когда будет выполняться первое уравнение системы (15.110). Для этого вычислим значения первых производных от безразмерных энергий смешения Гиббса по составу для обеих α - и β -фаз в точке $z^{\alpha\beta}$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} \Big|_{z^{\alpha\beta} - \varepsilon_z} &= \frac{\partial \tilde{g}(x)}{\partial x} \Big|_{z^{\alpha\beta} - \varepsilon_z} = \frac{\partial g^\alpha(x)}{\partial x} \Big|_{z^{\alpha\beta} - \varepsilon_z} = Q; \\ \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} \Big|_{z^{\alpha\beta} + \varepsilon_z} &= \frac{\partial \tilde{g}(x)}{\partial x} \Big|_{z^{\alpha\beta} + \varepsilon_z} = \frac{\partial g^\beta(x)}{\partial x} \Big|_{z^{\alpha\beta} + \varepsilon_z} = q, \end{aligned} \right\}, \quad (15.154)$$

где

$$f^{(0)}(x) = \frac{\Phi^{(0)}(x)}{RT_0} = \frac{\tilde{G}(x)}{RT_0} = \tilde{g}(x) \quad (15.155)$$

и

$$\varepsilon_z = \min \{ \delta z^\alpha, \delta z^\beta \}, \quad (15.156)$$

причем $\delta z^\alpha, \delta z^\beta$ вычисляются по формулам (15.152).

В соотношении (15.154) указано, что значения первых производных от мольных энергий Гиббса смешения обеих фаз по составу берутся в точке пересечения этих зависимостей с учетом вычисленной погрешности ε_z , несколько левее (на малую величину ε_z) для α -фазы и несколько правее (на малую величину ε_z) по отношению к точке $z^{\alpha\beta}$ для β -фазы. Интервал $[Q, q]$ определяет область допустимых значений для функции $\frac{\partial \tilde{g}(x)}{\partial x}$, которая позволяет

определить решения первого уравнения из системы уравнений равновесия фаз.

4. Локализуем области допустимых значений, внутри которых расположены составы равновесных фаз x^α , x^β :

4.1. Вычисляем нижнюю границу области допустимых значений для x^α , т.е. вычисляем корень функции

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} - q = 0 \quad (15.157)$$

равный $x_{\min}^\alpha$; таким образом, область допустимых значений для x^α – суть отрезок $\left[x_{\min}^\alpha + \varepsilon_{x_{\min}^\alpha}; z^{\alpha\beta} - \varepsilon_z \right]$, где погрешность вычисления корня уравнения $\varepsilon_{x_{\min}^\alpha}$ должна быть согласована с погрешностью вычисления нулевого значения функции (15.157) в точке $x_{\min}^\alpha$ согласно формуле

$$\varepsilon_{x_{\min}^\alpha} = \left\{ \frac{\delta \left(\frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} - q \right)}{\left(\frac{\partial^2 f^{(0)}}{\partial x^2} \right)} \right\} \bigg|_{x_{\min}^\alpha}. \quad (15.158)$$

4.2. Вычисляем верхнюю границу области допустимых значений для x^β , т.е. вычисляем корень функции

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} - Q = 0, \quad (15.159)$$

значение которого равно $x_{\max}^\beta$; таким образом, область допустимых значений для x^β – суть отрезок $\left[z^{\alpha\beta} + \varepsilon_z; x_{\max}^\beta - \varepsilon_{x_{\max}^\beta} \right]$, где погрешность вычисления корня уравнения $\varepsilon_{x_{\max}^\beta}$ должна быть согласована с погрешностью вычисления нулевого значения функции (15.159) в точке $x_{\max}^\beta$ согласно формуле

$$\varepsilon_{x_{\max}^{\beta}} = \left\{ \frac{\delta \left(\frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} - Q \right)}{\left(\frac{\partial^2 f^{(0)}}{\partial x^2} \right)} \right\} \bigg|_{x_{\max}^{\beta}}. \quad (15.160)$$

5. Вычисляем величину

$$k_1 = \frac{Q + q}{2}, \quad (15.161)$$

которая равна угловому коэффициенту в линейной функции при преобразовании (15.98) в первом цикле, что отражено в виде нижнего индекса.

6. Вычисляем значения составов равновесных фаз в первом цикле, как точки минимума преобразованной функции или как корни уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x} \equiv \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} - k_1 = 0, \quad x_1^{\alpha} \in [x_{\min}^{\alpha} + \varepsilon_{x_{\min}^{\alpha}}, z^{\alpha\beta} - \varepsilon_z]; \\ \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x} \equiv \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} - k_1 = 0, \quad x_1^{\beta} \in [z^{\alpha\beta} + \varepsilon_z; x_{\max}^{\beta} - \varepsilon_{x_{\max}^{\beta}}]. \end{aligned} \quad (15.162)$$

Корни уравнений (15.162) x_1^{α} и x_1^{β} также вычисляются с некоторыми погрешностями $\varepsilon_{x_1^{\alpha}}$ и $\varepsilon_{x_1^{\beta}}$, которые должны быть согласованы с погрешностью вычисления нулевых значений функций в (15.162) в точках x_1^{α} и x_1^{β} согласно соотношениям (15.163) и (15.164)

$$\varepsilon_{x_1^{\alpha}} = \left\{ \frac{\delta \left(\frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} - k_1 \right)}{\left(\frac{\partial^2 g^{(\alpha)}}{\partial x^2} \right)} \right\} \bigg|_{x_1^{\alpha}}, \quad (15.163)$$

$$\varepsilon_{x_1^\beta} = \left\{ \frac{\delta \left(\frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} - k_1 \right)}{\left(\frac{\partial^2 g^{(\beta)}}{\partial x^2} \right)} \right\} \bigg|_{x_1^\beta}. \quad (15.164)$$

Таким образом, вычисленные значения в первом приближении x_1^α и x_1^β зависят от значения k_1 как от параметра.

7. Вновь проверим выполнение второго уравнения из системы уравнений равновесия фаз. Для этого вычислим значение функции $w(k_1)$, определенной соотношениями (15.118) и (15.150),

$$w(k_1) = g^\alpha(x^\alpha(k_1)) - g^\beta(x^\beta(k_1)) - k_1 \{x^\alpha(k_1) - x^\beta(k_1)\}. \quad (15.165)$$

Определим знак значения функции $w(k_1)$.

7.1. Если

$$\text{sign} \{w(k_1)\} < 0, \quad (15.166)$$

тогда корень функции $w(k_1)$ лежит в области допустимых значений $k \in (k_1; q)$. Следовательно, границы области допустимых значений k можно переопределить следующим образом,

$$Q = k_1, \quad q = q. \quad (15.167)$$

7.2. Если

$$\text{sign} \{w(k_1)\} > 0, \quad (15.168)$$

тогда корень функции $w(k_1)$ лежит в области допустимых значений $k \in (Q; k_1)$. Следовательно, новый интервал значений k можно переопределить следующим образом,

$$Q = Q, \quad q = k_1. \quad (15.169)$$

8. Переходим на второй цикл определения значения k , которое определяется по формуле (15.161), однако используются новые значения для Q и q , определенные в пунктах 7.1 или 7.2, при этом присваиваем новое значение переменной цикла $i = i + 1$,

$$k_2 = \frac{Q + q}{2}. \quad (15.170)$$

9. Затем переходим на пункт 6. Вычисляем значения составов равновесных фаз во втором цикле, как точки минимума вновь преобразованной функции или как корни уравнений

$$\begin{aligned}\frac{\partial f^{(2)}}{\partial x} &\equiv \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x} - k_2 = 0, \\ \frac{\partial f^{(2)}}{\partial x} &\equiv \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x} - k_2 = 0,\end{aligned}\tag{15.171}$$

10. Проверяем критерии выполнения выхода из цикла по k .

10.1. Выполнение условий непрерывности химических потенциалов компонентов при переходе из однофазных областей фазовой диаграммы в двухфазную область на обоих концах $(\alpha + \beta)$ – коноды

$$\begin{aligned}\text{mod} \left\{ \left. \frac{\partial g^\alpha}{\partial x} \right|_{x^\alpha(k_2)} - \frac{g^\alpha[x^\alpha(k_1)] - g^\beta[x^\beta(k_1)]}{x^\alpha(k_1) - x^\beta(k_1)} \right\} &< \varepsilon_k^\alpha; \\ \text{mod} \left\{ \left. \frac{\partial g^\beta}{\partial x} \right|_{x^\beta(k_2)} - \frac{g^\alpha[x^\alpha(k_1)] - g^\beta[x^\beta(k_1)]}{x^\alpha(k_1) - x^\beta(k_1)} \right\} &< \varepsilon_k^\beta.\end{aligned}\tag{15.172}$$

10.2. Второе условие выхода из цикла по « k » – проверка точности вычислений концов $(\alpha + \beta)$ – коноды при разных значения k , что особенно важно при расчете фазовых границ с разной степенью точности в целях необходимости расчетов очень малой растворимости одного из компонентов в другом компоненте, например, например, чрезвычайно малой растворимости 1-го компонента во втором:

$$\begin{aligned}\text{mod}[x^\beta(k_{i+1}) - x^\beta(k_i)] &< \varepsilon_x^\beta; \\ \text{mod}[x^\alpha(k_{i+1}) - x^\alpha(k_i)] &\leq \varepsilon_x^\alpha.\end{aligned}\tag{15.173}$$

11. Если критерии (15.172) и (15.173) выполняются, то сохраняются значения вычисленных составов равновесных фаз $(x_{i+1}^\alpha, x_{i+1}^\beta)$.

Если один из критериев (15.172) и (15.173) не выполняется, тогда переходим на пункт 7, т.е. продолжаем цикл по « k ». Таким образом, применяем вычислительную процедуру деления отрезка (q, Q) пополам (или метод дихотомии) до тех пор, пока не будет вычислена $(\alpha + \beta)$ – конода с заданной точностью при фиксированной температуре.

12. Организуем *внешний цикл* по температуре, т.е. переходим к п. 1 и повторяем всю процедуру по пп. 2–11.

15.15. Пример применения У-алгоритма к расчету фазовой диаграммы системы Al–Si

На рис. 15.9 и 15.10 приведены результаты расчетов фазовой диаграммы системы Al–Si как в обычном представлении во всем диапазоне концентраций (рис. 15.9), так и фрагмент фазовой диаграммы этой системы для сплавов богатых кремнием (рис. 15.10), увеличенный в 5000 раз в сравнении с масштабом рис. 15.9.

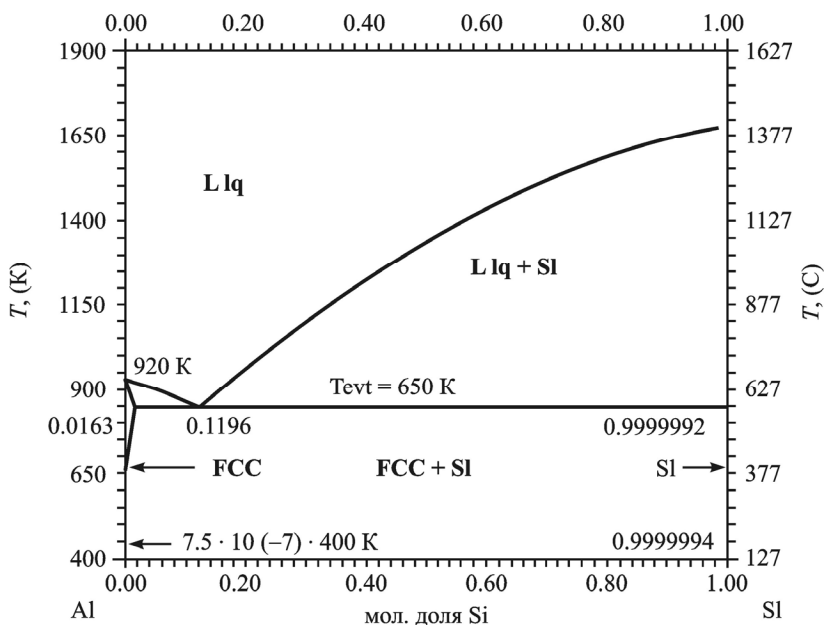


Рис. 15.9. Оптимизированная фазовая диаграмма системы Al–Si, рассчитанная с применением У – алгоритма, включая жидкую фазу, растворы с ГЦК – решеткой на основе алюминия и растворы на основе кремния с кристаллической решеткой алмаза

На рис. 15.10 представлены кривая солидуса, имеющая ретроградный вид, а также кривая растворимости алюминия в кремнии, кристаллическая решетка которого изоморфна решетке алмаза. На

рис. 15.10 указаны значения растворимостей алюминия в кремнии как при температуре эвтектики (850 K), равной $x_{\text{Si}} = 0,9999992$ или $x_{\text{Al}} = 0,0000008$, т.е. $8 \cdot 10^{-5}$ ат.% Al, а также при температуре 400 K близкой комнатной температуре и равной $x_{\text{Si}} = 0,9999994$ или $x_{\text{Al}} = 0,0000006$, т.е. $6 \cdot 10^{-5}$ ат.% Al.

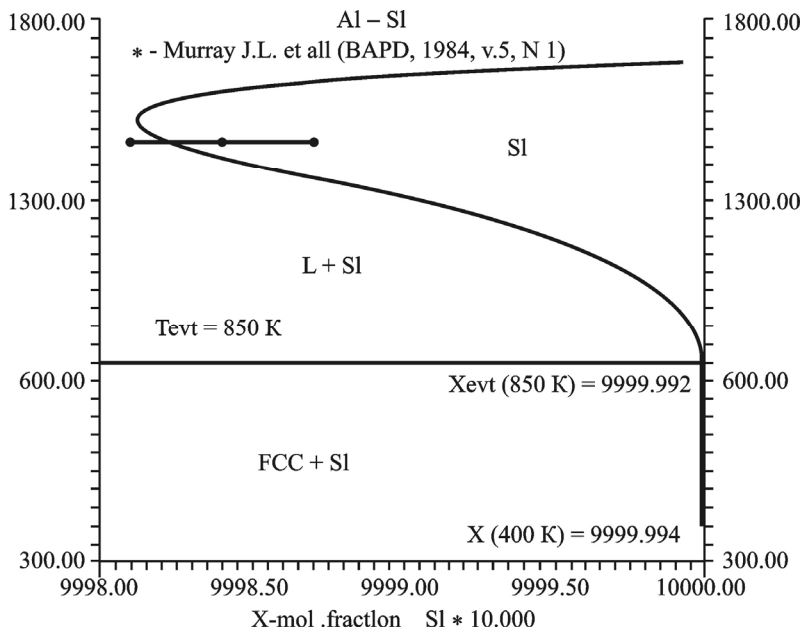


Рис. 15.10. Фрагмент фазовой диаграммы системы Al–Si, рассчитанной с применением У – алгоритма, включая растворы на основе кремния с кристаллической решеткой алмаза в области составов 99,98–100,00 ат.% Si

Из анализа результатов расчетов ретроградной кривой солидуса (рис. 15.10) следует:

1) отношение максимальных растворимостей кремния в алюминии и алюминия в кремнии при температуре эвтектики различается $x_{\text{Si}}(T_{\text{evt}}) / x_{\text{Al}}(T_{\text{evt}}) = 0,0163 / (1 - 0,999\,999\,9) \approx 1,63 \cdot 10^5$, примерно на 5 порядков (!);

2) наличие примеси алюминия в кремнии в количестве превышающем 10^{-4} ат.% Al приводит к изменению температуры плавления почти в 2 раза в сравнении с чистым кремнием

($T_{\text{свт}} / T_{\text{Si}}^{D \rightleftharpoons L} = 847,9/1687 = 0,502$). Полученные результаты свидетельствуют о том, насколько важно различие наличия примесей и их влияние на существенное изменение физических свойств материалов в зависимости от их чистоты! Поэтому с методической точки зрения важно учитывать различные критерии при расчетах фазовых диаграмм. С точки зрения точности расчетов важно учитывать различную погрешность расчетов для разных концов коноды в системах, которые образуются компонентами, имеющими разнорядковыми величинами растворимостей. В рассмотренной системе Al–Si различие погрешностей для рассчитываемых кривых сольву-сов равно отношению вторых производных от энергий Гиббса смешения по составу для ГЦК – фазы на основе Al и алмазной фазы на основе кремния, вычисленных в соответствующих точках для разных концов двухфазной {ГЦК+(D–Si)}-коноды. Эта величина равна примерно 10^5 (по порядку). Это обстоятельство указывает на важность автономных компьютерных программ, базирующихся на сходящемся алгоритме расчетов, который был рассмотрен в разделе 15.14.

15.16. Уравнения для одно/двухфазных типа $\alpha/\alpha + \beta$ фазовых границ $T - x$, $p - x$ диаграмм состояний в дифференциальных формах

Перепишем систему уравнений равновесия двух фаз, выделив явно, что составы равновесных фаз параметрически зависят от температуры и давления как внешних параметров,

$$\left. \begin{aligned} G_x^{\alpha'}[T, p, x^{\alpha}(T, p)] &= G_x^{\beta'}[T, p, x^{\beta}(T, p)]; \\ G^{\alpha}[T, p, x^{\alpha}(T, p)] - x^{\alpha}(T, p)G_x^{\alpha'}[T, p, x^{\alpha}(T, p)] &= \\ &= G^{\beta}[T, p, x^{\beta}(T, p)] - x^{\beta}(T, p)G_x^{\beta'}[T, p, x^{\beta}(T, p)]. \end{aligned} \right\} \quad (15.174)$$

Здесь $G^{\alpha}(x)$ и $G^{\beta}(x)$ – мольные энергии Гиббса α - и β -фаз, $x^{\alpha}(T, p)$ и $x^{\beta}(T, p)$ – концы $(\alpha + \beta)$ -фазной коноды, зависящие от температуры и давления, $G_x^{\alpha'} = \frac{\partial G^{\alpha}}{\partial x}$ и т.д. Продифференцируем

уравнения системы (15.174) при постоянном давлении вдоль фазовых границ $x^\alpha(T)$ и $x^\beta(T)$ $T-x$ диаграммы состояния по температуре, опуская, краткости ради, значения аргументов, при которых вычисляются соответствующие производные,

$$\left. \begin{aligned} (G^\alpha)''_{xT} + (G^\alpha)''_{xx}(x^\alpha)'_T &= (G^\beta)''_{xT} + (G^\beta)''_{xx}(x^\beta)'_T; \\ (G^\alpha)'_T - x^\alpha(G^\alpha)''_{xT} - x^\alpha(G^\alpha)''_{xx}(x^\alpha)'_T &= \\ &= (G^\beta)'_T - x^\beta(G^\beta)''_{xT} - x^\beta(G^\beta)''_{xx}(x^\beta)'_T. \end{aligned} \right\}$$

Перепишем полученную систему относительно неизвестных

$$\begin{aligned} (x^\alpha)'_T &= \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p, \quad (x^\beta)'_T = \left(\frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right)_p \\ \left. \begin{aligned} (G^\alpha)''_{xx}(x^\alpha)'_T - (G^\beta)''_{xx}(x^\beta)'_T &= (G^\beta)''_{xT} - (G^\alpha)''_{xT}, \\ x^\alpha(G^\alpha)''_{xx}(x^\alpha)'_T - x^\beta(G^\beta)''_{xx}(x^\beta)'_T &= \\ = \{(G^\alpha)'_T - x^\alpha(G^\alpha)''_{xT}\} - \{(G^\beta)'_T - x^\beta(G^\beta)''_{xT}\}. \end{aligned} \right\} \quad (15.175) \end{aligned}$$

Все производные берутся на соответствующих $\alpha/\alpha+\beta$ и $\beta/\alpha+\beta$ фазовых границах $T-x$ диаграммы состояния. Систему (15.175) можно разрешить относительно температурных наклонов $\alpha/\alpha+\beta$ и $\beta/\alpha+\beta$ фазовых границ $T-x$ диаграммы состояния при условии выполнения неравенства

$$(x^\alpha - x^\beta) \left\{ [(G^\alpha)''_{xx}]|_{x^\alpha} \right\} \left\{ [(G^\beta)''_{xx}]|_{x^\beta} \right\} \neq 0. \quad (15.176)$$

Допустим, что условие совместности (15.176) справедливо. Тогда решение линейной системы относительно неизвестных $(x^\alpha)'_T$, $(x^\beta)'_T$ дает уравнения для температурных наклонов $\alpha/\alpha+\beta$ и $\beta/\alpha+\beta$ фазовых границ $T-x$ диаграммы состояния при условии $p = \text{const}$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p &= \frac{(G^\beta)'_T|_{x^\beta} - (G^\alpha)'_T|_{x^\alpha} - (G^\alpha)''_{xT}|_{x^\alpha} (x^\beta - x^\alpha)}{(G^\alpha)''_{xx}|_{x^\alpha} (x^\beta - x^\alpha)}; \\ \left(\frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right)_p &= \frac{(G^\beta)'_T|_{x^\beta} - (G^\alpha)'_T|_{x^\alpha} - (G^\beta)''_{xT}|_{x^\beta} (x^\beta - x^\alpha)}{(G^\beta)''_{xx}|_{x^\beta} (x^\beta - x^\alpha)}. \end{aligned} \right\} \quad (15.177)$$

В уравнениях (15.177) записано явно, в каких точках вычисляются первые и вторые производные от молярных энергий Гиббса α - и β -фаз. Впервые уравнения (15.177) получил Ван-дер-Ваальс, поэтому их часто называют *дифференциальными уравнениями Ван-дер-Ваальса*. Возьмем вторую полную производную по температуре от системы (15.174) при условии $p = \text{const}$ и полученную систему, ради компактности, запишем в матричной форме

$$\begin{pmatrix} \left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right) & \left(\frac{-\partial^2 G^\beta}{\partial x^2} \right) \\ \left(x^\alpha \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right) & \left(-x^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x^2} \right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 x^\alpha}{\partial T^2} \\ \frac{\partial^2 x^\beta}{\partial T^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_1(x^\alpha, x^\beta, \frac{\partial x^\alpha}{\partial T}, \frac{\partial x^\beta}{\partial T}) \\ P_2(x^\alpha, x^\beta, \frac{\partial x^\alpha}{\partial T}, \frac{\partial x^\beta}{\partial T}) \end{pmatrix}. \quad (15.178)$$

Здесь в правой части матричной формы уравнений стоят полиномы

$$\begin{aligned} P_1(x^\alpha, x^\beta, \frac{\partial x^\alpha}{\partial T}, \frac{\partial x^\beta}{\partial T}) &= B_2 - A_2, \\ P_2(x^\alpha, x^\beta, \frac{\partial x^\alpha}{\partial T}, \frac{\partial x^\beta}{\partial T}) &= \left[\frac{-\partial^2 G^\beta}{\partial T^2} + \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x^2} \left(\frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right)^2 + B_2 x^\beta \right] - \\ &\quad - \left[\frac{-\partial^2 G^\alpha}{\partial T^2} + \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)^2 + A_2 x^\alpha \right], \end{aligned}$$

где

$$A_2 = \left(\frac{\partial^3 G^\alpha}{\partial x \partial T^2} \right) \Big|_{x^\alpha} + 2 \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right) \left(\frac{\partial^3 G^\alpha}{\partial x^2 \partial T} \right) \Big|_{x^\alpha} + \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right) \left(\frac{\partial^3 G^\alpha}{\partial x^3} \right) \Big|_{x^\alpha}, \quad (15.179)$$

$$B_2 = \left(\frac{\partial^3 G^\beta}{\partial x \partial T^2} \right) \Big|_{x^\beta} + 2 \left(\frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right) \left(\frac{\partial^3 G^\beta}{\partial x^2 \partial T} \right) \Big|_{x^\beta} + \left(\frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right) \left(\frac{\partial^3 G^\beta}{\partial x^3} \right) \Big|_{x^\beta}. \quad (15.180)$$

Очевидно, что условие разрешимости системы (15.178) также совпадает с неравенством (15.176). При его выполнении получаем уравнения для кривизн $\alpha/\alpha + \beta$ и $\beta/\alpha + \beta$ фазовых границ $T - x$ диаграммы состояния:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 x^\alpha}{\partial T^2} &= \frac{C_2 - A_2(x^\beta - x^\alpha)}{(G^\alpha)''_{xx}|_{x^\alpha} (x^\beta - x^\alpha)}; \\ \frac{\partial^2 x^\beta}{\partial T^2} &= \frac{C_2 - B_2(x^\beta - x^\alpha)}{(G^\beta)''_{xx}|_{x^\beta} (x^\beta - x^\alpha)},\end{aligned}\quad (15.181)$$

где

$$\begin{aligned}C_2 &= \left(\frac{\partial^2 G^\beta}{\partial T^2} \right)_{x^\beta} - \left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial T^2} \right)_{x^\alpha} - \\ &- \left\{ \left(\frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x^2} \right)_{x^\beta} \right\} \left(\frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right) + \left\{ \left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right)_{x^\alpha} \right\} \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right).\end{aligned}\quad (15.182)$$

Рассмотрим случаи, когда условие разрешимости (15.176) для систем (15.175) и (15.178) не выполняется. В этих случаях на фазовых границах $T - x$ диаграммы состояния возникают особенности. Поэтому такие точки будем называть *особыми точками*. Анализ, показывает, что к особым точкам относятся:

1) чистый компонент, как предельный случай разбавленных растворов;

2) *точка равных концентраций* (или *точка азеотропа*);

3) *критическая точка 1-го порядка*, когда $\alpha = \beta$ (например, критическая точка кривой распада изоморфных твердых растворов);

4) *критическая точка 2-го порядка*, когда $\alpha \neq \beta$ (например, в системе Fe – Cr в критической точке происходит фазовый переход порядок $\Leftrightarrow$ беспорядок σ -фаза $\Leftrightarrow$ α -фаза (или ОЦК твердый раствор);

5) *точка перегиба*, возникающая из-за близости метастабильной критической точки к стабильной одно/двухфазной фазовой границе $T - x$ ДС (например, в системе Cr – Ni точка перегиба на кривой растворимости никеля в хроме или на ОЦК/ОЦК+ГЦК фазовой границе $T - x$ ДС).

15.17. О непрерывности энтальпии, энтропии, объема и химических потенциалов компонентов на $\alpha/\alpha + \beta$ и $\beta/\alpha + \beta$ фазовых границах $T - x$ диаграммы состояния

В данном разделе рассматривается поведение всех первых производных (энтропии, объема и первой производной от потенциала Гиббса по составу) от равновесной мольной энергии Гиббса по его аргументам (температуры, давления и состава), а также всех термодинамических функций, которые от них зависят (энтальпии и химических потенциалов компонентов), на одно/двухфазных типа $\alpha/\alpha + \beta$ фазовых границах диаграмм состояния, построенных в координатах $T - x$ либо $p - x$. Подставляя первое уравнение системы (15.174) во второе уравнение этой же системы, получим

$$\begin{aligned} G^\alpha[T, p, x^\alpha(T, p)] - G^\beta[T, p, x^\beta(T, p)] = \\ = G^{\alpha'}_x[T, p, x^\alpha(T, p)]\{x^\alpha(T, p) - x^\beta(T, p)\}. \end{aligned} \quad (15.183)$$

Положим $p = \text{const}$, что эквивалентно тому, что мы рассматриваем изобарическое сечение $T - p - x$ диаграммы состояния, а именно, имеем дело с $T - x$ диаграммой состояния. В этом случае при условии, что длина коноды не равна нулю, из соотношения (15.183) получаем уравнение непрерывности на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе диаграммы состояния

$$\left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial x} \right|_{x^\alpha(T)} = \frac{G^\alpha[T, x^\alpha(T)] - G^\beta[T, x^\beta(T)]}{x^\alpha(T) - x^\beta(T)} \bigg|_{x^\alpha(T)} = \left. \frac{\partial G^{\alpha+\beta}}{\partial x} \right|_{x^\alpha(T)}. \quad (15.184)$$

Последнее равенство в соотношениях (15.184) следует из линейной зависимости мольной энергии Гиббса двухфазной ($\alpha + \beta$)-системы как функции состава при условии постоянства температуры и давления, как внешних параметров. Соотношение (15.184) доказывает непрерывность первой производной от равновесной энергии Гиббса по составу в любой точке $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границы $T - x$ диаграммы состояния.

Очевидно, что аналогичное соотношение непрерывности

$$\left. \frac{\partial G^\beta}{\partial x} \right|_{x^\beta(T)} = \frac{G^\alpha[T, x^\alpha(T)] - G^\beta[T, x^\beta(T)]}{x^\alpha(T) - x^\beta(T)} \bigg|_{x^\beta(T)} = \left. \frac{\partial G^{\alpha+\beta}}{\partial x} \right|_{x^\beta(T)} \quad (15.185)$$

справедливо и на $\beta/\alpha + \beta$ фазовой границе $T - x$ диаграммы состояния. Разумеется, что полученные соотношения непрерывности (15.184) и (15.185) справедливы как на $\alpha/\alpha + \beta$, так и на $\beta/\alpha + \beta$ фазовых границах $p - x$ диаграммы состояния.

Получим соотношение непрерывности энтропии на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе $T - x$ диаграммы состояния. Отправной точкой является зависимость мольной энергии Гиббса двухфазной системы. Учитывая, что мольная энергия Гиббса равновесной двухфазной системы зависит от температуры, состава сплава и составов равновесных фаз, которые в свою очередь являются функциями температуры, вычислим полную производную от равновесной энергии Гиббса двухфазной системы по температуре при условии постоянства давления.

$$\begin{aligned} -S^{\alpha+\beta} &= \left(\frac{dG^{\alpha+\beta}}{dT} \right)_{p,x} = \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) G^\alpha + \alpha \left(\frac{dG^\alpha}{dT} \right)_{p,x} + \left(\frac{d\beta}{dT} \right) G^\beta + \\ &+ \beta \left(\frac{dG^\beta}{dT} \right)_{p,x} = \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \{G^\alpha(x^\alpha) - G^\beta(x^\beta)\} + \alpha \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial T} \right)_{p,x} + \\ &+ \alpha \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial x} \right)_{x^\alpha} \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p + \beta \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial T} \right)_{p,x} + \beta \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial x} \right)_{x^\beta} \left(\frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right)_p. \end{aligned}$$

Здесь было использовано нормирующее соотношение для долей фаз $\alpha + \beta = 1$, из которого следует $d\alpha = -d\beta$, а также взяты полные производные по температуре от мольных энергий Гиббса для α - и β -фаз, находящиеся в равновесии друг с другом вдоль $\alpha/\alpha + \beta$, так и для $\beta/\alpha + \beta$ фазовых границ диаграммы состояния, которые параметрически зависят в общем случае от температуры и давления и которые являются функциями только температуры при условии постоянства давления. Учитывая определение доли α -фазы и дифференцируя уравнение для доли этой фазы по температуре получаем

$$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{p,x} = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_{p,x} = \frac{\alpha\left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T}\right)_p + \beta\left(\frac{\partial x^\beta}{\partial T}\right)_p}{x^\beta - x^\alpha}. \quad (15.186)$$

Продолжим наш вывод: подставляя соотношение (15.186), а также используя первое уравнение системы уравнений равновесия фаз (15.174), а также соотношения непрерывности (15.184) и (15.185), получаем

$$\begin{aligned} S^{\alpha+\beta}\{T, x, x^\alpha(T), x^\beta(T)\} &= \\ &= \alpha S^\alpha(T, x^\alpha(T)) + \beta S^\beta(T, x^\beta(T)) - \\ &- \frac{\{G^\alpha(x^\alpha) - G^\beta(x^\beta)\}}{x^\alpha - x^\beta} \left\{ \alpha\left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T}\right)_p + \beta\left(\frac{\partial x^\beta}{\partial T}\right)_p \right\} + \\ &+ \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{x^\alpha} \left\{ \alpha\left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T}\right)_p + \beta\left(\frac{\partial x^\beta}{\partial T}\right)_p \right\} = \\ &= \alpha S^\alpha\{T, x^\alpha(T)\} + \beta S^\beta\{T, x^\beta(T)\}. \end{aligned} \quad (15.187)$$

Когда при фиксированной температуре состав сплава совпадает с составом одной из равновесных фаз, например, когда $x = x^\alpha$, тогда $\alpha = 1$, $\beta = 0$, и, как следует из соотношения (15.187), мы получаем соотношение непрерывности энтропии на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе $T - x$ диаграммы состояния

$$S^{\alpha+\beta}\{T, x^\alpha(T)\} = S^\alpha\{T, x^\alpha(T)\}. \quad (15.188)$$

Аналогично, когда $x = x^\beta$, тогда $\alpha = 0$, $\beta = 1$, и, как следует из соотношения (15.187), мы получаем уравнение непрерывности энтропии на $\beta/\alpha + \beta$ фазовой границе $T - x$ диаграммы состояния

$$S^{\alpha+\beta}\{T, x^\beta(T)\} = S^\beta\{T, x^\beta(T)\}. \quad (15.189)$$

Таким образом, концентрационные зависимости энтропии со стороны однофазной и со стороны двухфазной области $T - x$ диаграммы состояния сшиваются непрерывно. Из непрерывности энергии Гиббса и энтропии на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе $T - x$ диаграммы состояния следует условие непрерывности энтальпии на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе $T - x$ диаграммы состояния

$$H^{\alpha+\beta}\{(T, x^\alpha(T))\} = G^{\alpha+\beta}\{(T, x^\alpha(T))\} + TS^{\alpha+\beta}\{(T, x^\alpha(T))\} = \\ = G^\alpha\{(T, x^\alpha(T))\} + TS^\alpha\{(T, x^\alpha(T))\} = H^\alpha\{(T, x^\alpha(T))\}. \quad (15.190)$$

Аналогично, выполняется условие непрерывности энтальпии на $\beta/\alpha + \beta$ фазовой границе $T - x$ диаграммы состояния

$$H^{\alpha+\beta}\{(T, x^\beta(T))\} = H^\beta\{(T, x^\beta(T))\}. \quad (15.191)$$

Таким образом, при пересечении фигуративной точкой одно/двухфазной типа $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границы $T - x$ диаграммы состояния, что соответствует нагреванию сплава и переходу его из однофазного состояния, например, переход его из α -фазовой области, в двухфазное состояние, например, в $(\alpha + \beta)$ – область, или наоборот переходу из двухфазного состояния в однофазное состояние не происходит ни поглощение (ни выделение) тепла! В общем случае выполняются условия непрерывности на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе $T - p - x$ диаграммы состояния, как для энтропии,

$$S^{\alpha+\beta}\{(T, p, x^\alpha(T, p))\} = S^\alpha\{(T, p, x^\alpha(T, p))\}, \quad (15.192)$$

так и для энтальпии

$$H^{\alpha+\beta}\{(T, p, x^\alpha(T, p))\} = H^\alpha\{(T, p, x^\alpha(T, p))\}. \quad (15.193)$$

Аналогичным образом, дифференцируя мольную энергию Гиббса двухфазной системы по давлению при условии постоянства температуры и состава сплава и проводя соответствующие выкладки, получаем выражение для мольного объема двухфазной системы

$$V^{\alpha+\beta}(T, p, x, x^\alpha, x^\beta) = \alpha(x, x^\alpha, x^\beta)V^\alpha(T, p, x^\alpha) + \\ + \beta(x, x^\alpha, x^\beta)V^\beta(T, p, x^\alpha), \quad (15.194)$$

для $x^\alpha \leq x \leq x^\beta$. Когда состав сплава совпадает с $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границей $T - p - x$ диаграммы состояния, тогда выполняется условие непрерывности объема на этой фазовой границе

$$V^{\alpha+\beta}\{T, p, x^\alpha(T, p)\} = V^\alpha\{T, p, x^\alpha(T, p)\}. \quad (15.195)$$

Аналогичное соотношение непрерывности выполняется и на $\beta/\alpha + \beta$ фазовой границе $T - p - x$ диаграммы состояния

$$V^{\alpha+\beta}\{T, p, x^\beta(T, p)\} = V^\beta\{T, p, x^\beta(T, p)\}. \quad (15.196)$$

Таким образом, при пересечении фигуративной точкой одно/двухфазной типа $\alpha/\alpha+\beta$ (или $\beta/\alpha+\beta$) фазовой границы $T-p-x$ диаграммы состояния, что соответствует нагреванию сплава и переходу его из однофазного состояния, например, переход его из α - (или β -) фазовой области, в двухфазное состояние, например, в $(\alpha+\beta)$ -область, или наоборот переходу из двухфазного состояния в однофазное состояние не происходит скачка объема.

Наконец, учитывая определения химических потенциалов компонентов

$$G_A = G - x \frac{\partial G}{\partial x}, \quad G_B = G + (1-x) \frac{\partial G}{\partial x},$$

непрерывность мольной энергии Гиббса и ее первой производной по составу (соотношение (15.184)) на одно/двухфазных границах диаграммы состояния, получаем условия непрерывности химических потенциалов компонентов A и B для системы $A-B$ на одно/двухфазной типа $\alpha/\alpha+\beta$ (или $\beta/\alpha+\beta$) фазовой границе $T-p-x$ диаграммы состояния

$$G_A^{\alpha+\beta} \{T, p, x^\alpha(T, p)\} = G_A^\alpha \{T, p, x^\alpha(T, p)\}, \quad (15.197)$$

$$G_B^{\alpha+\beta} \{T, p, x^\alpha(T, p)\} = G_B^\alpha \{T, p, x^\alpha(T, p)\}. \quad (15.198)$$

Таким образом, в настоящем разделе мы показали, что мольная энергия Гиббса, а также все первые производные от мольной энергии Гиббса по ее аргументам (энтропия, объем, первая производная от энергии Гиббса по составу), а также все функции, которые выражаются через них (энтальпия, химические потенциалы компонентов) непрерывны на одно/двухфазных типа $\alpha/\alpha+\beta$ или $\beta/\alpha+\beta$ фазовых границах $T-p-x$ диаграммы состояния.

15.17.1. О непрерывности функций смешения (энтальпии смешения, энтропии смешения, объема смешения) на $\alpha/\alpha+\beta$ и $\beta/\alpha+\beta$ фазовых границах $T-x$ диаграммы состояния

Покажем, что на одно/двухфазных типа $\alpha/\alpha+\beta$ или $\beta/\alpha+\beta$ фазовых границах $T-p-x$ диаграммы состояния непрерывны не только энтальпия, энтропия и объем, но и соответствующие функции смешения, т.е. изменения соответствующих функций, полу-

ченные при образования сплавов, например, энтальпия смешения, которая измеряется в калориметре, когда образуется сплав из соответствующих долей компонентов системы.

Пусть в системе $A-B$ при некоторой фиксированной температуре термодинамически устойчивы компонент A в α -фазе и компонент B в β -фазе. Тогда можно определить энтальпию, энтропию и объем смешения сплавов для α - и β -фаз относительно устойчивых α -фазы компонента A и β -фазы компонента B по соответствующим формулам

$$\Delta H^{\alpha\beta}(x) = H^{\alpha}(x) - \{(1-x)H_A^{\alpha} + xH_B^{\beta}\}, \quad (15.199)$$

$$\Delta H^{\beta\beta}(x) = H^{\beta}(x) - \{(1-x)H_A^{\alpha} + xH_B^{\beta}\}, \quad (15.200)$$

$$\Delta S^{\alpha\beta}(x) = S^{\alpha}(x) - \{(1-x)S_A^{\alpha} + xS_B^{\beta}\}, \quad (15.201)$$

$$\Delta S^{\beta\beta}(x) = S^{\beta}(x) - \{(1-x)S_A^{\alpha} + xS_B^{\beta}\}, \quad (15.202)$$

$$\Delta V^{\alpha\beta}(x) = V^{\alpha}(x) - \{(1-x)V_A^{\alpha} + xV_B^{\beta}\}, \quad (15.203)$$

$$\Delta V^{\beta\beta}(x) = V^{\beta}(x) - \{(1-x)V_A^{\alpha} + xV_B^{\beta}\}, \quad (15.204)$$

где H_A^{α} , S_A^{α} , V_A^{α} – энтальпия, энтропия и объем компонента A в α -фазе, H_A^{β} , S_A^{β} , V_A^{β} – энтальпия, энтропия и объем компонента B в β -фазе. Из линейности функций энергии Гиббса и энтропии двухфазной системы в зависимости от долей фаз следует

$$\begin{aligned} H^{\alpha+\beta}(x) &= G^{\alpha+\beta}(x) + TS^{\alpha+\beta}(x) = \alpha G^{\alpha}(x^{\alpha}) + \beta G^{\beta}(x^{\beta}) + \\ &+ T\{\alpha S^{\alpha}(x^{\alpha}) + \beta S^{\beta}(x^{\beta})\} = \alpha\{G^{\alpha}(x^{\alpha}) + TS^{\alpha}(x^{\alpha})\} + \\ &+ \beta\{G^{\beta}(x^{\beta}) + TS^{\beta}(x^{\beta})\} = \alpha H^{\alpha}(x^{\alpha}) + \beta H^{\beta}(x^{\beta}). \end{aligned} \quad (15.205)$$

Выразим $H^{\alpha}(x)$ и $H^{\beta}(x)$ из соотношений (15.199) и (15.200) и подставим их в правую часть уравнения (15.205), после учета нормирующего соотношения для долей фаз $\alpha + \beta = 1$, получим

$$H^{\alpha+\beta}(x) = \alpha \overset{\alpha\beta}{\Delta} H^{\alpha}(x^{\alpha}) + \beta \overset{\alpha\beta}{\Delta} H^{\beta}(x^{\beta}) + H_A^{\alpha} + (\alpha x^{\alpha} + \beta x^{\beta})(H_B^{\beta} - H_A^{\alpha}). \quad (15.206)$$

Когда состав сплава совпадает с составом $\alpha/\alpha + \beta$ -фазовой границы, т.е. когда $x = x^{\alpha}$, тогда доля α -фазы равна 1, а доля β -фазы равна 0, поэтому из формулы (15.206) получаем

$$H^{\alpha+\beta}(x^{\alpha}) = \overset{\alpha\beta}{\Delta} H^{\alpha}(x^{\alpha}) + (1 - x^{\alpha})H_A^{\alpha} + x^{\alpha}H_B^{\beta}. \quad (15.207)$$

С другой стороны выразим энтальпию смешения двухфазных сплавов относительно энтальпии компонента A в α -фазе и компонента B в β -фазе

$$\overset{\alpha\beta}{\Delta} H^{\alpha+\beta}(x) = H^{\alpha+\beta}(x) - \{(1 - x)H_A^{\alpha} + xH_B^{\beta}\}, \quad (15.208)$$

сравните с аналогичными определениями энтальпий смешения для α - и β -фаз (соотношения (15.199) и (15.200). При условии, что $x = x^{\alpha}$, из (15.208) находим

$$H^{\alpha+\beta}(x^{\alpha}) = \overset{\alpha\beta}{\Delta} H^{\alpha+\beta}(x^{\alpha}) + \{(1 - x^{\alpha})H_A^{\alpha} + x^{\alpha}H_B^{\beta}\}. \quad (15.209)$$

Из условия непрерывности энтальпии на $\alpha/\alpha + \beta$ -фазовой границе следует равенство левых частей соотношений (15.207) и (15.209), откуда следует условие непрерывности энтальпии смешения, определенной относительно энтальпии компонента A в α -фазе и компонента B в β -фазе, на $\alpha/\alpha + \beta$ -фазовой границе

$$\overset{\alpha\beta}{\Delta} H^{\alpha+\beta}(x^{\alpha}) = \overset{\alpha\beta}{\Delta} H^{\alpha}(x^{\alpha}). \quad (15.210)$$

Аналогичные соотношения непрерывности справедливы для энтропии смешения и объема смешения

$$\overset{\alpha\beta}{\Delta} S^{\alpha+\beta}(x^{\alpha}) = \overset{\alpha\beta}{\Delta} S^{\alpha}(x^{\alpha}), \quad \overset{\alpha\beta}{\Delta} V^{\alpha+\beta}(x^{\alpha}) = \overset{\alpha\beta}{\Delta} V^{\alpha}(x^{\alpha}), \quad (15.211)$$

определенных соответственно относительно энтропий и объемов компонента A в α -фазе и компонента B в β -фазе, на $\alpha/\alpha + \beta$ -фазовой границе $T - x$ диаграммы состояния. Очевидно, что на

$\beta/\alpha + \beta$ -фазовой границе $T - x$ диаграммы состояния также справедливы соотношения непрерывности для энтальпии смешения, энтропии смешения и объема смешения.

Таким образом, независимо от выбора стандартных состояний для компонентов, образующих химическую систему, условия непрерывности энтальпии, энтропии и объема справедливы на $\alpha/\alpha + \beta$ - и $\beta/\alpha + \beta$ -фазовых границах как $T - x$, так и $T - p - x$ диаграмм состояния.

15.18. Одно/двухфазные типа $\alpha/\alpha + \beta$ или $\beta/\alpha + \beta$ фазовые границы $T - p - x$ диаграмм состояний двухкомпонентных систем как поверхности скачков всех вторых производных от равновесной мольной энергии Гиббса системы

В настоящем разделе выводятся соотношения для скачков парциальных энтропий, энтальпий и объемов компонентов, концентрационных наклонов энтропии, энтальпии, объемов, скачков интегральной изобарической теплоемкости, изотермической сжимаемости, объемного коэффициента термического расширения, второй производной от мольной энергии Гиббса по составу, происходящих на одно/двухфазных границах типа $\alpha/\alpha + \beta$ или $\beta/\alpha + \beta$ фазовые границы $T - p - x$ диаграмм состояний закрытых двухкомпонентных систем. В целях систематизации рассмотрим поведение всех элементов матрицы гессиана от мольной энергии Гиббса по его аргументам

$$GesG(T, p, x) = \left\| \begin{array}{ccc} \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} & \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} & \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial x} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} & \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} & \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial x} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial T} & \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial p} & \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \end{array} \right\| = \left\| \begin{array}{ccc} -\frac{C_p}{T} \cdots \alpha_V V & \cdots & -\frac{\partial S}{\partial x} \\ \alpha_V V & \cdots & -\chi_T V \cdots \frac{\partial V}{\partial x} \\ -\frac{\partial S}{\partial x} \cdots & \frac{\partial V}{\partial x} & \cdots \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \end{array} \right\|. \quad (15.212)$$

При переходе от первой матрицы ко второй использованы определения изобарической теплоемкости (C_p), коэффициента объем-

ного термического расширения (α_V), изотермической сжимаемости (χ_T). Остальные определения для энтропии и объема были введены ранее. Кроме того, в (15.212) были использованы свойства коммутируемости для смешанных производных

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}, \quad \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial x} = \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial T}, \quad \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial x} = \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial p}. \quad (15.213)$$

15.18.1. Уравнения для скачков концентрационного наклона энтропии и парциальных энтропий компонентов

Уравнение для скачка концентрационного наклона энтропии на одно/ двухфазной типа $\alpha/\alpha+\beta$ фазовой границе $T-x$ диаграммы состояния можно получить двумя способами. Первым способом – из уравнения для температурного наклона $\alpha/\alpha+\beta$ фазовой границы $T-x$ диаграммы состояния

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p &= \frac{\frac{(G^\beta)'_T|_{x^\beta} - (G^\alpha)'_T|_{x^\alpha}}{(x^\beta - x^\alpha)} - (G^\alpha)''_{xT}|_{x^\alpha}}{(G^\alpha)''_{xx}|_{x^\alpha}} = \\ &= \frac{\left(\frac{\partial S^\alpha}{\partial x} \right)_{x^\alpha} - \frac{S^\beta(x^\beta) - S^\alpha(x^\alpha)}{(x^\beta - x^\alpha)}}{(G^\alpha)''_{xx}|_{x^\alpha}} = \frac{\left(\frac{\partial S^\alpha}{\partial x} \right)_{x^\alpha} - \frac{\partial S^{\alpha+\beta}}{\partial x}|_{x^\alpha}}{(G^\alpha)''_{xx}|_{x^\alpha}}. \end{aligned}$$

Откуда

$$\left[\frac{\partial S}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \equiv \left(\frac{\partial S^{\alpha+\beta}}{\partial x} - \frac{\partial S^\alpha}{\partial x} \right)_{x^\alpha} = - \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right)_{x^\alpha}. \quad (15.214)$$

Вторым способом можно получить соотношение (15.214) путем дифференцирования по температуре при постоянном давлении уравнения непрерывности для концентрационного наклона производной от мольной энергии Гиббса на $\alpha/\alpha+\beta$ фазовой границе $T-x$ диаграммы состояния – соотношение (16.2) вдоль этой границы, учитывая, что вторая производная по составу от мольной энергии Гиббса двухфазной системы равна нулю, в силу линейной концентрационной зависимости $G^{\alpha+\beta}(x)$. Учитывая, что

$$\left. \frac{\partial G^\alpha}{\partial x} \right|_{x^\alpha(T)} = f\{T, x^\alpha(T)\}, \text{ т.е. является сложной функцией от тем-}$$

пературы (иными словами, зависит от температуры и состава α -фазы, который в свою очередь зависит от температуры), поэтому получаем

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2(G^{\alpha+\beta})}{\partial T \partial x} \right|_{x^\alpha} + \left\{ \left. \frac{\partial^2(G^{\alpha+\beta})}{\partial x^2} \right|_{x^\alpha} \right\} \left(\left. \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p \right. = \\ = \left. \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial T \partial x} \right|_{x^\alpha} + \left\{ \left. \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right|_{x^\alpha} \right\} \left(\left. \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p \right), \end{aligned}$$

$$\text{или} \quad \left. \frac{\partial^2(G^{\alpha+\beta})}{\partial T \partial x} \right|_{x^\alpha} = \left. \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial T \partial x} \right|_{x^\alpha} + \left\{ \left. \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right|_{x^\alpha} \right\} \left(\left. \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p \right). \quad (15.215)$$

Откуда, вводя те же обозначения, которые введены в виде тождества в соотношении (15.214), получаем

$$\left[\frac{\partial^2 G}{\partial x \partial T} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} + \left[\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \left(\left. \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p \right) = 0. \quad (15.216)$$

Из соотношения (15.216) непосредственно получаем уравнение для скачка концентрационного наклона энтропии на $\alpha/\alpha+\beta$ фазовой границе $T-x$ диаграммы состояния – соотношение (15.214). Поскольку величина скачка концентрационного наклона энтропии по составу на $\alpha/\alpha+\beta$ фазовой границе $T-x$ диаграммы состояния не инвариантна относительно замены компонентов в системе $A-B$ на систему $B-A$, а именно, она при замене $x \Rightarrow (1-x)$ меняет знак, поэтому она неизмерима непосредственно в термодинамических экспериментах. Действительно в термодинамических экспериментах измеряют либо парциальные (химические потенциалы, парциальные энтальпии), либо интегральные (энтальпии образования, теплоемкость) термодинамические величины. Парциальные мольные энергии Гиббса или химические потенциалы компонентов связаны с мольной энергией Гиббса следующим соотношением

$$\begin{aligned} G(x, T, p) &= x_A G_A(x, T, p) + x_B G_B(x, T, p) \equiv \\ &\equiv (1-x) G_A(x, T, p) + x G_B(x, T, p). \end{aligned} \quad (15.217)$$

Здесь учтено, что для закрытой системы $x_B = x$ и $x_A = 1 - x$. Откуда, дифференцируя это соотношение по мольной доле второго компонента, получаем

$$\frac{\partial G}{\partial x} = G_B(x, T, p) - G_A(x, T, p). \quad (15.218)$$

Разрешая систему уравнений (15.217)–(15.218) относительно парциальных мольных энергий Гиббса компонентов, устанавливаем взаимосвязь между парциальными энергиями Гиббса компонентов и интегральной энергией Гиббса в виде соотношений (15.219) и (15.220):

$$G_A(x, T, p) = G(x, T, p) - x \frac{\partial G}{\partial x}, \quad (15.219)$$

$$G_B(x, T, p) = G(x, T, p) + (1-x) \frac{\partial G}{\partial x}, \quad (15.220)$$

Аналогичным образом связаны между собой парциальные энтальпии и энтропии компонентов с соответствующими интегральными энтальпией и энтропией, например, для α -фазы

$$H_A^\alpha(x, T, p) = H^\alpha(x, T, p) - x \frac{\partial H^\alpha}{\partial x}, \quad (15.221)$$

$$H_B^\alpha(x, T, p) = H^\alpha(x, T, p) + (1-x) \frac{\partial H^\alpha}{\partial x}, \quad (15.222)$$

$$S_A^\alpha(x, T, p) = S^\alpha(x, T, p) - x \frac{\partial S^\alpha}{\partial x}, \quad (15.223)$$

$$S_B^\alpha(x, T, p) = S^\alpha(x, T, p) + (1-x) \frac{\partial S^\alpha}{\partial x}. \quad (15.224)$$

Аналогично, учитывая взаимосвязь химических потенциалов компонентов или парциальных мольных энергий Гиббса компонентов и мольной энергии Гиббса для двухфазной, например, $(\alpha + \beta)$ -области в виде соотношений (15.219) и (15.220), получаем из них для $(\alpha + \beta)$ -области соотношения между парциальными энтальпиями и энтропиями компонентов с интегральными энтальпиями и энтропиями соответственно

$$H_A^{\alpha+\beta}(x, T, p) = H^{\alpha+\beta}(x, T, p) - x \frac{\partial H^{\alpha+\beta}}{\partial x}, \quad (15.225)$$

$$H_B^{\alpha+\beta}(x, T, p) = H^{\alpha+\beta}(x, T, p) + (1-x) \frac{\partial H^{\alpha+\beta}}{\partial x}, \quad (15.226)$$

$$S_A^{\alpha+\beta}(x, T, p) = S^{\alpha+\beta}(x, T, p) - x \frac{\partial S^{\alpha+\beta}}{\partial x}, \quad (15.227)$$

$$S_B^{\alpha+\beta}(x, T, p) = S^{\alpha+\beta}(x, T, p) + (1-x) \frac{\partial S^{\alpha+\beta}}{\partial x}, \quad (15.228)$$

для $x \in (x^\alpha; x^\beta)$, где x – состав сплава, расположенного внутри двухфазной области. Вычтем из уравнения (15.227) уравнение (15.223) и, взяв эту разность в пределе на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе $T-x$ диаграммы состояния, учитывая условие непрерывности энтропии на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе $T-x$ диаграммы состояния, получаем значение скачка парциальной энтропии компонента A на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе $T-x$ ДС в виде

$$\begin{aligned} [S_A]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} &\equiv (S_A^{\alpha+\beta} - S_A^\alpha)_{x^\alpha} = \\ &-x^\alpha \left(\frac{\partial S^{\alpha+\beta}}{\partial x} - \frac{\partial S^\alpha}{\partial x} \right)_{x^\alpha} \equiv -x^\alpha \left[\frac{\partial S}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta}. \end{aligned} \quad (15.229)$$

Аналогичным путем получаем соотношение для скачка парциальной энтропии второго компонента B на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе $T-x$ ДС

$$[S_B]_x^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \equiv (S_B^{\alpha+\beta} - S_B^\alpha)_{x^\alpha} = (1-x^\alpha) \left[\frac{\partial S}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta}. \quad (15.230)$$

Отношение скачков парциальных энтропий компонентов A и B на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе $T-x$ ДС описывается соотношением (15.231)

$$\frac{[S_A]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta}}{[S_B]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta}} = -\frac{x^\beta}{1-x^\alpha}. \quad (15.231)$$

Подстановка соотношения (15.214) в уравнения (15.229) и (15.230) дает величины скачков парциальных энтропий первого и второго компонентов A и B на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе $T-x$ ДС

$$[S_A]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} = x^\alpha \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \bigg|_{x^\alpha}, \quad (15.232)$$

$$[S_B]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} = -(1 - x^\alpha) \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \bigg|_{x^\alpha}. \quad (15.233)$$

Отметим, что уравнения (15.232) и (15.233) для скачков парциальных энтропий компонентов при инверсии компонентов, т.е. замене $x \Rightarrow (1-x)$ остаются инвариантными. Скачок парциальной энтропии компонента A или компонента B на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе $T-x$ ДС можно получить непосредственно из эксперимента по температурной зависимости химического потенциала компонента A или мольной энергии Гиббса этого компонента $G_A(T)$ при пересечении *фигуративной точкой* этой фазовой границы ДС.

В силу условий термодинамической устойчивости имеем $\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \bigg|_{x^\alpha} > 0$, следовательно, выполняется условие совместности

для температурных наклонов фазовых границ $\left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p$ и $\left(\frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right)_p$.

Поэтому знак наклона $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границы $T-x$ ДС при температуре T_0 , при которой происходит пересечение фигуративной точкой этой фазовой границы ДС при нагреве или охлаждении сплава, как это следует из соотношения (15.232), совпадает по знаку со скачком парциальной энтропии 1-го компонента (компонента A) и противоположен по знаку со скачком парциальной энтропии 2-го компонента (компонента B), как это следует из соотношения (15.233).

Таким образом, соотношения (15.232) и (15.233) позволяют проводить непосредственную экспериментальную проверку, как составов, так и наклонов одно/двухфазных типа $\alpha/\alpha + \beta$ фазовых границ $T-x$ ДС. Иначе говоря, соотношения (15.232) и (15.233) позволяют устанавливать согласованность в качественном отношении между наклонами одно/двухфазных границ $T-x$ ДС и скачками температурных наклонов химических потенциалов компонентов на этих фазовых границах $T-x$ ДС в зависимости от температуры.

Наоборот, зная $T-x$ ДС, можно по ней и с использованием соотношений (15.232) и (15.233) судить о знаке скачков парциальных энтропий компонентов, а, следовательно, и энтальпий компонентов при пересечении фигуративной точкой одно/двухфазной типа $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границы $T-x$ ДС. Например, если из экспериментальной $T-x$ ДС известно, что наклон фазовой границы

$\left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T}\right)_p > 0$, то в соответствии с соотношением (15.232) имеем

$S_A^{\alpha+\beta}\big|_{x^\alpha(T_0)} > S_A^\alpha\big|_{x^\alpha(T_0)}$ в точке $\{x^\alpha(T_0), T_0\}$ и, следовательно, в

однофазной области температурный наклон химического потенциала компонента A изменяется более круто, чем в однофазной области в окрестности точки $\{x^\alpha(T_0), T_0\}$, поскольку

$\left(\frac{\partial G_A^{\alpha+\beta}}{\partial T}\bigg|_{x^\alpha(T_0)}\right) < \left(\frac{\partial G_A^\alpha}{\partial T}\bigg|_{x^\alpha(T_0)}\right)$, тогда как для химического потен-

циала компонента B наоборот. В случае отрицательного наклона одно/двухфазной типа $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границы $T-x$ ДС ситуация прямо противоположна описанной выше.

15.18.2. Уравнение для скачка изобарической теплоемкости

Соотношение для скачка изобарической теплоемкости на одно/двухфазной типа $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе $T-x$ ДС легко получить дифференцируя условие непрерывности энтропии на од-

но/двухфазной типа $\alpha/\alpha+\beta$ фазовой границе $T-x$ ДС по температуре при постоянном давлении и используя соотношение (15.214)

$$\begin{aligned} [C_p]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} &= -T^{\alpha/\alpha+\beta} \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p \left[\frac{\partial S}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} = \\ &= T^{\alpha/\alpha+\beta} \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p^2 \left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right)_{x^\alpha} \geq 0. \end{aligned} \quad (15.234)$$

где
$$[C_p]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \equiv (C_p^{\alpha+\beta} - C_p^\alpha)_{x^\alpha}. \quad (15.235)$$

Знак неравенства в соотношении (15.234) следует как в силу условия термодинамической стабильности

$$\left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right)_{x^\alpha} > 0, \quad (15.236)$$

так и ввиду положительности квадратичной зависимости от температурного наклона $\alpha/\alpha+\beta$ фазовой границы $T-x$ ДС. Поэтому теплоемкость в окрестности $\alpha/\alpha+\beta$ фазовой границы $T-x$ ДС со стороны двухфазной области больше или равна (в случае, когда наклон $\alpha/\alpha+\beta$ фазовой границы $T-x$ ДС равен нулю, а именно, когда $\left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p = 0$) теплоемкости со стороны однофазной области и не зависит от знака наклона $\alpha/\alpha+\beta$ фазовой границы $T-x$ ДС, т.е.

$$C_p^{\alpha+\beta} \{T, x^\alpha(T)\} \geq C_p^\alpha \{T, x^\alpha(T)\}. \quad (15.237)$$

Аналогичным образом из соотношения непрерывности энтропии на $\beta/\alpha+\beta$ фазовой границе $T-x$ ДС дифференцированием по температуре при постоянном давлении получаем

$$\begin{aligned} [C_p]_{x^\beta}^{\beta \rightarrow \alpha+\beta} &= -T^{\beta \rightarrow \alpha+\beta} \left(\frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right)_p \left[\frac{\partial S}{\partial x} \right]_{x^\beta}^{\beta \rightarrow \alpha+\beta} = \\ &= T^{\beta \rightarrow \alpha+\beta} \left(\frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right)_p^2 \left(\frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x^2} \right)_{x^\beta} \geq 0. \end{aligned} \quad (15.238)$$

Из общих соображений следует, что, когда встречаются выполняющиеся участки одно/ двухфазных фазовых границ $T-x$ ДС в средней части составов ДС, где функция $\left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right) \Big|_{x^\alpha}$ ограничена, т.е. там, где $\left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p^{-1} \rightarrow \infty$, величина скачка теплоемкости $[C_p]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \rightarrow \infty$. При приближении к чистым компонентам, т.е. когда $x^\alpha \rightarrow 0$ или $x^\alpha \rightarrow 1$, функция $\left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right) \Big|_{x^\alpha} \rightarrow \infty$. Поскольку температурный наклон $\alpha/\alpha+\beta$ фазовой границы $T-x$ ДС является ограниченной величиной, поэтому величина скачка теплоемкости $[C_p]_{x^\alpha(T) \rightarrow 0}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \rightarrow \infty$.

На рис. 15.11 в качестве примера приведены экспериментальные данные по температурным зависимостям теплоемкости сплавов различных составов системы Bi-Sn, опубликованные в [14]. Результаты экспериментов иллюстрируют тот факт, что значение теплоемкости сплавов, находящихся в двухфазном состоянии (Ж+Bi) и (Ж+Sn) превышают значения теплоемкости сплавов, находящихся в однофазном состоянии (расплав или раствор на основе олова) в окрестности одно/двухфазной границы (или ликвидуса, или солидуса или сольвуса). На рис. 15.11 видны скачки изобарической теплоемкости на кривых ликвидуса, солидуса и сольвуса; последнее можно видеть на зависимостях $C_p(T)$ для сплавов составов $\text{Bi}_{0,02}\text{Sn}_{0,98}$, $\text{Bi}_{0,03}\text{Sn}_{0,97}$ и $\text{Bi}_{0,06}\text{Sn}_{0,94}$ в области температур 120–140 °С.

Таким образом, экспериментальные данные по температурным зависимостям теплоемкости сплавов системы Bi-Sn (рис. 15.11) иллюстрируют теоретические результаты, а именно, что теплоемкость в гетерогенной области превышает значения теплоемкости сплавов, находящихся в гомогенной (однофазной) области, как в окрестности ликвидуса, так и солидуса.

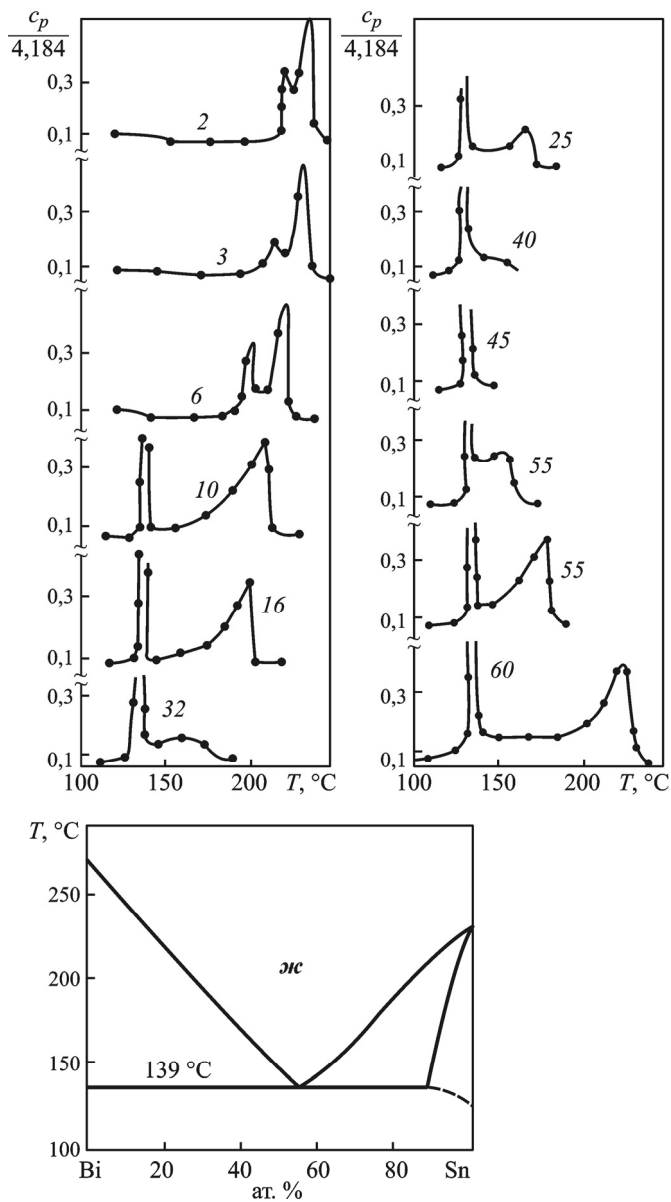


Рис. 15.11. Экспериментальные данные по температурным зависимостям изобарической теплоемкости сплавов системы Bi-Sn (цифры у кривых соответствуют содержанию Bi, ат.%)

15.18.3. Уравнения для скачков концентрационного наклона объема и парциальных объемов компонентов

Получим уравнение для скачка концентрационного наклона объема на одно/двухфазной типа $\alpha/\alpha+\beta$ фазовой границе $p-x$ диаграммы состояния или изотермического сечения $T-p-x$ фазовой диаграммы. Дифференцируя по p при условии постоянной температуры уравнение непрерывности концентрационной производной от равновесной мольной энергии Гиббса на одно/двухфазной типа $\alpha/\alpha+\beta$ фазовой границе $p-x$ диаграммы состояния получим

$$\left. \frac{\partial^2 G^{\alpha+\beta}}{\partial x \partial p} \right|_{x^\alpha} = \left. \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x \partial p} \right|_{x^\alpha} + \left\{ \left. \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right|_{x^\alpha} \right\} \left\{ \frac{\partial x^\alpha}{\partial p} \right\}_T \quad (15.239)$$

и, учитывая определение объема, из (15.239) получаем соотношение для скачка концентрированного наклона объема

$$\left[\frac{\partial V}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \equiv \left(\frac{\partial V^{\alpha+\beta}}{\partial x} - \frac{\partial V^\alpha}{\partial x} \right)_{x^\alpha} = \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial p} \right)_T \left\{ \left. \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right|_{x^\alpha} \right\}. \quad (15.240)$$

Принимая во внимание определения парциальных объемов компонентов для однофазных и двухфазных областей (аналогичных соотношениям для определения парциальных энтропий компонентов (15.223)–(15.224) для однофазных и двухфазных областей (15.223)–(15.224) и (15.227)–(15.228) соответственно), из соотношения (15.240) получаем выражения для скачков парциальных объемов компонентов, происходящих на одно/двухфазной типа $\alpha/\alpha+\beta$ фазовой границе $T-p-x$ диаграммы состояния

$$\begin{aligned} [V_A]^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} &= -x^\alpha \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial p} \right)_T \left\{ \left. \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right|_{x^\alpha} \right\}, \\ [V_B]^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} &= (1-x^\alpha) \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial p} \right)_T \left\{ \left. \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right|_{x^\alpha} \right\}. \end{aligned} \quad (15.241)$$

В отличие от скачков парциальных энтропий компонентов, описываемых соотношениями (15.232) и (15.233), знак скачка парци-

ального объема 1-го компонента (компонента A) противоположен знаку наклона $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границы диаграммы состояния, тогда как знак скачка парциального объема 2-го компонента (компонента B) совпадает по знаку с наклоном $\left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial p}\right)_T$ фазовой границы диаграммы состояния.

15.18.4. Уравнение для скачка изотермической сжимаемости

Получим уравнение для скачка изотермической сжимаемости χ_T на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе диаграммы состояния путем дифференцирования уравнения непрерывности объема (15.195) по давлению вдоль $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границы диаграммы состояния при постоянной температуре, учитывая, что состав $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границы $p-x$ меняется в зависимости от давления. Для однокомпонентных систем изотермическая сжимаемость описывается формулой $\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, тогда как зависимость объема вдоль $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границы $p-x$ фазовой диаграммы является сложной функцией давления, т.е. как $V^\alpha\{p, x^\alpha(p)\}$, так и $V^{\alpha+\beta}\{p, x^\alpha(p)\}$. Поэтому изотермическая сжимаемость для однофазных и двухфазных сплавов в окрестности $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границы $p-x$ должна описываться в виде полных производных от объема по давлению,

$$\chi_T^\alpha(x^\alpha - \varepsilon) = -\left\{ \frac{1}{V^\alpha(x^\alpha - \varepsilon)} \left(\frac{dV^\alpha\{p, x^\alpha(p)\}}{dp} \right) \right\}_T, \quad (15.242)$$

$$\chi_T^{\alpha+\beta}(x^\alpha + \varepsilon) = -\left\{ \frac{1}{V^{\alpha+\beta}(x^\alpha + \varepsilon)} \left(\frac{dV^{\alpha+\beta}\{p, x^\alpha(p)\}}{dp} \right) \right\}_{T, \varepsilon \rightarrow 0}. \quad (15.242a)$$

Учитывая, что состав $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границы диаграммы состояния при постоянной температуре параметрически зависит от давления, в результате вычислений получаем

$$\begin{aligned}
[\chi_T]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} &\equiv (\chi_T^{\alpha + \beta} - \chi_T^\alpha)_{x^\alpha} = \frac{1}{V^\alpha(x^\alpha)} \left\{ \left(\frac{\partial V^\alpha}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial V^{\alpha + \beta}}{\partial p} \right)_T \right\} = \\
&= \frac{1}{V^\alpha(x^\alpha)} \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial p} \right)_T \left\{ \left(\frac{\partial V^\alpha}{\partial x} \right)_T - \left(\frac{\partial V^{\alpha + \beta}}{\partial x} \right)_T \right\}_{x^\alpha} = \\
&= \frac{1}{V^\alpha(x^\alpha)} \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial p} \right)_T^2 \left\{ \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \Big|_{x^\alpha} \right\} \geq 0.
\end{aligned} \tag{15.243}$$

Из полученного соотношения (15.243) следует, что изотермическая сжимаемость двухфазных сплавов в окрестности $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границы ДС при постоянной температуре больше или равна (в случае $\left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial p} \right)_T = 0$) изотермической сжимаемости однофазных сплавов в окрестности $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границы ДС

$$K_T^{\alpha + \beta}(x^\alpha) \geq K_T^\alpha(x^\alpha). \tag{15.244}$$

Иными словами, объемный изотермический модуль (поскольку $K_T = \chi_T^{-1}$) двухфазных сплавов всегда меньше или равен изотермическому объемному модулю однофазных сплавов, находящихся в окрестности $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границы ДС,

$$K_T^{\alpha + \beta}(x^\alpha) \leq K_T^\alpha(x^\alpha). \tag{15.245}$$

С практической точки зрения, следует отметить следующее. Поскольку гетерогенные сплавы являются более мягкими в окрестности $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границы ДС, чем однофазные сплавы, поэтому механическую обработку сплавов целесообразно проводить, когда они находятся в двухфазном состоянии, поскольку при квазистатическом нагружении, когда сплавы успевают придти в равновесное или квазиравновесное состояние, требуется затратить меньше механических усилий в сравнении с механической обработкой сплавов, находящихся в однофазном состоянии. Однако времени на осуществление механической обработки требуется затратить больше для двухфазных сплавов в сравнении с однофазными сплавами для приведения первых в равновесное или в квазиравновесное состояние.

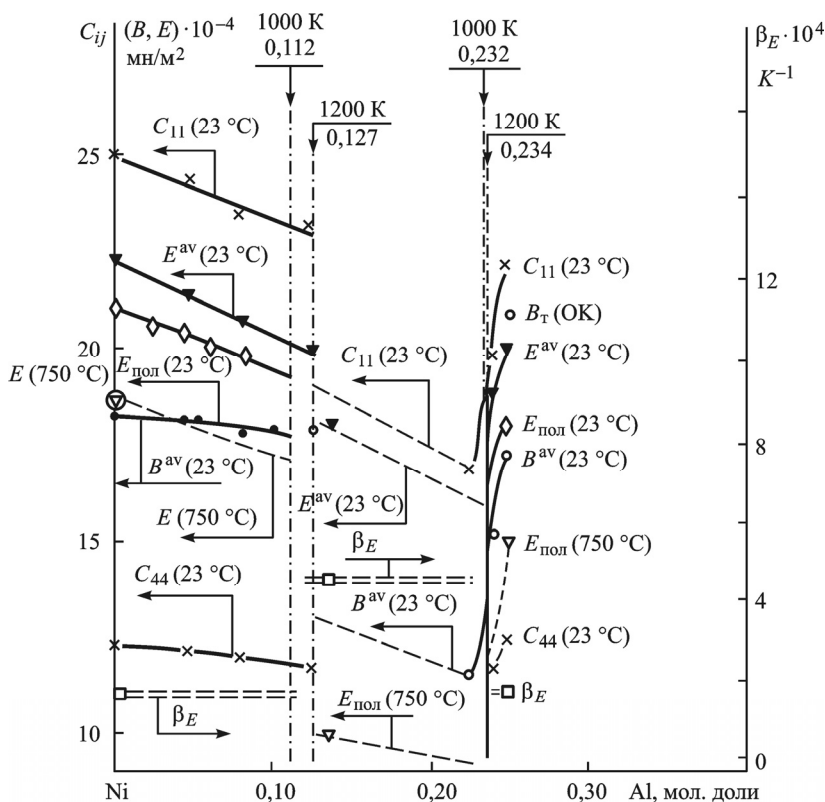


Рис. 15.12. Концентрационные зависимости упругих модулей C_{11} и C_{44} , усредненных по ним модуля Юнга (E^{av}) и объемного модуля (B^{av}), измеренных на монокристаллах при 23 °С, модуля Юнга, полученного на поликристаллических сплавах при 23 °С E_{poly} и при 750 °С, а также температурного коэффициента модуля Юнга $\beta_E = -\partial \ln E / \partial T$ для сплавов системы Ni-Al, находящихся как в однофазных областях (ГЦК-растворы (γ -фаза) и Ni_3Al (γ' -фаза), так и в двухфазной области ($\gamma + \gamma'$)

В качестве примера на рис. 15.12 показаны концентрационные зависимости упругих постоянных C_{11} и C_{44} , измеренные на монокристаллах сплавов системы Ni-Al, как в ГЦК-фазе (или в γ -фазе), так и в γ' -фазе со структурой $L1_2$ при комнатной температуре. Из этих экспериментальных данных вычислены усредненные значения

модуля Юнга E^{av} и объемного модуля упругости $B_T^{av} = \chi_T^{-1}$ (!) при 23 °С. На рис. 15.12 приведены также данные по модулю Юнга, полученные на поликристаллических γ -фазных сплавах при 23 и 750 °С. Вертикальными линиями на рис. 15.12 изображены одно/двухфазные. $\gamma/\gamma + \gamma'$ и $\gamma'/\gamma + \gamma'$ фазовые границы диаграммы состояния системы Ni-Al при 1000 и 1250 °С. Из анализа приведенных экспериментальных данных по упругим свойствам сплавов видно, что сплавы в двухфазном состоянии обладают более низкими значениями упругих модулей, чем однофазные сплавы как при 23 °С, так и при 750 °С в окрестности вышеуказанных границ сольвуса $\gamma/\gamma + \gamma'$ и $\gamma'/\gamma + \gamma'$ системы Ni-Al в соответствии с полученными теоретическими результатами (15.245).

15.18.5. Уравнение для скачка объемного коэффициента термического расширения

Получим уравнение для скачка объемного коэффициента термического расширения сплавов на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе $T - x$ диаграммы состояния при постоянном давлении путем дифференцирования уравнения непрерывности объема (15.195) по температуре вдоль $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границы, учитывая, что состав $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границы $T - x$ ДС меняется в зависимости от температуры. Для однокомпонентных систем определение коэффициента термического расширения описывается формулой в виде частной производной от объема по температуре при фиксированном (постоянном) давлении, т.е. в виде формулы $\alpha_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$. В отличие

от однокомпонентных систем для двухкомпонентных систем зависимость объема вдоль $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границы $T - x$ ДС при постоянном давлении является сложной функцией температуры, т.е. как $V^\alpha \{T, x^\alpha(T)\}$, так и $V^{\alpha+\beta} \{T, x^\alpha(T)\}$. Поэтому определения для объемного коэффициента термического расширения как однофазных, так и двухфазных сплавов в окрестности $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границы $T - x$ ДС при постоянном давлении должны описываться в виде полных производных от объема по температуре, причем

сплавы должны находиться либо только в однофазном, либо в двухфазном состоянии

$$\alpha_V^\alpha(x^\alpha - \varepsilon) = - \left\{ \frac{1}{V^\alpha(x^\alpha - \varepsilon)} \left(\frac{dV^\alpha\{T, x^\alpha(T)\}}{dT} \right)_p \right\}_{\varepsilon \rightarrow 0}, \quad (15.246)$$

$$\alpha_V^{\alpha+\beta}(x^\alpha + \varepsilon) = - \left\{ \frac{1}{V^{\alpha+\beta}(x^\alpha + \varepsilon)} \left(\frac{dV^{\alpha+\beta}\{T, x^\alpha(T)\}}{dT} \right)_p \right\}_{\varepsilon \rightarrow 0}. \quad (15.246a)$$

Учитывая уравнение (15.240) для скачка концентрационного наклона объема на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе ДС, получаем соотношение для скачка объемного коэффициента термического расширения

$$\begin{aligned} V^\alpha(x^\alpha) [\alpha_V]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} &\equiv V^\alpha(x^\alpha) (\alpha_V^{\alpha+\beta}(x^\alpha) - \alpha_V^\alpha(x^\alpha)) = \\ &= - \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p \left[\frac{\partial V}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} = - \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial p} \right)_T \left\{ \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right\}_{x^\alpha}. \end{aligned} \quad (15.247)$$

Отметим важное обстоятельство, которое следует из первого соотношения уравнений (15.247) для скачка объемного коэффициента термического расширения, происходящего на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе $T - x$ ДС, выражающегося из произведения температурного наклона $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границы ДС и скачка концентрационного наклона мольного объема на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе ДС. А именно, если известны концентрационные зависимости объемов α - и β -фаз и $T - x$ ДС бинарной системы, то в силу непрерывности объемов как на $\alpha/\alpha + \beta$, так и на $\beta/\alpha + \beta$ фазовых границах ДС, можно вычислить концентрационную зависимость объема двухфазных сплавов $V^{\alpha+\beta}(x)$ при некоторой фиксированной температуре T_0 , а, следовательно, и концентрационный наклон объема двухфазных сплавов

$$\frac{\partial V^{\alpha+\beta}}{\partial x} = \frac{V^\beta(x^\beta(T_0)) - V^\alpha(x^\alpha(T_0))}{(x^\beta(T_0) - x^\alpha(T_0))},$$

который не зависит от состава двухфазных сплавов. Затем можно вычислить скачок концентрационного объема на любой од-

но/двухфазной границе при той же температуре T_0 , например, на $\alpha/\alpha+\beta$ фазовой границе $T-x$ ДС. Наконец, из экспериментальных данных для $T-x$ ДС можно найти температурный наклон $\alpha/\alpha+\beta$ фазовой границы $T-x$ ДС при фиксированной температуре T_0 . В результате не производя измерений, можно из полученных расчетных данных вычислить скачок объемного коэффициента термического расширения на $\alpha/\alpha+\beta$ фазовой границе $T-x$ ДС при фиксированной температуре T_0 .

На рис. 15.13 приведены результаты акустических измерений резонансных частот продольных колебаний в зависимости от температуры для сплавов различных составов системы титан – молибден, исследованной И.И.Новиковым с сотр. [15] при различных температурах, а именно, температурный коэффициент резонансных частот $\partial F/\partial T$. На рисунке видно, что при переходе фигуративных точек, соответствующих составам сплавов, через ОЦК/ОЦК+ГПУ фазовую границу ДС системы Ti-Mo происходят скачки $\partial F/\partial T$, т.е.

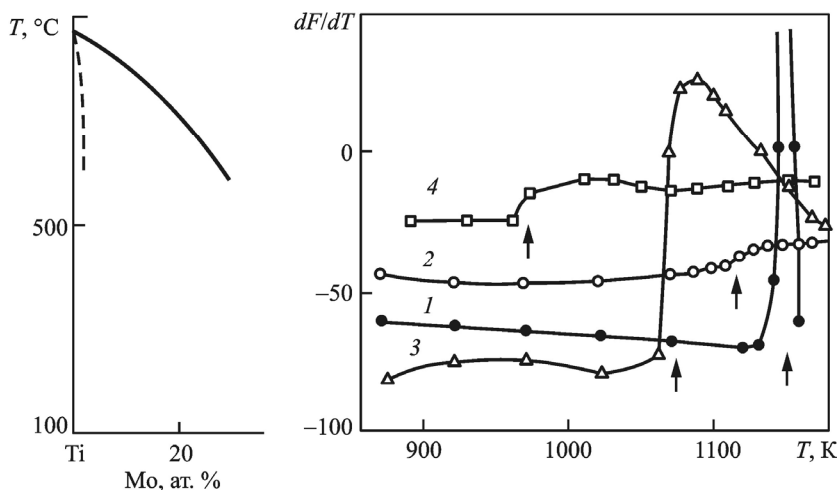


Рис. 15.13. Экспериментальные данные [15] по влиянию фазовых границ диаграммы состояния системы Ti-Mo (слева) на зависимость температурной производной продольных резонансных частот $\partial F/\partial T$ (F, Гц) от температуры (T , К) для титана (кривая 1) и его сплавов Ti+2,5 ат.% Мо (кривая 2), Ti+10 ат.% Мо (кривая 3) и Ti+20 ат.% Мо (кривая 4)

скачок температурного коэффициента модуля Юнга E , а с учетом связи $\partial E / \partial T$ с коэффициентом термического расширения ($E(T) = E(\theta_D)(1 - 2\alpha_v \gamma_G T)$, где θ_D – температура Дебая и $\gamma_G = -\partial(\ln \theta_D) / \partial(\ln V)$ – параметр Грюнрайзена), происходит скачок коэффициента объемного термического расширения на ОЦК/ОЦК + ГПУ фазовой границе ДС.

15.18.6. Уравнения для скачков парциальных энтальпий компонентов

Получим соотношения для скачков парциальных энтальпий компонентов на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе $T - x$ ДС. Эти соотношения следуют из условий непрерывности химических потенциалов компонентов или парциальных энергий Гиббса компонентов на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе $T - x$ ДС, а также из соотношений для скачков парциальных энтропий компонентов на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе $T - x$ ДС, в результате находим, что

$$[H_A]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} = T^{\alpha/\alpha + \beta} [S_A]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} = T^{\alpha/\alpha + \beta} x^\alpha \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \bigg|_{x^\alpha}, \quad (15.249)$$

$$[H_B]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} = T^{\alpha/\alpha + \beta} [S_B]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} = -T^{\alpha/\alpha + \beta} (1 - x^\alpha) \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \bigg|_{x^\alpha}. \quad (15.250)$$

Здесь $T^{\alpha/\alpha + \beta}$ – температура, соответствующая пересечению фигуративной точкой $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границы $T - x$ ДС, т.е. при таком значении температуры, когда состав сплава x совпадает со значением $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границы $T - x$ ДС

$$x = x^\alpha(T^{\alpha/\alpha + \beta}) \equiv x^{\alpha/\alpha + \beta}(T).$$

На рис. 15.14–15.15 в качестве иллюстрации приведены экспериментальные данные по зависимости значений ЭДС или изменений химического потенциала алюминия как функции температуры $\Delta G_{\text{Al}}^{\text{L+Si}}(T)$ для сплавов различных составов в системе алюминий – кремний парциальных энтальпии $\Delta H_{\text{Al}}^{\text{L+Si}}(T)$, энтропии $\Delta S_{\text{Al}}^{\text{L+Si}}(T)$ и теплоемкости $\Delta C_{p, \text{Al}}^{\text{L+Si}}(T)$ алюминия в этой двухфазной области.

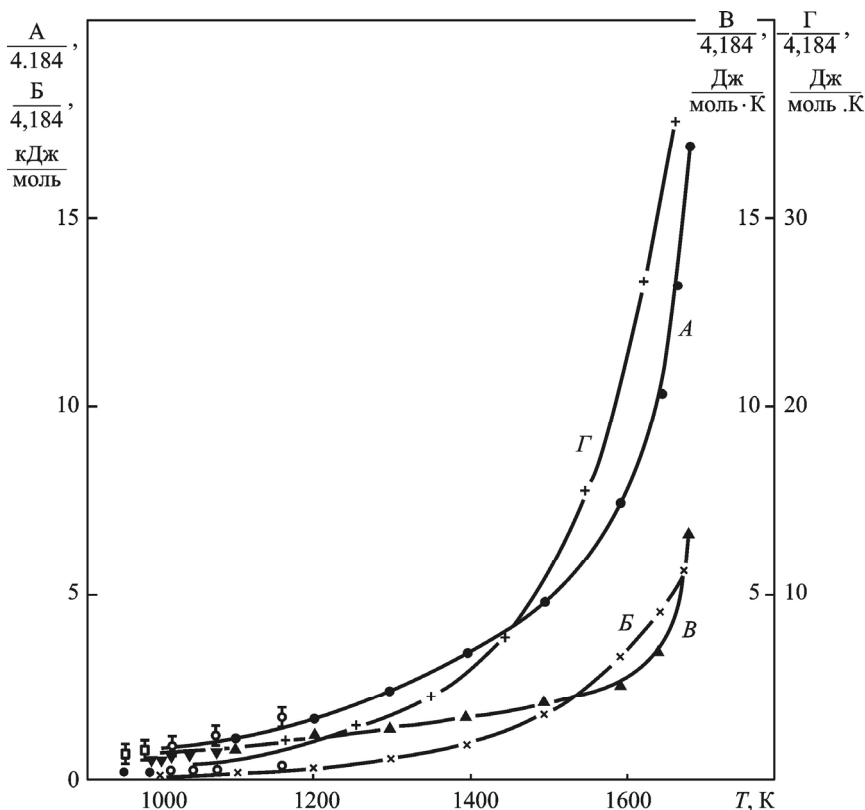


Рис. 15.14. Сопоставление расчетных (кривые) и экспериментальных данных (точки) температурных зависимостей химического потенциала алюминия $\Delta G_{\text{Al}}^{\text{L+Si}}(T)$ (левая шкала – ось А), парциальных энтальпии алюминия $\Delta H_{\text{Al}}^{\text{L+Si}}(T)$, энтропии $\Delta S_{\text{Al}}^{\text{L+Si}}(T)$ и теплоемкости $\Delta C_{p,\text{Al}}^{\text{L+Si}}(T)$ сплавов двухфазной области (L+Si) (по левой шкале ординат приведены результаты для кривых А и Б, по правой шкале – для кривых В и Г)

В качестве примера полученных в разд. 15.18 соотношений для скачков для различных физических свойств, происходящих на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе $T-p-x$ ДС бинарной системы, на рис. 15.16 приведены результаты расчетов влияния давления на кривую ОЦК/ОЦК+ГЦК сольвуса фазовой диаграммы системы Ni–Cr.

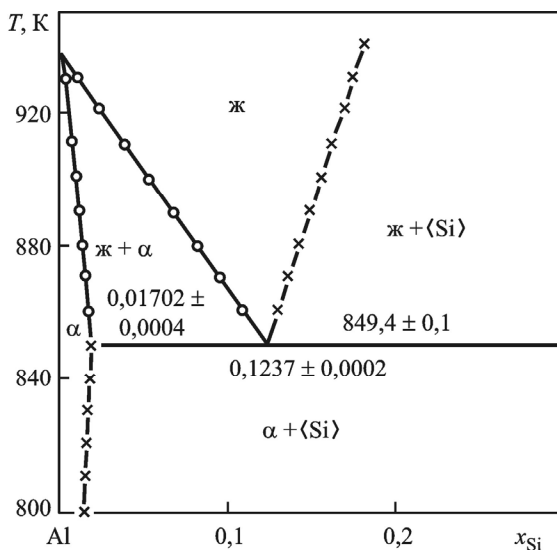


Рис. 15.15. Результаты термодинамических расчетов фрагмента диаграммы состояния системы Al-Si для сплавов богатых алюминием в сопоставлении с экспериментальными данными

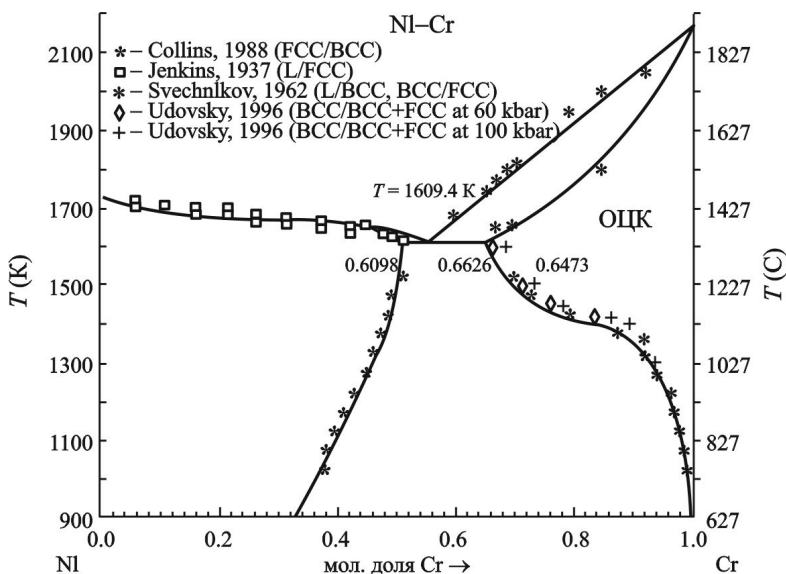


Рис. 15.16. Изменение ОЦК/(ОЦК+ГЦК) фазовой границы диаграммы состояния системы Ni-Cr под действием давления 50 и 100 кбар

Для реализации этой процедуры сначала были проведены согласованные оптимизационные расчеты фазовой диаграммы совместно с измеренными экспериментально термодинамическими свойствами сплавов этой системы, тем самым решена обратная термодинамическая задача. Затем были построены концентрационные зависимости параметров решеток как для ГЦК-фазы, так и для ОЦК-растворов. Далее были рассчитаны концентрационные зависимости мольных объемов как для ГЦК-, так и для ОЦК-фаз. Затем путем введения малого параметра, равного отношению давления к объемному модулю упругости ($\rho = p/K_T$), проведено разложение в ряд Тейлора в окрестности точки $\rho = 0$ и с использованием формулы (15.240) рассчитаны составы равновесной ОЦК-фазы при давлениях $p = 50$ и 100 кбар.

15.19. Обобщенные соотношения Эренфеста на $\alpha/\alpha+\beta$ фазовых границах $T - p - x$ диаграмм состояния бинарных систем

15.19.1. Непрерывность гессиана и его алгебраических дополнений от энергии Гиббса по его аргументам на $\alpha/\alpha+\beta$ фазовой границе $T - p - x$ диаграммы состояния

Запишем разность значений детерминантов *матрицы Гесса* для равновесной мольной Гиббса бинарной системы между двухфазными и однофазными состояниями сплава, расположенными по разные стороны $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границы $T - p - x$ ДС бинарной системы

$$\det\{Ges(G^{\alpha+\beta}(x^\alpha(T, p)) - Ges(G^\alpha(x^\alpha(T, p)))\} =$$

$$= \det \left\{ \begin{array}{ccc} -\frac{[C_p]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta}}{T} & V^\alpha(x^\alpha)[\alpha_V]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} & -\left[\frac{\partial S}{\partial x}\right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \\ V^\alpha(x^\alpha)[\alpha_V]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} & -V^\alpha(x^\alpha)[\chi_T]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} & \left[\frac{\partial V}{\partial x}\right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \\ -\left[\frac{\partial S}{\partial x}\right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} & \left[\frac{\partial V}{\partial x}\right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} & -\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2}\bigg|_{x^\alpha} \end{array} \right\}. \quad (15.251)$$

В соотношении (15.251) элементами матрицы являются величины, например, 1-й элемент

$$-\frac{[C_p]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}}{T} = -\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\{ \frac{C_p^{\alpha + \beta}(x^\alpha + \varepsilon) - C_p^\alpha(x^\alpha - \varepsilon)}{T} \right\}, \quad (15.252)$$

т.е. от соответствующей функции (например, изобарической теплоемкости), взятой в двухфазной области в окрестности одно/двухфазной границы ДС, вычитается аналогичная функция, вычисленная в окрестности той же границы, но со стороны однофазной области.

Учитывая полученные в разделе 15.18 соотношения для скачков теплоемкости $[C_p]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}$, объемного коэффициента термического расширения $[\alpha_V]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}$, изотермической сжимаемости $[\chi_T]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}$, концентрационных наклонов энтропии $\left[\frac{\partial S}{\partial x}\right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}$ и объема

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\partial V}{\partial x}\right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} \\ &= \frac{\left[\frac{\partial S}{\partial x}\right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}}{\left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T}\right)_p} = \frac{[S_A]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}}{\left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T}\right)_p x^\alpha} = -\frac{[S_B]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}}{\left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T}\right)_p (1 - x^\alpha)} = \\ &= \frac{[C_p]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}}{\left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T}\right)_p^2 T^{\alpha/\alpha + \beta}} = \frac{\left[\frac{\partial V}{\partial x}\right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}}{\left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial p}\right)_T} = -\frac{[V_A]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}}{\left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial p}\right)_T x^\alpha} = \\ &= \frac{[V_B]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}}{\left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial p}\right)_T (1 - x^\alpha)} = \frac{V^\alpha(x^\alpha)[\chi_T]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}}{\left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial p}\right)_T^2} = -\frac{V^\alpha(x^\alpha)[\alpha_V]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}}{\left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial p}\right)_T} = \\ &= -\frac{1}{x^\alpha} \left(\frac{\partial G_A^\alpha}{\partial x} \right) \Big|_{x^\alpha} = \frac{1}{(1 - x^\alpha)} \left(\frac{\partial G_B^\alpha}{\partial x} \right) \Big|_{x^\alpha} = \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \Big|_{x^\alpha} > 0. \end{aligned} \quad (15.253)$$

Подставим соотношения (15.253) вместо элементов матрицы (15.251), в результате вычислений получим

$$\begin{aligned} & \det \left[GesG(x^\alpha(T, p)) \right]^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} = \\ & = \left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^\alpha} \right)^3 \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p^2 \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial p} \right)_T^2 \det \begin{pmatrix} -1 \dots -1 \dots 1 \\ -1 \dots -1 \dots 1 \\ 1 \dots 1 \dots -1 \end{pmatrix} = 0. \end{aligned} \quad (15.254)$$

Таким образом, соотношение (15.254) доказывает непрерывность детерминанта матрицы Гесса от равновесного потенциала Гиббса двухфазных систем на одно/двухфазных границах $T - p - x$ ДС. Вычислим детерминанты главных *алгебраических дополнений матрицы Гесса*

$$\det \{ A_{11}^{\alpha + \beta} - A_{11}^\alpha \} = \det \left\| \begin{array}{cc} -V^\alpha \left[\chi_T^\alpha \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} & \left[\frac{\partial V}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} \\ \left[\frac{\partial V}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} & \left. \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right|_{x^\alpha} \end{array} \right\| = 0, \quad (15.255)$$

$$\det \{ A_{22}^{\alpha + \beta} - A_{22}^\alpha \} = \det \left\| \begin{array}{cc} -\frac{\left[C_p \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}}{T} & -\left[\frac{\partial S}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} \\ -\left[\frac{\partial S}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} & -\left. \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right|_{x^\alpha} \end{array} \right\| = 0, \quad (15.256)$$

$$\begin{aligned} & \det \{ A_{33}^{\alpha + \beta} - A_{33}^\alpha \} = \\ & = \det \left| \begin{array}{cc} -\frac{\left[C_p \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}}{T} & V^\alpha(x^\alpha) \left[{}^\alpha V \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} \\ V^\alpha(x^\alpha) \left[{}^\alpha V \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} & -V^\alpha(x^\alpha) \left[\chi_T \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} \end{array} \right| = 0. \end{aligned} \quad (15.257)$$

15.19.2. Обобщенные соотношения Эренфеста

Из уравнения (15.257) непосредственно получаем уравнение Эренфеста (15.258)

$$\left[C_p \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} \left[\chi_T \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} = T V^\alpha (x^\alpha) \left\{ \left[\alpha_V \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} \right\}^2, \quad (15.258)$$

которое связывает скачки изобарической теплоемкости, изотермической сжимаемости и объемного коэффициента термического расширения. Это соотношение было впервые получено Эренфестом [5], но при постулировании, что он рассматривал фазовые переходы 2-го рода. Тогда как здесь это соотношение следует из условия непрерывности детерминанта одного из алгебраических дополнений (15.257) матрицы Гесса от равновесной энергии Гиббса на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе $T-p-x$ ДС двухкомпонентной системы. Другие соотношения получаются из условий непрерывности детерминантов алгебраических дополнений (15.256) и (15.257)

$$V^\alpha \left[\chi_T^\alpha \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \bigg|_{x^\alpha} = \left\{ \left[\frac{\partial V}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} \right\}^2, \quad (15.259)$$

$$\left[\frac{\partial V}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \bigg|_{x^\alpha} = T \left\{ \left[\frac{\partial S}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} \right\}^2. \quad (15.260)$$

Соотношения (15.258)–(15.260) мы будем называть обобщенными соотношениями Эренфеста на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе $T-p-x$ ДС. Аналогичные соотношения могут быть получены из равенств нулю оставшихся трех детерминантов разностей алгебраических дополнений матриц Гесса между двухфазным и однофазным состояниями сплавов на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовых границах $T-p-x$ ДС двухкомпонентной системы.

$$\begin{aligned} \det \left\{ A_{12}^{\alpha + \beta} - A_{12}^\alpha \right\} &= 0, \\ \det \left\{ A_{23}^{\alpha + \beta} - A_{23}^\alpha \right\} &= 0, \\ \det \left\{ A_{31}^{\alpha + \beta} - A_{31}^\alpha \right\} &= 0. \end{aligned} \quad (15.261)$$

Отсюда следуют еще три обобщенных соотношения Эренфеста

$$\begin{aligned} V^\alpha(x^\alpha) \left[\alpha_V \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} \left\{ \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right|_{x^\alpha} \right\} = \\ = - \left[\frac{\partial S}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} \left[\frac{\partial V}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}, \end{aligned} \quad (15.262)$$

$$\left[C_p \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} \left[\frac{\partial V}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} = T V^\alpha(x^\alpha) \left[\alpha_V \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} \left[\frac{\partial S}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}, \quad (15.263)$$

$$\left[\alpha_V \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} \left[\frac{\partial V}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} = \left[\chi_T^\alpha \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta} \left[\frac{\partial S}{\partial x} \right]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha + \beta}. \quad (15.264)$$

Таким образом, мы доказали непрерывность детерминанта матрицы Гесса от равновесного потенциала Гиббса двухфазных систем и всех его алгебраических дополнений на одно/двухфазных границах $T-p-x$ ДС. Все обобщенные соотношения Эренфеста (15.258)–(15.260), (15.262)–(15.264) являются следствием условий непрерывности детерминантов матрицы Гесса и его алгебраических дополнений на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовых границах $T-p-x$ ДС двухкомпонентной системы.

Последнее утверждение демонстрирует эквивалентность обобщенных соотношений Эренфеста и уравнений непрерывности детерминанта матрицы Гесса от равновесного потенциала Гиббса двухфазных систем на одно/двухфазных границах $T-p-x$ ДС двухкомпонентной системы и ее алгебраических дополнений. Однако, изложенный метод, в отличие от вывода Эренфеста, непосредственно обобщается на случай n -компонентных систем ($n > 2$). При этом, учитывая то, что частные производные по составу от энтропии, объема для бинарной системы заменяются на градиенты по вектору – состава, а вторая производная от энергии Гиббса на квадратную матрицу, элементами которой являются все вторые производные от энергии Гиббса по независимым концентрациям компонентов n -компонентной закрытой системы. При этом независимые концентрации компонентов являются контравариантными составляющими ковариантного базиса, орты которого совпадают с

ребрами правильного $(n - 1)$ – мерного правильного симплекса составов для закрытой n -компонентной системы.

15.20. Интегральные изобарическая теплоемкость, изотермическая сжимаемость, коэффициент термического расширения двухфазных двухкомпонентных сплавов

Получим уравнение для теплоемкости двухфазных сплавов, расположенных, например, в $(\alpha + \beta)$ -области $T - x$ ДС. Для этого продифференцируем выражение для энтропии двухфазной $(\alpha + \beta)$ -области по температуре при условии постоянства давления

$$\begin{aligned} C_p^{\alpha+\beta}(x, T) &= T \left(\frac{dS^{\alpha+\beta}}{dT} \right)_p = \\ &= T \left\{ \frac{d\alpha}{dT} S^\alpha(x^\alpha(T)) + \alpha \left(\frac{\partial S^\alpha}{\partial T} \right) \Big|_{x^\alpha} + \alpha \left(\frac{\partial S^\alpha}{\partial x} \right) \Big|_{x^\alpha} \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right) \right\} + \\ &+ \frac{d\beta}{dT} S^\beta(x^\beta(T)) + \beta \left(\frac{\partial S^\beta}{\partial T} \right) \Big|_{x^\beta} + \beta \left(\frac{\partial S^\beta}{\partial x} \right) \Big|_{x^\beta} \left(\frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right) \Big\} = \\ &= T \left\{ \frac{\partial \alpha}{\partial T} \left[(S^\alpha(x^\alpha(T)) - S^\beta(x^\beta(T))) \right] \right\} + \\ &+ \alpha C_p^\alpha(x^\alpha) + \beta C_p^\beta(x^\beta) + T \left\{ \alpha \frac{\partial S^\alpha}{\partial x} \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} + \beta \frac{\partial S^\beta}{\partial x} \frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right\}. \end{aligned}$$

Здесь использованы определения теплоемкостей α - и β -фаз и нормирующее соотношение на доли фаз. Вычислим первую производную от доли α -фазы по температуре, исходя из определения доли α -фазы,

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} = \frac{1}{x^\beta - x^\alpha} \left(\alpha \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} + \beta \frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right) \quad (15.265)$$

и подставим соотношение (15.265) в вышестоящую формулу. Тогда

$$\begin{aligned}
C_p^{\alpha+\beta}(x, T) = T \left\{ - \frac{(S^\beta(x^\beta(T)) - S^\alpha(x^\alpha(T))) \left(\alpha \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} + \beta \frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right)}{(x^\beta(T) - x^\alpha(T))} \right\} + \\
+ \alpha C_p^\alpha(x^\alpha) + \beta C_p^\beta(x^\beta) + T \left\{ \alpha \frac{\partial S^\alpha}{\partial x} \frac{\partial x^\alpha}{\partial T} + \beta \frac{\partial S^\beta}{\partial x} \frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right\} = \quad (15.266) \\
= \alpha C_p^\alpha(x^\alpha) + \beta C_p^\beta(x^\beta) + T \left\{ \alpha \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)^2 \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \Big|_{x^\alpha} + \beta \left(\frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right)^2 \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x^2} \Big|_{x^\beta} \right\}.
\end{aligned}$$

Учитывая взаимосвязь скачков концентрационных наклонов от энтропии на $\alpha/\alpha + \beta$ и $\beta/\alpha + \beta$ фазовых границах с температурными наклонами $\alpha/\alpha + \beta$ и $\beta/\alpha + \beta$ фазовых границ $T - x$ ДС – соотношение (15.214) и его аналог для $\beta/\alpha + \beta$ фазовой границы из соотношения (15.266) находим искомое соотношение для теплоемкости двухфазных сплавов

Учитывая соотношения для скачков теплоемкости на $\alpha/\alpha + \beta$ и $\beta/\alpha + \beta$ фазовых границах диаграммы состояния, перепишем полученное соотношение следующим образом

$$\begin{aligned}
C_p^{\alpha+\beta}(x, T) = \alpha \left\{ C_p^\alpha(x^\alpha) + [C_p]_{x^\alpha}^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} \right\} + \\
+ \beta \left\{ C_p^\beta(x^\beta) + [C_p]_{x^\beta}^{\beta \rightarrow \alpha+\beta} \right\}, \quad (15.267)
\end{aligned}$$

где вторые слагаемые внутри фигурных скобок представляют собой величины скачков теплоемкости на $\alpha/\alpha + \beta$ и $\beta/\alpha + \beta$ фазовых границах ДС (см. соотношение (15.234) для $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границы ДС). Учитывая соотношение (15.235) и его аналог для $\beta/\alpha + \beta$ фазовой границы ДС, перепишем соотношение (15.267) в следующем виде

$$C_p^{\alpha+\beta}(x, T) = \alpha C_p^{\alpha+\beta}(x^\alpha) + \beta C_p^{\alpha+\beta}(x^\beta). \quad (15.268)$$

Полученное соотношение (15.268) указывает на то, что при условии постоянной температуры концентрационная зависимость теплоемкости двухфазных сплавов в пределах двухфазной области ДС является линейной функцией состава сплава, т.е. при условии, что состав сплава удовлетворяет неравенству $x^\alpha(T) < x < x^\beta(T)$.

Тогда как температурная зависимость теплоемкости сплава фиксированного состава, расположенного в двухфазной области, является сложной функцией, а именно, эта зависимость является суперпозицией 1) двух вкладов, равных сумме теплоемкости α -фазы, состав которой равен составу этой же фазы, находящейся в равновесии с β -фазой, а также величине скачка теплоемкости на $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границе ДС, 2) двух вкладов, равных сумме теплоемкости β -фазы, состав которой равен составу этой же фазы, находящейся в равновесии с α -фазой, а также величине скачка теплоемкости на $\beta/\alpha + \beta$ фазовой границе ДС.

Аналогичным образом, дифференцируя по p и по T уравнение для объема гетерогенной области, например, для $(\alpha + \beta)$ -области, получаем соответственно соотношение для изотермической сжимаемости

$$\begin{aligned} & \chi_T^{\alpha+\beta}(T, p, x) * (V^{\alpha+\beta}) = \\ & = \alpha \left(V^\alpha(x^\alpha) \chi_T^\alpha(x^\alpha) + \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)^2 \bigg|_{x^\alpha} \left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right) \bigg|_{x^\alpha} \right) + \\ & + \beta \left(V^\beta(x^\beta) \chi_T^\beta(x^\beta) + \left(\frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right)^2 \bigg|_{x^\beta} \left(\frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x^2} \right) \bigg|_{x^\beta} \right) \end{aligned} \quad (15.269)$$

и для объемного коэффициента термического расширения

$$\begin{aligned} & \alpha_V^{\alpha+\beta}(T, p, x) * V^{\alpha+\beta}(T, p, x) = \\ & = \alpha \left(V^\alpha(x^\alpha) \alpha_V^\alpha(x^\alpha) - \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial x^\alpha}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right) \bigg|_{x^\alpha} \right) + \\ & + \beta \left(V^\beta(x^\beta) \alpha_V^\beta(x^\beta) - \left(\frac{\partial x^\beta}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial x^\beta}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x^2} \right) \bigg|_{x^\beta} \right). \end{aligned} \quad (15.270)$$

В соотношениях (15.269) и (15.270) $V^{\alpha+\beta}(T, p, x)$ описывается, как объем двухфазных сплавов, зависящий линейно от состава при

условиях постоянства температуры и давления. В отличие от теплоемкости зависимости сжимаемости и объемного коэффициента термического расширения от состава для двухфазных сплавов при постоянных температуре и давлении являются дробно-линейными функциями, но отнюдь не линейными функциями состава!

15.21. Анализ трехфазных равновесий в двухкомпонентных системах.

Расчет энтальпии трехфазной реакции $T - p - x$ диаграммы состояния

Рассмотрим равновесие трех неизоморфных α -, β -, γ -фаз в двухкомпонентной системе между компонентами A и B при температуре T_0 и постоянном давлении p , составы которых суть x^α , x^β , x^γ , где x – мольная доля второго компонента B . В точках (x^α, T_0) , (x^β, T_0) , (x^γ, T_0) попарно пересекаются одно/двухфазные фазовые границы $T - x$ ДС

$$\left. \begin{aligned} x^{\alpha/\alpha+\beta}(T_0) &= x^{\alpha/\alpha+\gamma}(T_0) = x^\alpha \\ x^{\beta/\beta+\alpha}(T_0) &= x^{\beta/\beta+\gamma}(T_0) = x^\beta \\ x^{\gamma/\gamma+\alpha}(T_0) &= x^{\gamma/\gamma+\beta}(T_0) = x^\gamma \end{aligned} \right\}. \quad (15.271)$$

Будем рассматривать трехфазную реакцию типа $\gamma \leftrightarrow \alpha + \beta$. Тогда под энтальпией трехфазной реакции будем понимать разность между энтальпией сплава γ -фазы состава x^γ , получающейся в результате трехфазной реакции при температуре несколько превышающей температуру трехфазной реакции, т.е. при температуре $T_0 + \delta T$, и энтальпией сплава того же состава $\tilde{x} = x^\gamma$, находящегося в двухфазном $(\alpha + \beta)$ -состоянии при температуре, немного не достигающей температуры трехфазной реакции, т.е. при температуре $T_0 - \delta T$, при условии, что $\delta T \rightarrow 0$. Аналитически это запишется следующим образом

$$\begin{aligned} & \left[H(\tilde{x} = x^\gamma, T_0) \right]^{\alpha+\beta \rightarrow \gamma} = \\ & = \lim_{\delta T \rightarrow 0} \left\{ H^\gamma(x^\gamma, T_0 + \delta T) - H^{\alpha+\beta}(\tilde{x} = x^\gamma, T_0 - \delta T) \right\}. \end{aligned} \quad (15.272)$$

В случае, когда γ -фаза соответствует жидкой фазе (L), то $x^L = x_e^L$ -состав эвтектической точки. Тогда соотношение (15.272) описывает теплоту плавления эвтектического состава. Иными словами, это та теплота, которая поглощается сплавом эвтектического состава, когда он переходит из двухфазного ($\alpha + \beta$)-состояния в однофазное жидкое состояние при постоянной температуре T_0 или наоборот, это та теплота, которая выделяется при полном затвердевании жидкого сплава эвтектического состава при постоянной температуре T_0 и при условиях, обеспечивающих достижение фазового равновесия. Таким образом, с практической точки зрения такие сплавы можно рассматривать, как аккумуляторы тепловой энергии.

Из условий равновесия трех α -, β -, γ -фаз при постоянной температуре T_0 и давлении следует, что мольная энергия Гиббса γ -фазы состава x^γ , равна мольной энергии Гиббса двухфазной ($\alpha + \beta$)-смеси, того же состава. Аналитически это запишется следующим образом

$$G^\gamma(x^\gamma, T_0) = G^{\alpha+\beta}(\tilde{x} = x^\gamma, T_0). \quad (15.273)$$

Отсюда следует, что

$$\left[H(\tilde{x} = x^\gamma, T_0) \right]^{\alpha+\beta \rightarrow \gamma} = T_0 \left[S(\tilde{x} = x^\gamma, T_0) \right]^{\alpha+\beta \rightarrow \gamma}, \quad (15.274)$$

где

$$\begin{aligned} & \left[S(\tilde{x} = x^\gamma, T_0) \right]^{\alpha+\beta \rightarrow \gamma} = \\ & = \lim_{\delta T \rightarrow 0} \left\{ S^\gamma(x^\gamma, T_0 + \delta T) - S^{\alpha+\beta}(\tilde{x} = x^\gamma, T_0 - \delta T) \right\} \end{aligned} \quad (15.275)$$

– скачок энтропии при фазовой реакции $\gamma \Leftrightarrow \alpha + \beta$ (отметим, что при записи фазовых реакций принято с левой стороны реакции записывать ту фазу, которая термодинамически стабильна при температуре несколько превышающей температуру фазовой реакции, а справа стороны реакции – те фазы, которые термодинамически

стабильны при температуре несколько меньшей, чем температура фазовой реакции) или фазовом переходе 1-го рода, который претерпевает сплав состава x^γ при температуре этого фазового перехода T_0 .

Из соотношений (15.272)–(15.275) следует, что фазовый переход $\gamma \Leftrightarrow \alpha + \beta$ – суть фазовый переход 1-го рода.

Возвращаясь к соотношениям (15.274)–(15.275), видим, что расчет скачка энтропии $\gamma \Leftrightarrow \alpha + \beta$ фазового перехода по существу решает задачу о термодинамическом расчете теплоты этой трехфазной $\gamma \Leftrightarrow \alpha + \beta$ реакции. Для расчета $\left[S(\tilde{x} = x^\gamma, T_0) \right]^{\alpha+\beta \rightarrow \gamma}$ выразим энтропию $(\alpha + \beta)$ -фазного сплава состава $\tilde{x} = x^\gamma$ через энтропии α - и β -фаз, находящихся в равновесии с γ -фазой при температуре T_0 . Тогда соотношение (15.275) примет следующий вид

$$\begin{aligned} \left[S(\tilde{x} = x^\gamma, T_0) \right]^{\alpha+\beta \rightarrow \gamma} &= \lim_{\delta T \rightarrow 0} \left\{ S^\gamma(x^\gamma, T_0 + \delta T) - S^{\alpha+\beta}(\tilde{x} = x^\gamma, T_0 - \delta T) \right\} = \\ &= \lim_{\delta T \rightarrow 0} \left\{ S^\gamma(x^\gamma, T_0 + \delta T) - [\alpha(\tilde{x}, x^\alpha(T_0 - \delta T), x^\beta(T_0 - \delta T)) * S^\alpha(x^\alpha(T_0 - \delta T)) + \right. \\ &\quad \left. + \beta(\tilde{x}, x^\alpha(T_0 - \delta T), x^\beta(T_0 - \delta T)) * S^\beta(x^\beta(T_0 - \delta T))] \right\} = \lim_{\delta T \rightarrow 0} \left\{ S^\gamma(x^\gamma, T_0 + \delta T) - \right. \\ &\quad \left. - \left[\frac{x^\beta - \tilde{x}}{x^\beta - x^\alpha} S^\alpha(x^\alpha(T_0 - \delta T)) + \frac{\tilde{x} - x^\alpha}{x^\beta - x^\alpha} S^\beta(x^\beta(T_0 - \delta T)) \right] \right\}. \end{aligned}$$

После несложных преобразований полученное соотношение примет вид

$$\begin{aligned} &\left[S(\tilde{x} = x^\gamma, T_0) \right]^{\alpha+\beta \rightarrow \gamma} = \\ &= \lim_{\delta T \rightarrow 0} \left\{ (\tilde{x} - x^\alpha) \left[\frac{S^\gamma(x^\gamma, T_0 + \delta T) - S^\alpha(x^\alpha, T_0 - \delta T)}{x^\gamma - x^\alpha} - \right. \right. \quad (15.276) \\ &\quad \left. \left. - \frac{S^\beta(x^\beta, T_0 - \delta T) - S^\alpha(x^\alpha, T_0 - \delta T)}{x^\beta - x^\alpha} \right] \right\} \Big|_{\tilde{x} = x^\gamma} \end{aligned}$$

После перехода к пределу получаем

$$\begin{aligned} & \left[S(\tilde{x}=x^\gamma, T_0) \right]^{\alpha+\beta \rightarrow \gamma} = \\ & = \left\{ (\tilde{x}-x^\alpha) \left[\frac{S^\gamma(x^\gamma, T_0) - S^\alpha(x^\alpha, T_0)}{x^\gamma - x^\alpha} - \frac{S^\beta(x^\beta, T_0) - S^\alpha(x^\alpha, T_0)}{x^\beta - x^\alpha} \right] \right\} \bigg|_{\tilde{x}=x^\gamma}. \end{aligned} \quad (15.277)$$

Здесь в квадратных скобках стоит разность концентрационных наклонов энтропий для $(\alpha + \gamma)$ - и $(\alpha + \beta)$ - областей диаграммы состояния при температуре трехфазного равновесия T_0 , которые можно вычислить воспользовавшись дифференциальными уравнениями Ван-дер-Ваальса для наклонов $\alpha / \alpha + \beta$ и $\alpha / \alpha + \gamma$ фазовых границ $T - x$ ДС.

Разрешая указанные выше дифференциальные соотношения относительно $\frac{\partial S^\alpha}{\partial x} \bigg|_{x^\alpha}$ и приравнявая их друг другу при температуре T_0 в силу соотношений (15.271), получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial S^\alpha}{\partial x} \bigg|_{x^\alpha} &= \frac{S^\beta(x^\beta, T_0) - S^\alpha(x^\alpha, T_0)}{x^\beta - x^\alpha} + \left(\frac{\partial x^{\alpha/\alpha+\beta}}{\partial T} \right) \left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \bigg|_{x^\alpha} \right) = \\ &= \frac{S^\gamma(x^\gamma, T_0) - S^\alpha(x^\alpha, T_0)}{x^\gamma - x^\alpha} + \left(\frac{\partial x^{\alpha/\alpha+\gamma}}{\partial T} \right) \left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \bigg|_{x^\alpha} \right). \end{aligned} \quad (15.278)$$

Из соотношений (15.276) и (15.278) следует, что скачок энтропии для сплава состава $\tilde{x} = x^\gamma$ при фазовом переходе $\gamma \Leftrightarrow \alpha + \beta$ равен

$$\begin{aligned} & \left[S(\tilde{x}=x^\gamma, T_0) \right]^{\alpha+\beta \rightarrow \gamma} = (x^\gamma - x^\alpha) \times \\ & \times \left\{ \left[\left(\frac{\partial x^{\alpha/\alpha+\beta}}{\partial T} \right) - \left(\frac{\partial x^{\alpha/\alpha+\gamma}}{\partial T} \right) \right] \left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right) \right\} \bigg|_{x^\alpha} \equiv (x^\gamma - x^\alpha) a_P \left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right) \bigg|_{x^\alpha}. \end{aligned} \quad (15.279)$$

Таким образом, скачок энтропии для сплава состава $\tilde{x} = x^\gamma$ при фазовом переходе $\gamma \Leftrightarrow \alpha + \beta$ равен произведению длины $(\alpha + \gamma)$ -коноды на разность предельных наклонов $\alpha/\alpha + \gamma$ и $\alpha/\alpha + \beta$ фазовых границ $T-x$ ДС в точке $x^\alpha(T_0)$, удовлетворяющей условию (15.271).

Аналогичным образом можно получить соотношение для скачка энтропии для сплава состава $\tilde{x} = x^\gamma$ при фазовом переходе $\gamma \Leftrightarrow \alpha + \beta$

$$\begin{aligned} & \left[S(\tilde{x} = x^\gamma, T_0) \right]^{\alpha+\beta \rightarrow \gamma} = \\ & = (x^\beta - x^\gamma) \left\{ \left[\left(\frac{\partial x^{\beta/\beta+\gamma}}{\partial T} \right) - \left(\frac{\partial x^{\beta/\alpha+\beta}}{\partial T} \right) \right] \left(\frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x^2} \right) \right\} \bigg|_{x^\beta} \equiv \quad (15.280) \\ & \equiv (x^\beta - x^\gamma) b_P \left(\frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x^2} \right) \bigg|_{x^\beta}. \end{aligned}$$

Таким образом, теплота трехфазной реакции $\gamma \Leftrightarrow \alpha + \beta$ для сплава состава $\tilde{x} = x^\gamma$ равна

$$\begin{aligned} & \left[H(\tilde{x} = x^\gamma, T_0) \right]^{\alpha+\beta \rightarrow \gamma} = \\ & = T_0 (x^\gamma - x^\alpha) a_P \left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right) \bigg|_{x^\alpha} =, \quad (15.281) \\ & = T_0 (x^\beta - x^\gamma) b_P \left(\frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x^2} \right) \bigg|_{x^\beta}, \end{aligned}$$

где
$$a_P = \left[\left(\frac{\partial x^{\alpha/\alpha+\beta}}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial x^{\alpha/\alpha+\gamma}}{\partial T} \right)_P \right] \bigg|_{x^\alpha(T_0)}, \quad (15.282a)$$

$$b_P = \left[\left(\frac{\partial x^{\beta/\beta+\gamma}}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial x^{\beta/\alpha+\beta}}{\partial T} \right)_P \right] \bigg|_{x^\beta(T_0)} \quad (15.282b)$$

– разности предельных наклонов $\alpha/\alpha + \gamma$ и $\alpha/\alpha + \beta$, а также $\beta/\beta + \gamma$ и $\beta/\alpha + \beta$ фазовых границ $T - x$ ДС в точках $(x^\alpha(T_0), T_0)$ и $(x^\beta(T_0), T_0)$, удовлетворяющих условию (15.271).

Для случая фазового перехода сплава, расположенного на общей части $(\alpha + \beta)$ - и $(\alpha + \gamma)$ -конод, скачок энтропии при переходе сплава из $(\alpha + \gamma)$ -области ДС в $(\alpha + \beta)$ -фазовую область ДС равен

$$\begin{aligned}
 & [S(\tilde{x}, T_0)]_{\tilde{x} \in (x^\alpha, x^\beta) \cap (x^\alpha, x^\gamma)}^{\alpha + \beta \rightarrow \alpha + \gamma} = \\
 & = \lim_{\delta T \rightarrow 0} \left\{ S^{\alpha + \gamma}(\tilde{x}, T_0 + \delta T) - S^{\alpha + \beta}(\tilde{x}, T_0 - \delta T) \right\} = \\
 & = \left\{ S^\alpha(x^\alpha) + \frac{S^\gamma(x^\gamma) - S^\alpha(x^\alpha)}{x^\gamma - x^\alpha} (\tilde{x} - x^\alpha) \right\} - \\
 & - \left\{ S^\alpha(x^\alpha) + \frac{S^\beta(x^\beta) - S^\alpha(x^\alpha)}{x^\beta - x^\alpha} (\tilde{x} - x^\alpha) \right\} = \\
 & = (\tilde{x} - x^\alpha) \left\{ \frac{S^\gamma(x^\gamma) - S^\alpha(x^\alpha)}{x^\gamma - x^\alpha} - \frac{S^\beta(x^\beta) - S^\alpha(x^\alpha)}{x^\beta - x^\alpha} \right\}.
 \end{aligned} \tag{15.283}$$

Поэтому из соотношений (15.274), (15.276) и (15.283) получаем взаимосвязь между теплотой фазового перехода типа $\gamma \Leftrightarrow \alpha + \beta$ и теплотой фазовой реакции типа $(\alpha + \gamma) \Leftrightarrow (\alpha + \beta)$

$$\begin{aligned}
 & [H(x^\gamma, T_0)]^{\alpha + \beta \rightarrow \gamma} = T_0 [S(x^\gamma, T_0)]^{\alpha + \beta \rightarrow \gamma} = \\
 & = T_0 \frac{x^\gamma - x^\alpha}{\tilde{x} - x^\alpha} [S(\tilde{x}, T_0)]_{\tilde{x} \in (x^\alpha, x^\beta) \cap (x^\alpha, x^\gamma)}^{\alpha + \beta \rightarrow \alpha + \gamma} = \\
 & = \frac{x^\gamma - x^\alpha}{\tilde{x} - x^\alpha} [H(\tilde{x}, T_0)]_{\tilde{x} \in (x^\alpha, x^\beta) \cap (x^\alpha, x^\gamma)}^{\alpha + \beta \rightarrow \alpha + \gamma}.
 \end{aligned} \tag{15.284}$$

Таким образом, зная $T - x$ ДС и измерив для сплава любого состава $\tilde{x}$, расположенного на общей части двух $(\alpha + \beta)$ - и $(\alpha + \gamma)$ -фазных конод при температуре $(\alpha + \gamma) \Leftrightarrow (\alpha + \beta)$ фазового перехо-

да, теплоту этого фазового перехода $[H(\tilde{x}, T_0)]_{\tilde{x} \in (x^\alpha, x^\beta) \cap (x^\alpha, x^\gamma)}^{\alpha+\beta \rightarrow \alpha+\gamma}$, используя соотношение (15.284) можно вычислить теплоту фазовой реакции $\gamma \Leftrightarrow \alpha + \beta$.

Кроме того из соотношения (15.284) следует, что теплота $(\alpha + \gamma) \Leftrightarrow (\alpha + \beta)$ фазового перехода меняется линейно в зависимости от состава сплава от нулевого значения теплоты до максимального значения, когда состав сплава совпадает с составом либо эвтектической (эвтектоидной) точки для реакции $\gamma \Leftrightarrow \alpha + \beta$, либо с составом перитектической (перитектоидной) точки для реакции типа $(\alpha + \beta) \Leftrightarrow \gamma$.

Аналитически получим правило для «треугольника Таммана» о том, что теплота фазового превращения сплава, происходящего при неинвариантном превращении,

$$\begin{aligned} & [\Delta H(x^\gamma, T_0)]^{i \Leftrightarrow \alpha+\beta} = \\ & = T_0 \begin{cases} a_P(x - x^\alpha) * \left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right) \Big|_{x^\alpha}, & x^\alpha \leq x \leq x^\gamma, & i = \alpha + \gamma \\ = a_P(x^\gamma - x^\alpha) * \left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x^2} \right) \Big|_{x^\alpha}, & i = \gamma \\ = b_P(x^\beta - x^\gamma) * \left(\frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x^2} \right) \Big|_{x^\beta}, & i = \gamma \\ = b_P(x^\beta - x) * \left(\frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x^2} \right) \Big|_{x^\beta}, & x^\gamma \leq x \leq x^\beta, & i = \beta + \gamma \end{cases} \quad (15.285) \end{aligned}$$

Из соотношений (15.285) видно, что теплота трехфазной реакции типа $\gamma \Leftrightarrow (\alpha + \beta)$ или типа $(\alpha + \beta) \Leftrightarrow \gamma$ в зависимости от состава сплава меняется линейно от нулевых значений при $x = x^\alpha$ или $x = x^\beta$ до максимального значения при $x = x^\gamma$. Тем самым соотношение (15.285) термодинамически обосновывают хорошо известный «треугольник Таммана», который строится на основании различных длин остановок на кривых охлаждения (кривых нагрева-

ния) сплавов различных составов, соответствующих наличию трехфазной коноды. То же самое относится и к скачку объема на трехфазной коноде.

Тем самым, показано, что $T - p - x$ ДС представляет собой совокупность регулярных фазовых границ, соответствующих двум типам поверхностей равновесия в трехмерном пространстве:

а) поверхностей – носителей скачков первых производных от равновесной энергии Гиббса, происходящих на трехфазных конодах, в точках *азеотропов* (или *точек равных концентраций*) и в точках фазовых переходов 1-го рода чистых компонентов,

б) поверхностей носителей разрывов типа конечного скачка для всех вторых производных от равновесной энергии Гиббса системы на границах типа $\alpha/(\alpha + \beta)$; однако, на этих границах остаются непрерывными детерминанты матрицы Гессе и ее всех алгебраических дополнений.

На фазовых границах первого типа происходят фазовые переходы 1-го рода, а на фазовых границах второго типа происходят фазовые переходы 2-го рода в рамках теории фазовых переходов Эренфеста. Таким образом, эти утверждения позволяют обобщить классификацию фазовых переходов Эренфеста с диаграмм состояния однокомпонентных систем на двухкомпонентные системы. Эта классификация обобщена и на случай многокомпонентных систем.

15.22. Прямые и обратные задачи

Для компьютерного проектирования новых материалов часто необходимо знать поведение термодинамических свойств (например, химических потенциалов компонентов) в многокомпонентной системе, в частности в бинарной системе, в зависимости от состава и температуры. Необходимые термодинамические свойства зачастую приходится вычислять, поскольку объем известной экспериментальной информации даже по фазовым диаграммам бинарных систем на порядок и более превосходит объем экспериментальной информации по термодинамическим свойствам этих систем. В связи с этим возникает необходимость решать *обратные задачи*.

Под *прямой задачей* понимается расчет фазовой диаграммы в предположении, что зависимости мольных энергий Гиббса всех фаз, находящихся в системе как функции состава и температуры известны. Под *обратной задачей* понимается вычисление термодинамических свойств в зависимости от состава и температуры, как для однофазных, так и для многофазных областей бинарной системы исходя из экспериментальных данных по фазовым границам диаграммы состояния.

В силу инвариантности системы уравнений равновесия и ее решения (см. раздел 15.10) относительно алгебраического сложения с мольными энергиями Гиббса всех фаз системы линейной функции по составу с коэффициентами, произвольно зависящими от температуры и давления, поэтому решение обратной задачи не является однозначным. Чтобы сделать решение обратной задачи однозначным необходима некоторая минимальная информация по термодинамическим свойствам сплавов. (Эта ситуация аналогична задаче решения дифференциального уравнения, например, первого порядка, для которой необходимо знать краевые условия). Отмеченное замечание носит принципиальный характер. Минимальная термодинамическая информация, которая необходима для решения обратной задачи, может быть получена либо с помощью первопринципных квантово-механических расчетов, либо из эксперимента.

Для практической реализации решения обратной задачи необходимо иметь автономные компьютерные программы для расчетов как фазовых диаграмм (различных ее фрагментов: кривых расслоения, равновесия между фазами переменного состава, равновесия между фазой переменного и постоянного составов (химическим соединением строго стехиометрического состава), так и термодинамических свойств в зависимости от состава или от температуры для сплавов, расположенных либо в однофазной, либо двухфазной области диаграммы состояния. Автономные компьютерные программы нужны для решения обратной задачи, поскольку эти расчеты нужно повторять многократно (сотни, тысячи и более раз) в целях минимизации функции цели для вычисления параметров стабильности и параметров взаимодействия разных фаз бинарной (а в более общем случае для многокомпонентной системы). В свою очередь автономные компьютерные программы могут быть созданы лишь на основе сходящихся алгоритмов расчета для получения

решения различных вариантов систем уравнений фазовых равновесий. Сходящиеся алгоритмы расчетов описаны выше в разделах 15.13 и 15.14.

Рассмотрим простейший пример по формулировке решения обратной задачи. Пусть известны из эксперимента набор составов равновесных двух α - и β -фаз $x_e^{\alpha/\alpha+\beta}(T_i)$ и $x_e^{\beta/\alpha+\beta}(T_i)$ при различных значениях температур и энтальпии смешения для одной из фаз, например, для α -фазы, для ряда составов, измеренные при фиксированном значении температуры $\Delta H^\alpha(x_j)$. Тогда в соответствии с результатами работы [16] построим функцию цели χ^2 , которая является обобщением метода наименьших квадратов и в которой роль статистических весов невязок играют погрешности разнородных экспериментальных данных

$$\begin{aligned} \chi^2(A_{ij}^\alpha, A_{ij}^\beta) = & \left\{ \sum_{i=1}^{n^\alpha} \left[\frac{x_{cal}^{\alpha/\alpha+\beta}(T_i) - x_e^{\alpha/\alpha+\beta}(T_i)}{\Delta x_e^{\alpha/\alpha+\beta}(T_i) + \left(\partial x_e^{\alpha/\alpha+\beta}(T) / \partial T \right) \Big|_{T_i} * \Delta T_i} \right]^2 + \right. \\ & + \sum_{i=1}^{n^\beta} \left[\frac{x_{cal}^{\beta/\alpha+\beta}(T_i) - x_e^{\beta/\alpha+\beta}(T_i)}{\Delta x_e^{\beta/\alpha+\beta}(T_i) + \left(\partial x_e^{\beta/\alpha+\beta}(T) / \partial T \right) \Big|_{T_i} * \Delta T_i} \right]^2 + \\ & \left. + \sum_{j=1}^{n_H} \left[\frac{\Delta H_{cal}^\alpha(x_j) - \Delta H_e^\alpha(x_j)}{\delta(\Delta H_e^\alpha(x_j))} \right]^2 \right\} / (N - p - 1), \end{aligned} \quad (15.286)$$

где $N = n^\alpha + n^\beta + n_H$ – общее число экспериментальных точек как для фазовых границ $\alpha/\alpha + \beta$ и $\beta/\alpha + \beta$ T – x ДС, так и для числа составов сплавов, для которых измерена энтальпия смешения, p – общее число независимых параметров взаимодействия A_{ij}^α и A_{ij}^β , которые описывают избыточные энергии Гиббса для α - и β -фаз в рамках феноменологических моделей

$${}^E G^\alpha(x, T) = x(1-x) \sum_{i=1}^{n^\alpha} x^{i-1} \sum_{j=1}^{m^\alpha} A_{ij}^\alpha \cdot T^{j-1}, \quad (15.287)$$

$${}^E G^\beta(x, T) = x(1-x) \sum_{i=1}^{n^\beta} x^{i-1} \sum_{j=1}^{m^\beta} A_{ij}^\beta \cdot T^{j-1}. \quad (15.288)$$

Минимизация функции цели в пространстве независимых *параметров взаимодействия*, мерность которого равна $p = n^\alpha \cdot m^\alpha + n^\beta \cdot m^\beta$ (в частном случае, для случая применимости моделей регулярных растворов для обеих фаз $n^\alpha = m^\alpha = 1$, $n^\beta = m^\beta = 1$, $p = 2$), позволяет найти искомые избыточные энергии Гиббса обеих фаз, а следовательно, и полные термодинамические потенциалы Гиббса обеих фаз в зависимости от состава и температуры. Отметим, что в знаменателях для слагаемых, стоящих под знаками сумм в (15.286), стоят погрешности экспериментальных данных. Таким образом, получаем *безразмерные невязки*, поэтому может включать в функцию цели различные *разнородные экспериментальные данные*, полученные различными экспериментальными методами и обладающие различной размерностью:

- 1) составы равновесных фаз, измеренные с помощью локального спектрального рентгеновского анализа на отоженных и затем закаленных сплавах;
- 2) температуры фазовых границ, измеренные с помощью методов термического и дифференциального термического анализом;
- 3) температуры невариантных равновесий;
- 4) границ растворимости, полученные путем рентгеновских определений параметров кристаллических решеток на отоженных и затем закаленных сплавах различных составов (по излому концентрационных зависимостей параметров кристаллических решеток как для однофазных, так и для двухфазных сплавов);
- 5) значения химических потенциалов компонентов, полученных с помощью методов эдс или упругости пара;
- 6) энтальпии смешения, измеренные с помощью калориметра;
- 7) температурные зависимости теплоемкости сплавов, измеренные как для однофазных, так и для многофазных состояний;
- 8) парциальных энтальпий растворения в зависимости от состава сплавов;

9) по скачкам коэффициентов термического расширения, происходящим на одно/двухфазным границам ДС, измеренных с помощью dilatометра на сплавах в твердом состоянии;

10) по величинам скачков энтальпии, происходящим при температурах невариантных реакций, которые можно получать по величинам «площадок» на кривых нагрева (кривых охлаждения) измеренным методом термического анализа.

Отметим, что погрешности составов фаз на отожженных и затем закаленных двухфазных сплавах могут зависеть как от погрешностей измерений методом МРСА (*микрорентгеноспектральный анализ*), так и погрешности поддержания температуры, при которой проводился отжиг сплавов, особенно, если время отжига было достаточно продолжительным (несколько сотен часов). Это обстоятельство учитывается тем, что погрешности по составу фаз и погрешности измерения температуры являются зависимыми. Поскольку одно/двухфазная граница ДС зависит от температуры как от параметра, поэтому разлагаем эту зависимость в ряд Тейлора по малому параметру ($\Delta T/T$, где ΔT – погрешность измерения или поддержания постоянной температуры T). При этом температурный наклон одно/двухфазной границы ДС можно вычислить с использованием дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса, поскольку, как правило, из эксперимента его величина неизвестна.

Размерность пространства, в котором проводится минимизация функции цели, можно понизить путем использования уравнений связи между зависимыми и независимыми *параметрами взаимодействия*; например, используя равенство нулю второй и третьей производной по составу от энергии Гиббса для растворов в *критической точке* кривой расслоения жидких или твердых растворов (например, ОЦК – растворы в системах U–Zr, Zr–Nb, U–Nb).

Использование функции цели в виде (15.286) позволяет также отобрать наиболее оптимальную модель путем сравнения минимальных значений функции цели, построенной как функции от числа параметров взаимодействия (см. уравнения (15.287) и (15.288)). Наименьшее значение функции цели, выбранное среди набора минимальных значений функции цели для различных моделей, позволяет отобрать оптимальную модель.

Для реализации процедуры минимизации функции цели можно применять различные алгоритмы с учетом ограничений (метод прямого поиска, градиентные методы, методы вторых производных), которые учитывают топологию фазовой диаграммы, например, наличие *критических точек, точек равных концентраций*, ретроградного солидуса, *точек перегиба* на одно/двухфазных границах диаграмм состояний и др. особенностей фазовой диаграммы. Учет таких ограничений, которые могут быть выражены либо в виде равенств, либо в виде неравенств, приводит к наличию ограничивающих поверхностей в пространстве независимых *параметров взаимодействия*, что позволяет использовать оптимизационные процедуры с регулировкой величины шага для проведения оптимизационных процедур для ускорения вычислительного процесса.

15.23. Термодинамический подход к компьютерному проектированию стабильных многослойных материалов

С получением стабильных многослойных многофункциональных материалов следует ожидать значительного прогресса в атомной энергетике (коррозионно стойкие к теплоносителю покрытия), аэрокосмической технике (жаростойкие покрытия на жаропрочных сплавах), в традиционных и новых областях науки и техники (например, судостроении, автомобилестроении, медицине, многослойных рентгеновских зеркалах для исследования космического пространства).

В качестве простейшего примера рассмотрим частично исследованную проблему создания многофункциональных материалов на основе жаропрочных никелевых сплавов для лопаток газотурбинных авиационных двигателей! Известно, что основные требования к этим материалам заключаются в том, что они должны быть жаропрочными и жаростойкими, а также стабильными. Жаропрочность сплавов на основе никеля создается за счет двухфазной структуры этих материалов, включающих интерметаллидную фазу на основе Ni_3Al с кристаллической структурой L1_2 (изоморфной структуре Cu_3Au) и металлическую фазу, представляющую собой ГЦК – неупорядоченный раствор алюминия и других легирующих элементов (вольфрам, молибден и др.) в никеле, которые упрочняют его и интерметаллидную фазу. Для увеличения жаростойкости это-

го двухфазного материала его легируют хромом, поскольку оксид хрома термодинамически устойчив при достаточно высоких температурах в отличие от оксида молибдена MoO_3 , который находится в равновесии с газовой фазой при 350°C и плавится при температуре 810°C .

Для решения задачи создания жаропрочного и одновременно жаростойкого материала пытаются на жаропрочный двухфазный материал наносить жаростойкое покрытие. Однако, в процессе эксплуатации этого двухслойного материала (жаропрочная подложка и жаростойкое покрытие) возникает проблема *химической совместимости* подложки и покрытия, что приводит к изменению состава и, как следствие, изменению свойств покрытия из-за диффузионных процессов.

Для решения проблемы химической совместимости между покрытием и подложкой в ряде работ, например, в [17] был предложен термодинамический подход и применение ионных технологий для создания стабильных многофункциональных многослойных материалов. Основная идея предлагаемого подхода заключается в следующем. Многослойный материал состоит из подложки и покрытия. Каждый слой материала представляет собой сплав определенного химического состава соответствующий некоторой фигуративной точке различных химических подсистем (одна подсистема для подложки и другая подсистема для покрытия), может рассматриваться как многофазная система, находящаяся в химическом равновесии.

Отметим, что в этом случае рассматривается многокомпонентная система, которая включает (объединяет) в себя химические подсистемы, содержащие составы, как для подложки, так и для покрытия. При этом различные фазы многофазной многокомпонентной системы присутствуют в виде различных конструктивных слоев, а именно, одна фаза (или две фазы) присутствуют в подложке, тогда как другая фаза (другие фазы), отличная от фаз находящихся в подложке, присутствует в покрытии. Иными словами, разные фазы, обладающие, одинаковыми химическими свойствами, но разными физическими свойствами, «разнесены» геометрически в различные места материала (ряд фаз, которые обладают высокими жаропрочными свойствами, используем в качестве подложки, а другие фазы, обладающими высокими жаростойкими свойствами, раз-

мещаем на поверхности). Таким образом, были спроектированы и созданы неоднородные двухслойные материалы, в которых подложка и покрытие химически совместимы друг с другом, поскольку градиенты химических потенциалов компонентов между разными слоями равны нулю и тем самым отсутствуют причины для химического взаимодействия слоев.

Предложенное компьютерное проектирование и реализованная технология включает следующие этапы.

1) Исходя из практических целей первоначально выбирается рабочее значение температуры T_0 или температурный интервал $(T_0 \pm \Delta T)$, внутри которого должен работать многослойный материал, и химическая система, которая должна содержать в качестве подсистем, включающих составы как подложки, так и покрытия;

2) Осуществляется сбор опубликованных экспериментальных данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам различных бинарных, тройных и более компонентных подсистем, включающих все химические подсистемы для обоих проектируемых материалов для подложки и покрытия; при этом целесообразно использовать уже существующие базы данных либо для первичных экспериментальных данных, либо для значений параметров стабильности и параметров взаимодействия для различных подсистем исследуемой химической системы;

3) Осуществляются самосогласованные оптимизированные термодинамические расчеты фазовых диаграмм всех подсистем, а именно, проводится решение обратных задач по вычислению термодинамических свойств всех фаз, представляющих практический интерес, в зависимости от состава и температуры; в качестве примера на рис. 15.17 приведены результаты оптимизационного расчета фазовой диаграммы системы Ni-Cr.

При этом в качестве входных данных используются экспериментальные данные как по фазовым равновесиям (точки на рис. 15.17), так и термодинамические свойства по энтальпии смешения для сплавов в твердом состоянии (рис. 15.18) и значения химических потенциалов хрома и никеля в зависимости от состава для расплавов (рис. 15.19). Значения разнородных экспериментальных данных используются для формирования функции цели (аналогично формулам типа (15.286)–(15.288), как для парных равновесий, так и для равновесий всех трех фаз в системе никель хром, по-

лученных разными авторами с использованием различных экспериментальных методик. Кроме того, экспертами оцениваются погрешности различных экспериментальных данных, которые также используются для формирования функции цели.

4) По окончании процедуры оптимизации (минимизация функции цели в пространстве параметров взаимодействия для всех трех фаз – ГЦК-, ОЦК- и жидкой фаз) проводится тестирование рассчитанных термодинамических свойств в сравнении с экспериментальными данными, которые не были использованы в качестве входных данных для решения обратной задачи. На рис. 15.20 приведены результаты тестирования оптимизационных и согласованных расчетов по системе никель – хром в сравнении с результатами экспериментальных исследований по концентрационной зависимости химического потенциала хрома, полученных различными авторами в окрестности 1400 К;

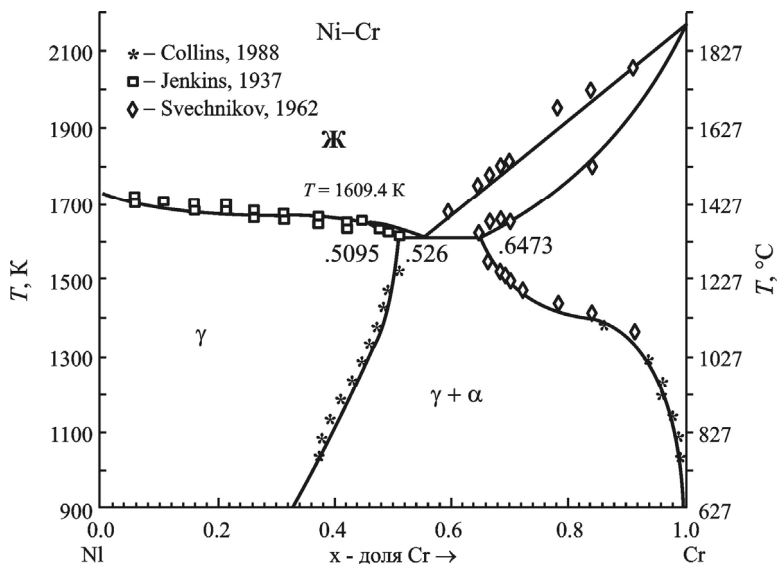


Рис. 15.17. Сопоставление экспериментальных данных и результатов оптимизационного расчета [17] фазовой диаграммы системы никель – хром согласованного с экспериментальными данными по термодинамическим свойствам сплавов (энтальпии смешения для ГЦК- и ОЦК-растворов и химические потенциалы компонентов расплавов), измеренными разными авторами с использованием различных экспериментальных методов

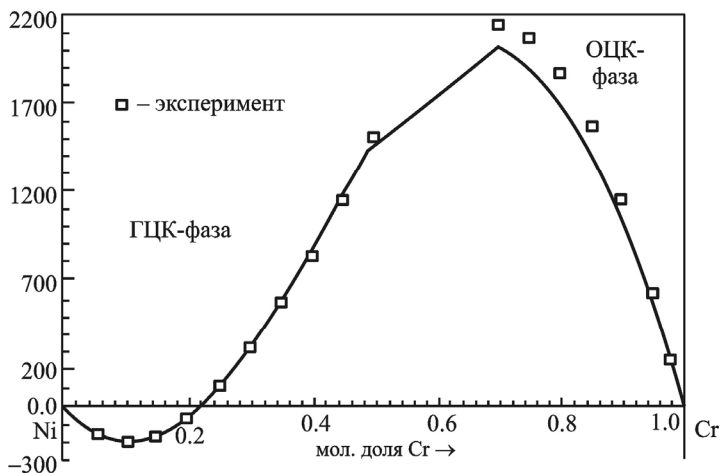


Рис. 15.18. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных данных по энтальпии смешения ГЦК- и ОЦК-сплавов системы Ni–Cr

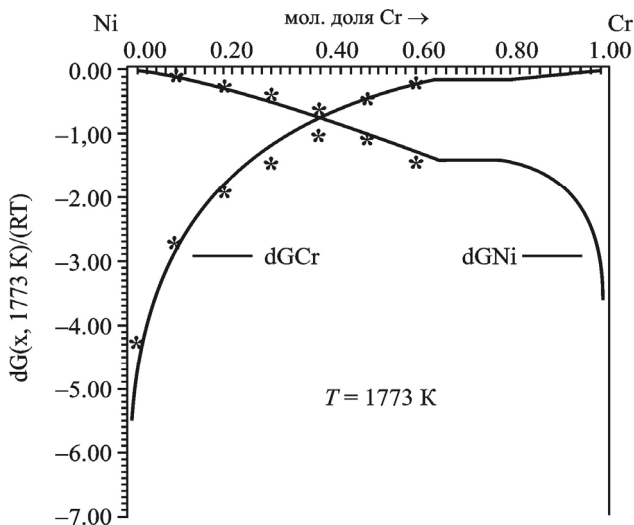


Рис. 15.19. Сопоставление рассчитанных и согласованных с фазовой диаграммой концентрационных зависимостей химических потенциалов никеля и хрома для расплавов системы Ni–Cr при 1773 K и экспериментальных данных, измеренных методом ЭДС, использованных в качестве входных данных для оптимизационных расчетов

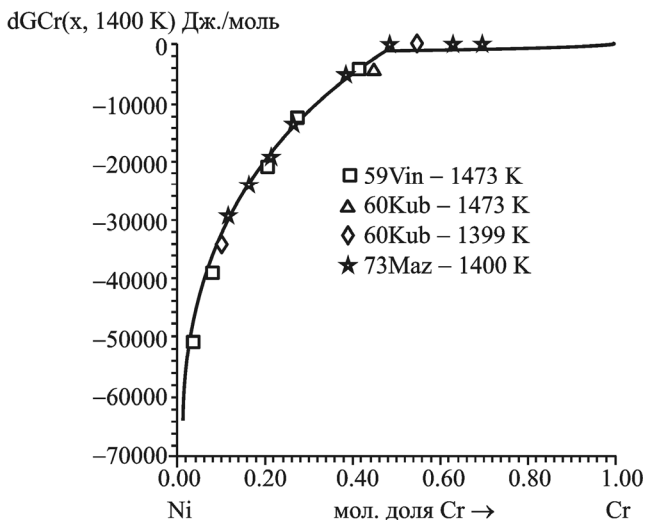


Рис. 15.20. Результаты теста. Сопоставление предсказанных расчетных и экспериментальных данных, полученных различными исследователями, значений химического потенциала хрома в зависимости от состава как для однофазных (ГЦК), так и двухфазных (ГЦК+ОЦК) состояний сплавов системы Ni–Cr при 1400 K

5) После успешного тестирования рассчитываются, т.е. предсказываются зависимости химических потенциалов всех компонентов для всех фазовых полей диаграмм состояний как функции состава при различных значениях температуры, так и как функции температуры для различных фиксированных значений составов сплавов в окрестности выбранной рабочей температуры T_0 . Для примера на рис. 15.21 и рис. 15.22 приведены рассчитанные температурные и концентрационные зависимости изменения химического потенциала хрома для сплавов различных составов и разных температур.

6) Проводится анализ результатов расчетов и осуществляется выбор химических составов и фазовые структурные состояния как для подложки, так и для покрытия на основе рассчитанных и экспериментально полученных фазовых диаграмм и термодинамических свойств сплавов, а также из анализа температурных зависимостей химических потенциалов компонентов определяется температурный интервал стабильности многослойного материала.

Рис. 15.21. Зависимости химических потенциалов хрома от температуры, вычисленных при различных значениях состава от $X_{Cr} = 0,99$ (верхняя кривая) вплоть до $X_{Cr} = 0,65$ (нижняя кривая). Кривая соответствует температурной зависимости химического потенциала хрома для двухфазных (ГЦК+ОЦК)-сплавов системы Ni–Cr

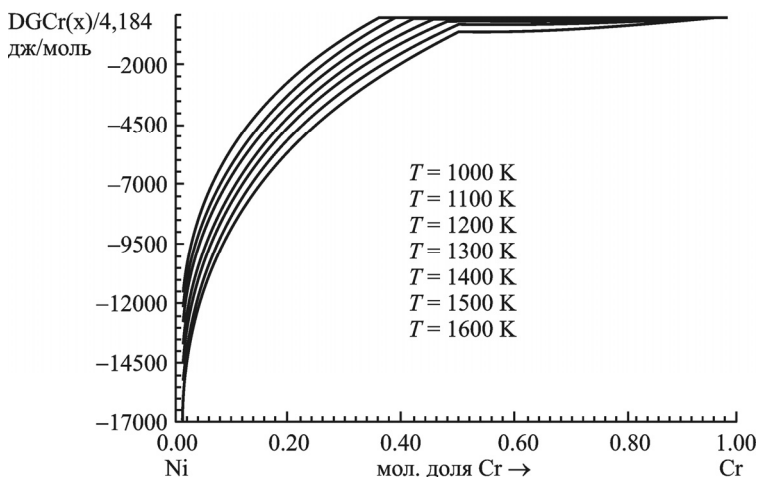
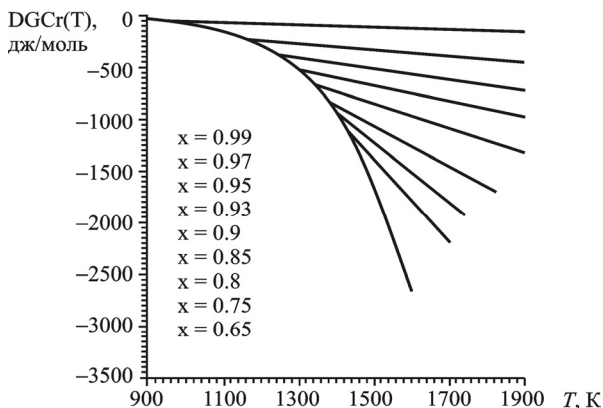


Рис. 15.22. Зависимости химических потенциалов хрома от состава, вычисленных при различных значениях температуры от 1000 К (верхняя кривая) вплоть до 1600 К (нижняя кривая)

7) Проводится выплавка сплавов отдельно для материалов подложки и для покрытия и проводится их термообработка при температуре T_0 .

8) Осуществляется контроль фазового состояния и локальный химический состав после термообработки методами рентгеновского фазового анализа и МРСА, которые должны были обеспечить химическую совместимость обоих подготовленных материалов для подложки и покрытия.

9) Проводится выбор ионной технологии, например, ионно-лучевое перемешивание, или плазменный метод нанесения покрытия выбранного химического состава и фазово-структурного состояния.

10) Осуществляется нанесение покрытия на предварительно подготовленный материал подложки. Для получения поверхностного слоя с большим содержанием хрома выбирали следующие методы: вакуумное термическое напыление, импульсная ионная имплантация с ионно-плазменной компенсацией распыления мишени, ионно-плазменное осаждение. Эти методы обеспечивают получение тонких пленок с содержанием хрома на поверхности обрабатываемого материала до 90–100 ат.%. При этом малая толщина покрытия сокращает время термообработки материала для достижения термодинамического равновесия в поверхностном слое и обеспечивает его пластичность. Вакуумное термическое напыление, несмотря на его простоту, не позволяет получить слой с достаточной адгезией и требует тщательной предварительной подготовки поверхности подложки. При ионной имплантации не возникает проблема обеспечения высокой адгезии, однако за счет распыления нельзя достичь необходимой концентрации имплантируемых ионов на поверхности (более 50 ат.%). Последнее ограничение снимается применением ионно – плазменной компенсацией распыления мишени при имплантации. Большим достоинством метода ионно-плазменного магнетронного осаждения является принципиальная возможность получения поверхностного слоя с «копированием» фазово-структурного состояния и химического состава предварительно подготовленного материала для осаждения жаростойкого покрытия на жаропрочную подложку. Кроме того, высокая степень очистки поверхности, характерная, для ионного травления, предшествующая процессу ионно – плазменного осаждения, обеспечивает высокую адгезию создаваемого покрытия наносимого на подложку.

11) Проводится термообработка полученного многослойного материала при температуре T_0 , что приводит к согласованию фазово-структурных состояний подложки и покрытия и достижению термодинамического равновесия, обеспечивающего химическую совместимость материалов покрытия и подложки.

12) Осуществляется контроль по глубине фазовых состояний и химического состава различных слоев многослойного материала при температуре T_0 с последующим контролем локального химического состава слоев многослойного материала. Исследование фазового состояния и химического состава покрытия осуществляли методами рентгеноструктурного анализа скользящим пучком синхротронного излучения и резонансных ядерных реакций. В частности, были получены экспериментальные данные по выходу $^{52}\text{Cr}(p, \gamma)^{53}\text{Mn}$. На рис. 15.23 приведены рассчитанные концентрационные профили по толщине покрытия после термообработки никель-хромовой подложки (содержание 47 ат.% Cr) – хромовое покрытие

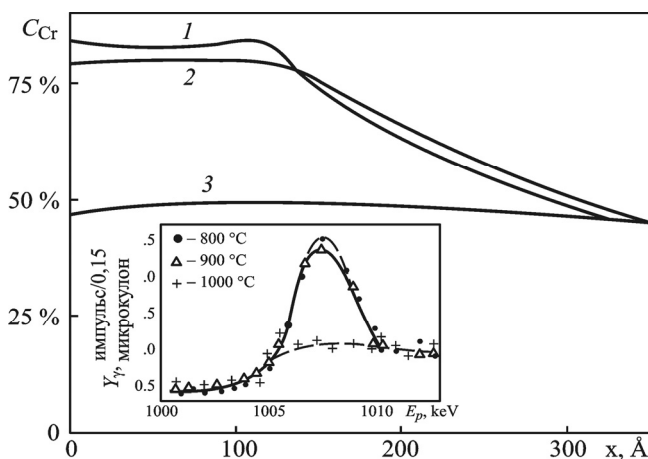


Рис. 15.23. Рассчитанные концентрационные профили по толщине покрытия после термообработки Ni-Cr подложки (содержание 47 ат.% Cr) – хромовое покрытие (нанесенное методом вакуумного термического испарения). Кривые 1, 2 и 3 были рассчитаны для термообработанных образцов в течение 1 часа при 800, 900 и 1000 °C. В нижнем левом углу представлены результаты экспериментов, полученные с применением метода ядерных реакций $^{52}\text{Cr}(p, \gamma)^{53}\text{Mn}$ согласно [17]

(нанесенное методом вакуумного термического испарения). Кривые 1, 2 и 3 были рассчитаны для термообработанных образцов в течение 1 часа при 800, 900 и 1000 °С. В нижнем левом углу представлены результаты экспериментов, полученные с применением метода ядерных реакций $^{52}\text{Cr}(p, \gamma)^{53}\text{Mn}$ в зависимости от энергии протонов для двухслойных материалов, служащих в качестве подложек: никель, Ni-Cr- и Ni-Cr-Al-сплавы – хромовое покрытие.

На рис. 15.24 приведены экспериментальные данные по времени жизни хромовых покрытий (растворению хромового покрытия), нанесенные на подложки из чистого Ni-, (Ni-Cr)-, (Ni-Al-Cr)-сплавы. Результаты экспериментов свидетельствуют о замедлении диффузионных процессов в сплавах по сравнению с чистым никелем.

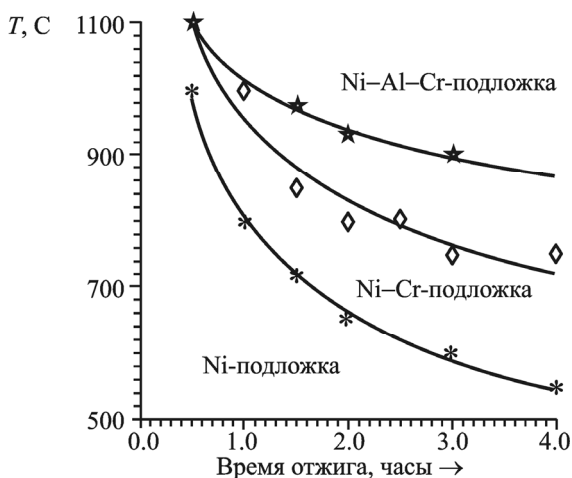


Рис. 15.24. Экспериментальные данные по времени жизни хромовых покрытий (растворению хромового покрытия), нанесенные на подложки из чистого Ni-, (Ni-Cr)-, (Ni-Al-Cr)-сплавы; кривые 1, 2 и 3 – результаты математической обработки

Более подробно предложенный термодинамический подход к компьютерному проектированию стабильных многослойных многофункциональных материалов и примеры его реализации, включая многочисленный иллюстративный материал, описан в [17].

Контрольные вопросы

1. Выведите соотношение для мольной энергии Гиббса двухфазной двухкомпонентной закрытой системы.

2. Дайте вывод системы уравнений двух фаз переменного состава в двухкомпонентных системах.

3. Дайте вывод системы уравнений равновесия между фазой переменного состава и фазой постоянного состава (химическим соединением стехиометрического состава) для двухкомпонентных систем.

4. Фазовые диаграммы в различных координатах: интенсивная переменная – экстенсивная переменная, интенсивная переменная – интенсивная переменная, экстенсивная переменная – экстенсивная переменная. Приведите примеры.

5. Дайте определения понятий структуры и фазы. Различные типы фаз. Равновесие двух фаз (общий и частный случаи).

6. Изложите различные трактовки системы уравнений равновесия двух фаз: физическая, геометрическая и химическая трактовки.

7. Рассмотрите разделение проблемы решения системы уравнений равновесия двух фаз на две задачи по описанию параметров стабильности и параметров взаимодействия.

8. Изложите различные подходы к описанию термодинамических свойств различных фаз чистых компонентов: а) феноменологический (параметры стабильности); б) физико-эмпирический; в) квантово-механический.

9. Дайте аналитическое описание и геометрическое представление термодинамической теории фазовых переходов первого рода чистых компонентов, включая согласованность между разностью энтальпий при 0 К и двойным интегралом для разности теплоемкости двух фаз в зависимости от температуры.

10. Дайте вывод температурной зависимости разностей энергий Гиббса между двумя фазами в рамках феноменологической теории фазовых переходов первого рода чистых компонентов в окрестности температуры фазового перехода с использованием малого параметра.

11. Виртуальные фазовые переходы. Приведите примеры фазовых диаграмм бинарных систем, где необходимо знание термодинамических свойств для виртуальных фазовых переходов чистых компонентов. Изложите метод расчета термодинамических характеристик для виртуальных фазовых переходов, на примере Fe, Pu, Th, U, Zr.

12. Расскажите об использовании $T-p$ фазовых диаграмм чистых компонентов для расчетов параметров стабильности для виртуальных фазовых переходах чистых компонентов. Рассмотрите пример для ω -фазы Zr.

13. В чем состоит необходимость расчета бездиффузионных фазовых диаграмм (с точки зрения моделирования и с практической точки зрения)? Как определить состав сплава для получения наиболее легким способом (наименьшая скорость охлаждения) металлического стекла на примере диаграммы эвтектического типа в бинарной системе, содержащей твердый раствор на базе одного из компонентов и химического соединения, обладающего областью гомогенности?

14. Расскажите о методе расчета бездиффузионных диаграмм состояния бинарных систем (на примерах систем U–Zr, Fe–Ni, Fe–Cr, Ti–Zr, Zr–Nb, U–Nb, U–Pu).

15. Докажите инвариантность системы уравнений равновесия фаз относительно преобразования Лежандра для энергий Гиббса обеих фаз.

16. Докажите обобщение правила «равенства площадей Максвелла» для диаграмм в координатах разность химических потенциалов компонентов – состав для бинарных систем:

16.1. на примерах расслоения ОЦК – растворов в системах Zr–Nb, U–Zr, U–Nb.

16.2. на примере равновесия двух неизоморфных фаз в системах Fe–Ni (L/FCC), Fe–Cr (L/BCC), Ni–Cr (L/FCC, L/BCC, FCC/BCC), U–Pu (L/BCC).

17. Докажите инвариантность термодинамических функций смешения. Запишите термодинамические функции смешения расплавов относительно различных фаз чистых компонентов на примере системы Ni–Cr при температуре меньшей температур плавления обоих компонентов.

18. Изложите методы расчетов фазовых диаграмм бинарных систем. Метод минимизации энергии Гиббса двухфазной системы. Методы решения системы уравнений фазовых равновесий: метод Ньютона – Рафсона. Недостатки этих методов.

19. Изложите метод У-алгоритма, основанный на обобщении «правила площадей Максвелла». Сравнение У-алгоритма и метода Ньютона-Рафсона. Об инвариантности У-алгоритма относительно используемых физических моделей фаз.

20. Докажите непрерывность энергии Гиббса, энтальпии, энтропии, объема и химических потенциалов компонентов на $\alpha/\alpha+\beta$ фазовой границе $T-x$ ДС; типы особых точек на фазовых границах $T-x$ ДС. Матрица восприимчивости и детерминант устойчивости.

21. Доказать, что теплоемкость, коэффициент термического расширения (к.т.р.), сжимаемость, концентрационный наклон параметров кристаллических решеток, парциальные энтальпии и энтропии компонентов на $\alpha/\alpha+\beta$ фазовой границе $T-x$ ДС имеют разрывы.

22. Установить взаимосвязь скачков теплоемкости, к.т.р., сжимаемости, концентрационных наклонов объемов (параметров кристаллических

решеток сплавов), коэффициентов взаимной диффузии с наклонами $\alpha/\alpha + \beta$ фазовых границ $T - p - x$ ДС.

23. Выведите обобщенные соотношения Эренфеста. Как их можно использовать для оценки скачка модуля объемной упругости в окрестности $\alpha/\alpha + \beta$ фазовой границы $T - x$ ДС используя результаты термодинамических расчетов для $T - x$ ДС и экспериментальные данные по концентрационным зависимостям параметров решеток двух фаз?

24. Оценить изменение модулей упругости при изменении фазового состояния сплавов (пример пересечение границы ОЦК/ОЦК+ГПУ диаграммы состояния системы Zr-Nb).

25. Почему содержание примеси Al в кремнии в количестве 10^{-4} ат.% приводит к изменению температуры плавления примерно в 2 раза (с 1685 К до 850 К)?

26. Может ли сплав при нагревании от комнатной температуры до температуры ликвидуса претерпевать начало плавления два раза при различных температурах?

27. Вывести зависимость энтропии двухфазного сплава в зависимости от состава для бинарного сплава и от температуры.

28. Вывести зависимость объема двухфазного сплава в зависимости от состава сплава, температуры и давления.

29. Вывести зависимость энтальпии двухфазного сплава в зависимости от состава сплава, температуры и давления.

30. Вывести зависимость теплоемкости двухфазного сплава в зависимости от состава сплава, температуры и давления.

31. Вывести зависимость химических потенциалов компонентов для двухфазного сплава от состава сплава и температуры (T).

32. Вывести зависимость к.т.р. для двухфазного сплава от состава сплава и T .

33. Описать метод расчета температурной зависимости химического потенциала железа в системе Fe-Ni для сплава фиксированного состава $X_{Ni} = 10$ ат. % в интервале температур 1200–1800 К. Представить функциональный вид этой зависимости

34. Как будут изменяться сжимаемость и модули упругости сплава Zr-2,5% Nb в интервале температур от 300 С до 1000 °С, если нагревание будет происходить очень медленно (квазистатически)? Представить графически функциональный вид этих зависимостей.

35. Где (в каком фазовом состоянии) лучше (более экономично) проводить механическую обработку (прокатку, волочение, экструзию) сплавов систем Fe-Cr, Fe-Ni, Ni-Cr, Zr-Nb, U-Mo, U-Nb и почему?

36. О поведении термодинамических свойств в окрестности особых точек $T - x$ ДС бинарных систем. Объяснить, почему фазовый переход

1-го рода чистых компонентов можно рассматривать, как предел двух фазовых переходов 2-го рода двухкомпонентных сплавов (в смысле Эренфеста).

37. Расскажите о ретроградном солидусе; поведении температурных зависимостей теплоемкости сплавов, плавящихся по ретроградному солидусу.

38. Равновесие трех фаз. Дайте вывод термодинамического метода расчета энтальпии невариантных реакций для $T-x$ и $P-x$ ДС. Докажите правомочность треугольника Таммана.

39. Выведите обобщение уравнений Клаузиуса–Клайперона на $T-p-x$ ДС.

40. Дайте анализ и обобщение классификации Эренфеста для фазовых переходов на $T-p-x$ ДС бинарных систем.

41. Опишите метод оценки составов фаз при невариантных равновесиях на $T-x$ ДС, происходящих в окрестности точек фазовых переходов чистых компонентов.

42. Выведите критерий применимости модели регулярных растворов для систем, обладающих областями несмешиваемости (системы Zr–Nb, U–Zr, U–Nb).

43. Модели регулярных и субрегулярных растворов. Методы оценки параметров взаимодействия моделей регулярных и субрегулярных растворов из термодинамических опытных данных.

44. Выведите критерий применимости модели регулярных растворов для бинарных систем, обладающих точкой равных концентраций (азеотропа). Подчиняются ли твердые растворы систем Fe–Ni (FCC), Fe–Cr (BCC), U–Pu (BCC) модели регулярных растворов?

45. Связать параметры модели субрегулярных растворов с координатами критической точки расслоения твердых растворов и применить полученные результаты к ОЦК-растворам систем Zr–Nb, Zr–U. Представить графически поведение энтальпии смешения этих растворов в зависимости от состава.

46. Почему диффузия двухфазных сплавов не подчиняется «законам Фика»? Какие составы сплавы рациональнее подвергать термообработке?

47. Принципы построения банков данных по термодинамическим свойствам и фазовым диаграммам бинарных систем. Взаимосвязь поведения фазовых границ $T-x$ ДС в окрестности чистого компонента с его термодинамическими свойствами фазового перехода. О согласованном описании экспериментальных данных по термодинамическим свойствам и фазовым равновесиям. Примеры использования баз данных по диаграммам состояния и термодинамическим свойствам чистых компонентов и сплавов бинарных систем.

48. Понятие о прямых и обратных задачах. О неоднозначности решения обратных задач. Согласование разнородных экспериментальных данных (данные по термическому анализу, ДТА, рентгеновские данные по определению пределов растворимости по концентрационным зависимостям параметров кристаллических решеток сплавов, данные по скорости звука, данные по МРСА, данные по методу ЭДС, упругости пара, калориметрии, дилатометрии, ктр).

49. Оптимизация и согласование разнородных экспериментальных данных.

Построение функции цели. Учет ошибок экспериментальных данных. Об учете зависимости ошибок измерений химического состава фаз методом МРСА в отожженных многофазных сплавах и ошибок (вариаций) температуры отжига. Учет топологических особенностей фазовых границ ДС. CALPHAD-метод. Определение оптимальных моделей для согласования и оптимизированного описания ДС и термодинамических свойств бинарных систем.

50. Критерий χ^2 . Согласование разнородных экспериментальных данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам сплавов. Определение статистических весов и учет ошибок (погрешностей) экспериментальных данных. О независимых и связанных ошибках экспериментальных данных. Уравнения связи между параметрами моделей, описывающих термодинамические функции различных фаз системы. Учет топологии фазовых границ диаграмм состояний. Методы минимизации (методы прямого поиска, градиентные методы). Функции штрафов.

51. Вычисление оптимальных значений параметров моделей. Определение наиболее оптимальных моделей для согласования и оптимизированного описания фазовых диаграмм и термодинамических свойств сплавов бинарных систем.

52. Физико-химические принципы создания стабильных многослойных многофункциональных материалов. Тестирование и прогнозирование термодинамических, структурных и физических свойств сплавов в однофазном и двухфазном состоянии. Расчет концентрационных и температурных зависимостей химических потенциалов компонентов. Пример: сплавы системы Ni–Cr.

53. Компьютерное проектирование стабильных и химически совместимых двухслойных материалов. Как рассчитать составы подложки и покрытия, чтобы они были химически совместимы между собой? Как определить температурный интервал, в пределах которого двухслойный материал будет стабильным?

54. Применение методов компьютерного проектирования материалов в физическом материаловедении. Проблема физической совместимости (по

параметрам кристаллических решеток, по коэффициентам термического расширения, по модулям упругости) различных слоев в многослойных материалах (между покрытием и подложкой).

55. Расскажите о применении компьютерного проектирования для создания естественных эвтектических композиционных материалов. Применение расчетов моновариантных кривых в трехкомпонентных системах для получения естественных эвтектических композиционных материалов в системе Ni–Al–Mo.

56. Расскажите о применении ДС многокомпонентных систем (!) для оценки возникновения продуктов химического взаимодействия контактирующих материалов, работающих длительное время при повышенных и высоких температурах. Пример: о продуктах химического взаимодействия между циркониевой оболочкой и ядерных топливом из UO_2 в атомных реакторах типа ВВЭР и их влияние на ядерную безопасность.

Список использованной литературы

1. Гиббс Дж.В. О равновесии гетерогенных веществ. В кн.: Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
2. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. М.: Наука, 1976.
3. Люпис К. Химическая термодинамика материалов. М.: Металлургия, 1989.
4. Кауфман Л., Бернштейн Н. Расчет диаграмм с помощью ЭВМ. М.: Мир, 1972.
5. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Часть 1. Термодинамика и общая кинетическая теория. – М.: Мир, 1978.
6. Стратонович Р.Л. Нелинейная неравновесная термодинамика. М.: Наука. 1985.
7. Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных систем. М.: Мир, 1990.
8. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979.
9. Удовский А.Л. К термодинамической теории фазовых переходов 1-го рода чистых компонентов. – В кн. Сплавы для атомной энергетики. М.: Наука, 1979, с. 56–71.
10. Удовский А.Л., Иванов О.С. К вопросу о зависимостях модулей упругости и дебаевской температуры, давления и легирования. // В кн. Физико-химический анализ сплавов урана, тория и циркония. – М.: Наука, 1974. С. 54–68.
11. Удовский А.Л. Термодинамические расчеты диаграмм состояния металлических систем. В кн.: Диаграммы состояния в материаловедении. Киев: ИПМ АН УССР. 1979, с. 36–81.
12. Удовский А.Л. Современное состояние и перспективы термодинамического расчета диаграмм состояния трех- и более компонентных металлических систем. В кн.: Диаграммы состояния металлических систем. М.: Наука, 1981, с.17–34.
13. Удовский А.Л. Аналитическая термодинамика фазовых равновесий многокомпонентных систем и ее применение к анализу и расчету диаграмм состояний. – В кн.: Диаграммы состояния в материаловедении. Киев: Наукова Думка, 1984, с. 112–147.
14. Пинес Б.Я. Очерки по металлофизике. Харьков: ХГУ, 1961.
15. Белянин В.А., Новиков И.И., Проскурин В.Б. Исследование диаграммы состояния сплавов титан – молибден акустическим методом. Сб. Диаграммы состояния металлических систем. М.: Наука, 1981, с. 226.

16. Удовский А.Л. Физические основы компьютерного проектирования материалов. Учебное пособие. Великий Новгород. 2005.

17. Кадыржанов К.К, Туркебаев Т.Э., Удовский А.Л. Физические основы ионных технологий создания стабильных многослойных металлических материалов. Алма-Ата: Принт. 1992.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Автомодельное решение

447–451

Азеотроп 594

Алгоритм:

«непрерывного времени» 432

«предиктор-корректор» 400, 403

Верле 400–403

Флетчера–Ривса 391

Эйлера 400–402

интегрирования уравнений

движения 399, 403–404

Аморфизация под

облучением 236

Амплитуда рассеяния 69

Аналитическая термодинамика

фазовых равновесий 486

Аналитические методы 358, 394

Аналитическое представление

обобщенного «правила

площадей Максвелла» в

закрытой бинарной системе 530

Аппроксимационные компьютерные

эксперименты 355

Атомистическое моделирование

361, 363, 364, 367, 376, 381, 387,

409, 435, 462, 463

Атомный фактор 79

Базис кристаллической

решетки 17

Большой канонический ансамбль

404, 412, 413, 415, 416, 423

Броуновское движение 469

Брутто-состав сплава 488

Вакансионные:

кластеры 151

поры 151, 203

Вейвлет-анализ 476

Вектор:

обратной решетки 81

рассеяния 71, 78

Вершинные модели 436, 442

Взаимодействие:

неупругое 18

упругое 18

Виртуальный фазовый

переход 506

Внешний параметр 490

Возврат релаксации 299

Волновое число 69

Волновой вектор 69, 78

Вселенная Фурнье 472, 473

Вычислительная

термодинамика 486

Гидродинамическая скорость

звука 146

Градиентные методы 385,

387, 391

Граничные условия 354, 359, 363,

365, 366, 398, 399, 427, 444–447,

449, 455

Граничные условия:

периодические 365, 366,

398–400, 427

подвижные 365

свободные 365

управляющие 355

Графические методы 358

Двухкомпонентная система

487

Двухмерная диаграмма 493

Двухфазная:

конода 496

система 487

Двухфазный сплав фиксированного

состава 490

Диагностический вычислительный

эксперимент 354

Диаграмма состояния 493

Динамический краудин 111,

182

Дислокационная динамика

436, 437

Дислокационный преференс
 206, 288
 Дифференциальные уравнения Ван-дер-Ваальса 550, 598
 Дифференциальный:
 баростат (метод ограничивающих условий) 408
 термостат 407
 Длина:
 рассеяния 130
 свободного пробега 19, 23
 Достехиометрический монокарбид (тория) 517

Жеванности:
 параметр 175
 эффект 175
 Жесткие граничные условия 365

Задача Стефана 451–454
 Закон:
 косинуса 309
 Фурье 444
 Закрытая система 488

Идеальная составляющая
 потенциала Гиббса 498
 Избыточная часть мольного термодинамического потенциала Гиббса 498
 Избыточная энергия Гиббса смещения 498
 Излучение 14
 Изобарическая теплоемкость 500
 Изобарический разрез $T - p - x$ фазовой диаграммы 494
 Изотермо-изобарический ансамбль 404, 412
 Инвариантность 517
 Интеграл столкновений 133
 Интегральный баростат (метод расширенной системы) 408
 Интенсивная переменная 494, 523
 Итерационные методы 361

Каналирование:
 аксиальное 97
 плоскостное 97
 Канонический ансамбль 404, 406, 407, 412–417, 422, 423
 Канторовское множество 467
 Каскад столкновений 104, 119:
 плотный 131, 136, 147
 разреженный 131, 134
 Каскадная область повреждения 105
 Квазигармоническое приближение 508
 Квантовое Монте-Карло 371
 Квантово-механические расчеты 367–374, 382, 387, 391, 394, 461
 Кинетическое Монте-Карло 427, 428
 Классы моделей 356
 Клеточный автомат 436–442
 Компонентная модель 436, 442
 Компьютерное:
 материаловедение 485
 построение материалов 486, 599
 Конечно-разностные методы 361, 400
 Континуальный подход 136
 Конфигуративная точка 489
 Концентрация сплава 487
 Корректно поставленная задача 357
 Коэффициент:
 отражения 19
 поглощения 19
 прохождения 19
 радиационного роста 173
 распыления 304
 электронной теплоемкости 508
 эрозии 304
 эффективности передачи энергии 37
 Критическая точка 551
 Критический угол:
 блокировки 103
 каналирования 100

Макроскопическое моделирование
 362–364, 443
Малый параметр 503, 504,
 579, 598
Массовый коэффициент
 ослабления 24
Масштабирование конечного
 размера 398
Масштабная инвариантность
 464
Матрица Гессе 579
 - детерминанты главных
 алгебраических дополнений 581
Мгновенный источник тепла
 445
Мезоскопическое моделирование
 362, 364, 425, 434, 435, 437, 438,
 462, 463
Метод:
 CALPHAD 486, 586
 вторых производных 384–386,
 391
 деления отрезка пополам 532
 дихотомии 532
 конечных разностей 399, 400,
 438, 443, 455
 Монте-Карло 411, 413, 417–419,
 421, 422, 424, 426–429, 437, 442,
 462
 наискорейшего спуска 385, 388,
 389, 394
 Ньютона 385, 387, 394
 Ньютона–Рафсона 391–394
 ограничивающих условий 407
 парциальных волн 71
 первых производных 384, 385,
 391
 Полака-Рибьера 391
 расширенной системы 405
 сильной связи 370, 372
 событийно-ориентированный
 361
 согласованного описания 597,
 598, 601, 602
 феноменологический 503

функционала электронной
 плотности 586
Микроканонический ансамбль 404,
 407, 412, 413, 415, 416, 422, 423
Микрорентгеноспектральный
 анализ 598, 606
Микроскопическое моделирование
 362–364, 396, 409
Минимальное расстояние
 сближения 41
Минимизация 602
Минимизация энергии
 381–394
Многослойный материал
 599–601, 607
Многоуровневое моделирование
 363, 436, 437, 459–463
Множитель интенсивности:
 структурный 84, 85
 температурный 93
Модель:
 Дебая 508
 Изинга 418, 424, 425, 427, 442
 Кинчина–Пиза 121
 Метрополиса 418, 419, 421–424,
 426, 434
 Гейзенберга 418, 425, 427
 Гинзбурга–Ландау 436, 438
 оптимальная 598
 поисковых вычислительных
 экспериментов 353
 Поттса 418, 424, 427, 436, 437,
 441
 решеточного газа 418
 топологических сетей 436
 фазового поля 436, 438, 462
Модуль Юнга 572, 573
Молекулярная:
 динамика 394–398, 401–411, 413
 статика 365, 383, 385, 394
Мольная доля компонента 488, 489
Мольная энергия Гиббса
 смешения 518
Мольные доли фаз 488, 489
Мольный термодинамический
 потенциал:

Гиббса 488
 Гиббса двухфазной
 двухкомпонентной закрытой
 системы 490
 Гиббса двухфазной системы 490
 Гиббса фазы 489, 490
 Момент импульса 40

Невязка безразмерная 597
 Независимая внутренняя
 переменная 490
 Независимая переменная 489,
 498
 Некорректно поставленная
 задача 358, 361
 Непрерывность:
 гессиана на одно/двухфазной
 границе ДС 579, 583
 детерминанта алгебраических
 дополнений матрицы Гессе 582,
 583
 Нормирующее соотношение 488
 Нормирующие соотношения для
 закрытой бинарной системы 488

Облучение:
 внешнее 23
 внутреннее 23
 Обобщенные диаграммы 493
 Обобщенные соотношения
 Эренфеста 579, 582, 583
 Обратная решетка 80
 Обратная термодинамическая задача
 520, 594, 595, 601, 602
 Обусловленность задачи 360
 Общая касательная 496
 Объемный коэффициент
 термического расширения 508
 Объемный модуль упругости
 572, 573, 579
 Одно/двухфазные фазовые границы
 диаграмм состояний 491
 Одноэлектронное
 приближение 374
 Октаэдрические межузлия ГЦК
 решетки 517

Оптимизационные вычислительные
 эксперименты 354
 Осколки деления 165
 Основное состояние 383
 Особые точки 551
 Отношение (принцип)
 неопределенностей Гейзенберга
 27

Пара Френкеля 105
 Параллельное моделирование 463
 Параметр:
 газовости 131
 распухания 193
 фокусировки 109
 Параметры:
 взаимодействия 534, 597, 599
 стабильности 505, 506, 508–510
 стабильности виртуальных
 фазовых переходов 506
 Парциальный мольный потенциал
 Гиббса компонента 496
 Первично-выбитый атом 104
 Первопринципные методы 366, 367,
 369–371, 428, 503
 Пик:
 смещения 169
 термический (температурный)
 167
 Плотность потока частиц 16
 Поверхность потенциальной
 энергии 381, 384
 Подрешетка 515
 Порог:
 порообразования 211
 распухания 211
 Последовательное
 моделирование 461–463
 Потенциал взаимодействия:
 «жесткой сердцевины» 43
 Бора 53
 Борна–Майера 53
 Кулона 54
 Мольера 52
 обрезанный 55

полуэмпирические 367–370, 372,
 387, 434, 461
 степенной 46, 48, 53
 Томаса–Ферми 51
 Правило равенства площадей
 Максвелла 524, 525
 Правило рычага 489
 Преобразование:
 Лежандра 521
 Лоренца 61
 Приближение Борна–
 Оппенгеймера 373, 374,
 381
 Приведенная масса 18
 Прицельный параметр
 (расстояние) 19, 20
 Пробег:
 векторный 19, 24
 полный линейный 19, 24
 поперечный 24
 проективный 19, 24
 Прогноз термодинамических
 свойств сплавов 486
 Пропорциональный
 термостат 407
 Простая выборка 418, 419
 Прямые методы 360, 418
 Псевдопотенциал 377, 379
 Пучок:
 ориентированный 100
 хаотический 100

Работа разрушения 257
Работа химической силы 495
 Радиационная:
 гомогенизация 224, 226
 ползучесть 281
 – модели 287, 290
 эрозия 303
 Радиационное:
 охрупчивание 249
 – высокотемпературное
 264, 273
 – низкотемпературное 255
 разупорядочение 226, 248
 распухание 172, 193

упорядочение 248
 упрочнение 249, 250
 Радиационно-
 индуцированные:
 сегрегация 239
 сепарация 244
 фазовые превращения 217
 Радиационно-ускоренные:
 диффузия 216, 218
 релаксация напряжений 294
 фазовые превращения 217
 Радиационные дефекты 104
 Радиационный:
 блистеринг 304, 320
 – механизмы 328
 – основные
 закономерности 334
 – основные параметры 322
 нагрев 129
 рост 172, 186
 Радиус:
 жесткой сердцевины 43
 обрезания 55
 экранирования 51
 Различные типы диаграмм
 состояний 494
 Распухание:
 вакансионное 203
 газовое 194
 твердое 194, 201
 Распыление:
 физическое 304, 305
 – самораспыление 304
 – селективное 314
 – теория Зигмунда 308
 химическое 304, 305, 316
 Расслоение 515
 Расслоение изоморфных
 растворов 519, 525
 Расслоение по подрешетке 516
 Расчетная ячейка 363–366, 372, 428
 Рекомбинационный объем
 116
 Решение системы уравнений
 равновесия фаз 492
 Решеточное Монте-Карло 418

Самоподобие 464
 Самопроизвольный распад частицы 29
 Свойства двухфазных сплавов:
 изобарической теплоемкости 584, 585
 изотермической сжимаемости 584, 586
 коэффициента термического расширения 584, 586
 объема 555
 энтальпии 555
 энтропии 554
 Сечение рассеяния:
 дифференциальное 19, 20
 парциальное 22
 полное 19, 20
 частичное 22
 Симметричные переменные 496, 498
 Система линейных уравнений 488
 Система отсчета 518
 Система равенств химических потенциалов компонентов 497
 Система уравнений равновесия двух фаз 490–492
 Скачки свойств:
 изобарической теплоемкости 565, 566, 580
 изотермической сжимаемости 570, 580
 концентрационного наклона объема 569, 574, 580
 концентрационного наклона энтропии 560, 580
 коэффициента термического расширения 573, 580
 парциального объема компонента 569, 580
 парциальной энтальпии компонента 565, 576, 580
 парциальной энтропии компонента 563, 580
 Случайные числа 417–421, 423, 426
 Случайный фрактал 469
 Снежинка Коха 468

Сопряженные концы двухфазной коноды 496
 Состав фазы 488, 489
 Составы изоморфных фаз α -структуры 520
 Соударения:
 скользящие 54, 57
 центральные (лобовые) 55, 59
 Спектральная плотность потока 16
 Спиновое Монте-Карло 418
 Спонтанная рекомбинация 106
 Стабильность многослойного материала 604
 Стандартные состояния 518
 Статистическая:
 кинетика 410
 сумма (статсумма) 413–414
 термодинамика 410
 Статистический ансамбль 396, 404, 406–407, 413–417, 421–424
 Структура 510
 Структурный фактор 79
 Существенная выборка 411, 418, 419, 421

 Телесный угол 21
 Температура:
 Дебая 508
 хрупко-вязкого перехода 255, 257
 Температурный коэффициент модуля Юнга 572
 Теорема Хеллмана–Фейнмана 382
 Теория:
 аппроксимации 360
 борновского приближения 71
 молекулярной динамики 116
 поиска 384
 радиационного роста
 - Бакли 184
 - Гонзера 182
 - диффузионная 180
 - Коттрелла 183
 - термомеханическая 179

сопряженных градиентов 385,
 390–391, 394
 функционала плотности
 370–372, 375–377
 Хартри-Фока 371
 Теплопроводность (теплопередача)
 364, 436, 443–452, 455–457
 Термодинамическая:
 стабильность 520
 устойчивость 520, 564
 Термодинамический
 потенциал Гиббса 487
 Термостат 406
 Термостат Андерсена 405
 Топологическая модель 436,
 437, 442
 Тормозная способность
 вещества 24
 Точка перегиба 551
 Точка равных концентраций
 551, 594
 Точный фрактал 473
 Треугольник Таммана 593
 Трехмерная диаграмма 493
 Трехфазные равновесия 587
Угол рассеяния:
 в лабораторной системе 19
 в системе центра масс 19
 Униполярные дуги 345
 Упругие постоянные
 монокристаллов 572
 Уравнение:
 движения 41
 интерференционное 84
 кинетическое 133
 непрерывности 139
 состояния 142
 Шредингера 69, 369,
 372–374, 380, 435
 Эйлера 140
 Устойчивость решения задачи
 360, 401
Фаза 510, 514
 Фазовая диаграмма 489

Фазовое пространство 383–385, 388,
 390, 396, 399, 406, 410–415,
 421–423
 Фазовое пространство:
 Гельмгольца 410
 Гиббса 410
 Фазовый переход 436, 438, 442,
 451–454
 Фазовые переходы:
 1-го рода 594
 2-го рода 594
 методы описания
 - феноменологический 503
 - физико-эмпирический 503
 Фигуративная точка 555, 564,
 575, 600
 Фокусированные соударения 108
 Фокусон 111, 182
 Формула Резерфорда 48
 Фракталы 463–476
 Фрактальная размерность 464, 465,
 467, 469, 471, 472, 476
 Функция:
 волновая 69
 каскадная 119
 Лагранжа 40
 пороговая 118
 распределения вероятности 412
 распределения 132
 распределения фазового
 пространства 412
 цели 597, 598, 601
 экранирования 51
Химическая сила 495
 Химическая совместимость
 слоев материала 486
 Химический потенциал 496
 Химическое перемещение
 495
Частная производная 493
 Четырехмерный вектор 61
 Численные методы 353, 355,
 358, 360

Экспериментальные данные	пороговая
разнородные 597, 601	- дефектообразования 117
Экстенсивная переменная	- смещения 119
494, 523	распада 29
Экстинкционная длина 93, 94	фокусировки 110
Элементарная ячейка 17	Энтальпия:
Энергия:	смещения 601-603
взаимодействия 245	трехфазной реакции 587, 591
возбуждения 126	Энтропия 493
дополнительной фокусировки	Эргодическая система 396
115 кинетическая	Эффект:
- максимальная	блокировки 71, 103
передаваемая 38	каналирования 71, 96, 97
- относительная 27	Киркендалла 240
- передаваемая 20	Эффективность смещения 124
нейтронов деления 165	

Редактор *Е.Н. Кочубей*
Оригинал-макет изготовлен *С.В. Тялиной*

Подписано в печать 11.01.2021. Формат 60×84 1/16
Объем 39,0 п.л. Уч. изд. л. 39,0. Тираж 550 экз. Заказ № 1124Э.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
115409, Москва, Каширское ш., 31

ООО «Клуб печати»,
г. Москва, Марьиной Рощи 3-й проезд, дом 40, строение 1, офис 32.