

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ДИФФУЗИИ В КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ

Н.А. Азаренков, В.Е. Семенов, Н.Г. Стервеев, С.В. Литовченко, А.С. Посухов
Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
г. Харьков, Украина; E-mail: posuhov@pht.univer.kharkov.ua

Выполнено программное моделирование, позволяющее провести качественную оценку величины параметров диффузии радиоактивного изотопа в эвтектических сплавах с различной макро- и микроструктурой. Рассмотрен вариант определения коэффициентов диффузии в гетерофазных материалах с использованием изотопа ^{63}Ni , обладающего мягким β -излучением. Самопоглощение излучения устранено в результате контроля толщины напыляемой пленки с помощью кварцевого датчика. Экспериментально подобран порог дискриминации шумовых импульсов, поступающих с ФЭУ.

Структурные изменения, происходящие в конструкционных материалах в процессе высокотемпературной эксплуатации, определяются кинетикой протекающих в них диффузионных процессов [1,2]. Среди материалов новой техники заметное место занимают композиционные материалы эвтектического типа (ЭКМ), отличительной особенностью которых является возможность контролировать в процессе направленной кристаллизации размер, форму и распределение фазовых составляющих, а следовательно, и их физико-механические свойства [3, 4]. Применение ЭКМ в качестве жаропрочных материалов обусловлено их высокой структурной стабильностью вплоть до предплавления температур. В то же время ЭКМ довольно сложный объект исследования. При изменении дисперсности, а следовательно, и протяженности межфазных границ изменяется микроморфология фаз и строение их границ. При изучении диффузионных процессов в таких материалах, кроме объемной и зернограничной диффузии, следует учитывать диффузию по границам раздела фаз. Диффузионная проницаемость межфазных границ определяется, в первую очередь, их характером (когерентные, полуккогерентные, некогерентные), а вклад диффузии по границам в общий диффузионный поток зависит от их протяженности и ориентации. Отмеченная выше изолированность включений сильно затрудняет исследование диффузии по межфазным границам [5, 6]. Таким образом, очевидна необходимость как детального экспериментального исследования диффузии в гетерофазных материалах, так и моделирования различных физических процессов (диффузии), происходящих в них при различных условиях эксплуатации.

В настоящей работе определены параметры диффузии в гетерофазных сплавах на основе алюминия и никеля. Для повышения точности и надежности определения диффузионных параметров в ЭКМ использована усовершенствованная методика [7]. При-

менен вариант определения коэффициентов диффузии в гетерофазных материалах с помощью изотопа ^{63}Ni с мягким β -излучением, когда линейный коэффициент поглощения (μ) радиоактивного излучения (J) материалом исследуемого образца велик и $\frac{dJ}{dh} \ll \mu J$. Таким образом, интенсивность излучения пропорциональна концентрации диффундирующего вещества в слое образца (h), прилегающем к поверхности изотопа. Если толщина образца велика, а нанесенный радиоактивный слой достаточно тонкий, тогда отношение активностей после и до диффузионных отжигов определяется

$$\frac{J_t}{J_0} = \exp(z^2) \cdot \text{erf}(z) = \varphi(z),$$

где $\frac{dJ}{dh} \ll \mu J$. Определяя из опытов отношение активностей, находим z и, следовательно, коэффициент диффузии при заданной температуре. В нашем случае величина коэффициента поглощения излучения в данном веществе $\mu_{\text{Ni}} = (1,16 \pm 0,2) \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$. Определено, что при малых коэффициентах диффузии, когда глубина диффузии h мала, можно получить надежные результаты только в том случае, если радиоактивного слоя $a \ll h$. При глубине диффузии ~ 10 мкм толщина радиоактивного слоя не должна превышать 0,5 мкм. Поэтому в процессе напыления контроль толщины диффузионного слоя изотопа ^{63}Ni на поверхности исследуемых образцов (эвтектические сплавы Ni-NbC, Al-Al₃Ni) осуществляли с помощью двуканального кварцевого измерителя толщины КИТ-2МК, специально разработанного для контроля толщины пленок, наносимых в вакууме.

Прибор оснащен клавиатурой, ЖКИ-дисплеем и разъемом для подключения кабеля связи с компьютером.

По относительному изменению частоты кварцевого датчика отслеживается текущая толщина

пленки, скорость напыления, абсолютная частота датчика, время напыления слоя. Пределы измерения толщин пленок $\sim 10^{-4} \dots 1$ мкм с точностью до 10^{-4} мкм.

Структурная схема установки показана на рис. 1.

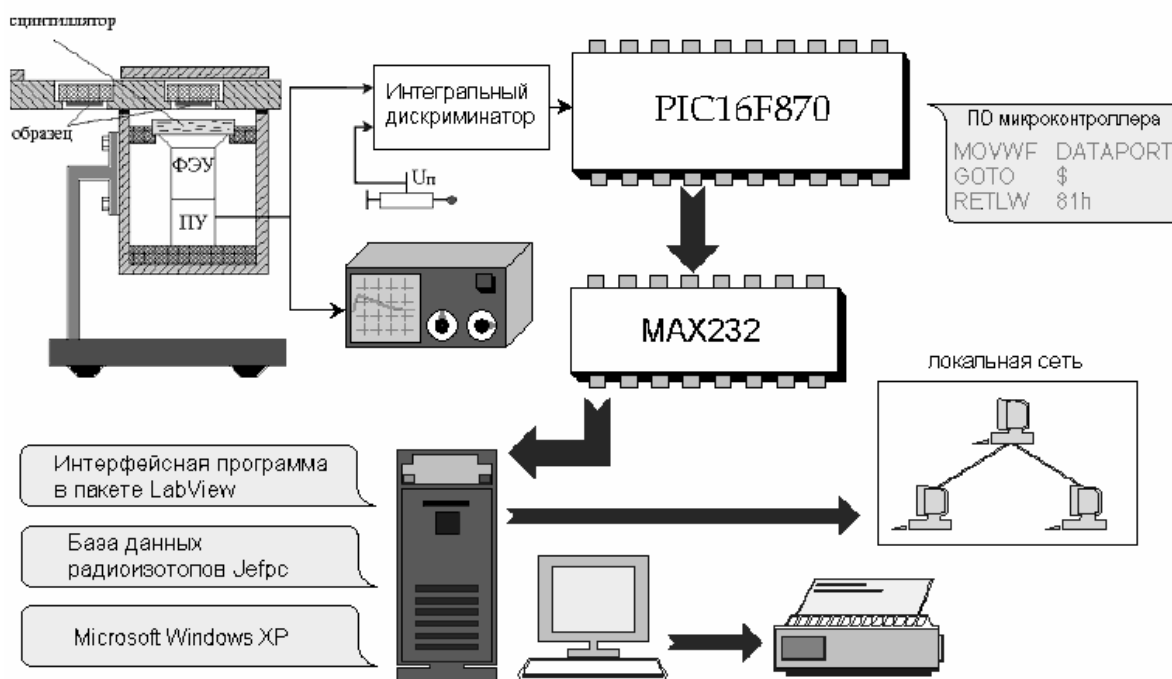


Рис. 1. Структурная схема установки

Согласно разработанной методике определены два основных режима работы установки, одним из которых является работа установки как сцинтилляционного спектрометра для изучения энергетических спектров исследуемых радионуклидов. Во втором счетном режиме излучение с исследуемого образца регистрируется сцинтиллятором и фотоэлектронным умножителем ФЭУ. Эти счетные импульсы подсчитываются электронным счетчиком, который программно встроен в микроконтроллер МК. Данные об интенсивности образца через преобразователь логических уровней СУ в стандарте RS 232C передаются в управляющий компьютер установки. При этом порог срабатывания дискриминатора подбирается экспериментально для максимального устранения шумовых импульсов ФЭУ.

Виртуальные панели управления измерительным комплексом и программа многоканального амплитудного анализатора реализованы в системе LabVIEW и содержат также базы данных химических элементов и радионуклидов. В качестве объекта исследования ЭКМ выбраны системы Al-Ni (модельная система) и Ni-NbC, которые в настоящее время используются как жаропрочный износостойкий материал [1, 8]. ЭКМ получены направленной кристаллизацией со скоростями (R) $0,14 \dots 13,8 \cdot 10^5$ м/с, градиент температуры G составлял $70 \dots 120$ град/см.

Микроструктура образцов с пространственно упорядоченным, регулярным расположением фаз приведена на рис. 2, 3.

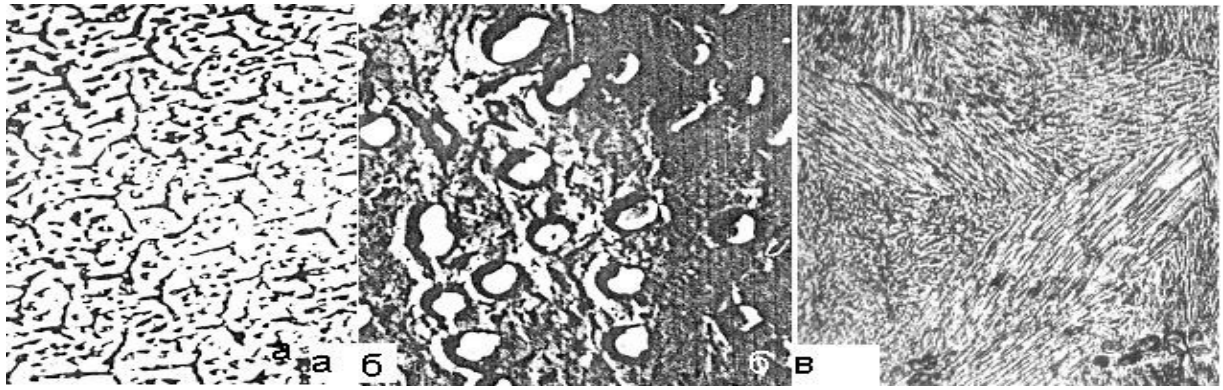


Рис. 2. Микроструктура эвтектической композиции Ni-NbC:
 а – $R=0,68 \cdot 10^{-5}$ м/с, попер.сеч; $\times 500$; б – $R=0,31 \cdot 10^{-5}$ м/с; попер. сеч; $\times 16000$; в – литая структура; $\times 220$

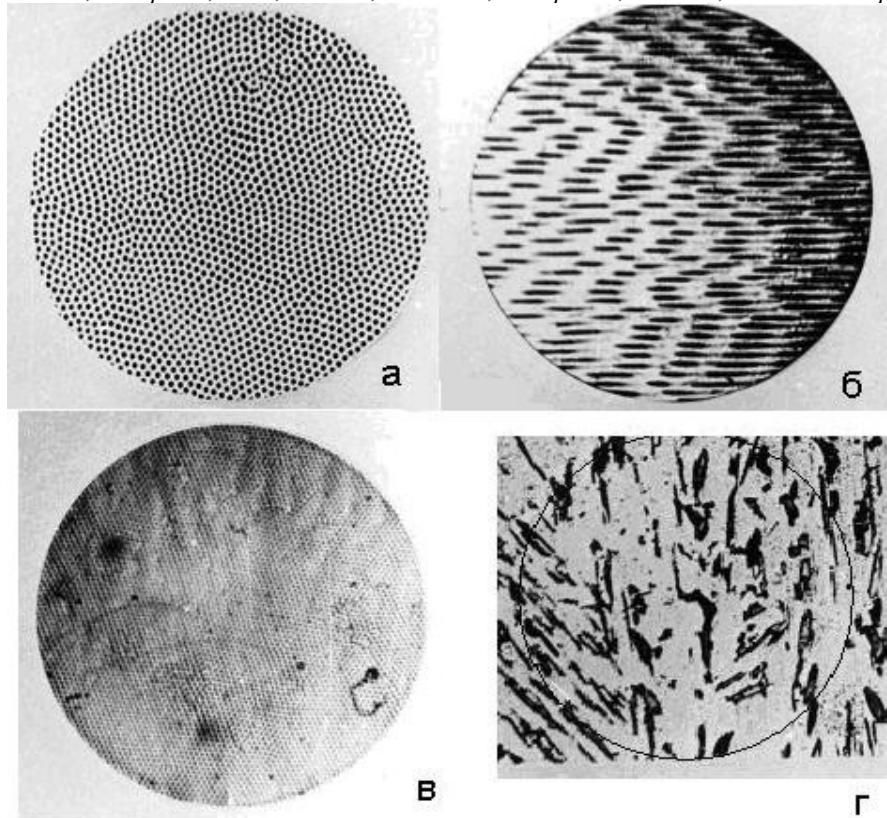


Рис. 3. Микроструктура композиции Al-Ni: а – $R=6,8 \cdot 10^{-5}$ м/с, попер. сеч; $\times 650$; б – $R=5,55 \cdot 10^{-5}$ м/с, прод. сеч; $\times 600$; в – $R=13,8 \cdot 10^{-5}$ м/с, попер. сеч; $\times 850$; г – литая структура; $\times 250$

В квазибинарном сплаве Ni-NbC рост фазовых составляющих происходил по направлению $\langle 110 \rangle \text{Ni} \parallel \langle 111 \rangle \text{NbC}$. При изменении скорости кристаллизации морфология фаз изменяется от трехлестковой к стержневой. Период идентичности микроструктуры (λ) связан со скоростью кристаллизации для системы Ni-NbC соотношением $\lambda = A \cdot R^{-0.5}$, где $A=4 \cdot 10^{-8} \text{ м}^{1.5} \text{ с}^{-0.5}$ (аналогично для системы Al-Ni). По данным металлографического и электронно-микроскопического анализов сплавов установлена связь между средней плотностью (ρ)

волокон (NbC , Al_3Ni) и дисперсностью $\lambda = \left(\frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{\rho} \right)^{1/2}$.

В исследуемом диапазоне скоростей кристаллизации сплава Al_3Ni диаметр стержней составлял 6,54...0,93 мкм. Температурная зависимость параметров диффузии системы Al-Ni приведена на рис. 4,б,в. Как видно, обнаружено заметное изменение коэффициента диффузии от дисперсности и микроморфологии фаз.

Согласно модели независимых диффузионных потоков атомов коэффициент диффузии в композите

$$D_{\text{эфт}} = D_{\text{об}} + LD_{\text{сп}}, \quad (1)$$

где L – величина, связанная с протяженностью границы раздела (ГР) и зависящая от скорости кристаллизации, т.е. $L = A \rho d$, где A – константа; ρ – плотность; d – диаметр волокон.

Можно считать, что диаметр волокон d при заданной температуре не изменяется с увеличением дисперсности композита, так как величина поверхности, занятой волокнами, при неизменной их длине не меняется вследствие постоянства объема (~11 об.%) армирующей фазы. Величина $D_{\text{сп}}$ также остается постоянной в предположении, что структура межфазной границы не будет существенно зависеть от дисперсности армирующей фазы, что наиболее характерно для композита Al_3Ni .

Как установлено, диффузия по армирующим фазам в исследуемых интервалах температур мала. При таких условиях коэффициент диффузии

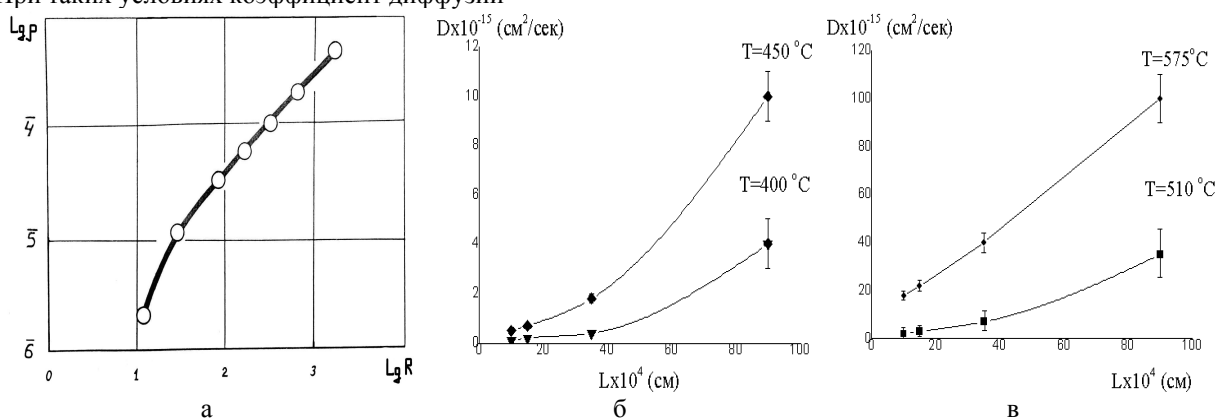


Рис. 4. Зависимость плотности волокон и параметров диффузии от скорости кристаллизации R (ЭК $\text{Al}-\text{Al}_3\text{Ni}$): а – зависимость плотности волокон ρ от скорости кристаллизации; б, в – изменение коэффициента диффузии D от протяженности межфазных границ L

Определено, что направленно-закристаллизованные композиты отличаются высокой диффузионной проницаемостью по сравнению с чистой матрицей. Так для монокристаллической матрицы Al величина $D_0 = 0,91 \cdot 10^{-3}$, $D_0(\text{Al}-\text{Al}_3\text{Ni}) = 0,13 \cdot 10^{-4}$ (при $R = 2,2 \cdot 10^5$ м/с). Последнее объясняется не только наличием межфазной поверхности, но и зоны с повышенной плотностью дислокаций вокруг упрочняющей фазы. Как известно, наличие дислокационных сеток на поверхности раздела уменьшает упругую энергию системы. В простой модели [6] поверхности раздела с краевой дислокацией расстояние S между дислокациями на поверхности раздела определяется: $S = \frac{1}{2}(d_1 + d_2)\delta^{-1}$, где d_1 и d_2 – параметры решеток фаз; δ – несоответствие параметров, т.е. $\delta = \frac{2(d_1 - d_2)}{d_1 + d_2}$.

$$D_{\text{эфт}} = D_{\text{об}} + CD_{\text{сп}}R^{1/2}, \quad (2)$$

где C – постоянная.

Таким образом, из простейшей модели независимых потоков следует, что эффективный коэффициент диффузии должен линейно зависеть от протяженности межфазных границ. Однако согласно экспериментальным данным линейная зависимость наблюдается лишь при высоких температурах.

При низких температурах зависимость $D = D(L)$ значительно отклоняется от линейной (см. рис. 4, б, в). Причиной такого отклонения является наличие вблизи межфазных границ зоны неравновесных дефектов, обусловленных, в частности, термическими напряжениями. В области высоких температур роль неравновесных дефектов снижается, и предсказанное моделью независимых потоков соотношение (1) выполняется.

В системе $\text{Al}-\text{Al}_3\text{Ni}$ направление роста (НР) $\langle 010 \rangle_{\text{Al}_3\text{Ni}} \parallel \langle 100 \rangle_{\text{Al}}$, поверхность раздела ПР $\parallel \langle 001 \rangle_{\text{Al}_3\text{Ni}} \parallel \langle 331 \rangle_{\text{Al}}$. Определено, что в этой системе расстояние между дислокациями на поверхности раздела $S = 110$ Å. В изученных композитах плоскости сопряжения фаз ориентированы так, что несоответствия межатомных расстояний в главных направлениях минимальны. При этом общая энергия понижена вследствие возникающих дислокаций на поверхности раздела двух твердых фаз, которые снимают несоответствие параметров и локализуют деформационную энергию вблизи поверхности раздела границ фаз (ГФ), что влияет на диффузионную проницаемость сплавов.

Для системы $\text{Ni}-\text{NbC}$ установлено следующее.

1. В объемно-закристаллизованном сплаве энергия активации Q близка к энергии активации в монокристаллическом Ni (рис. 5, а, б).

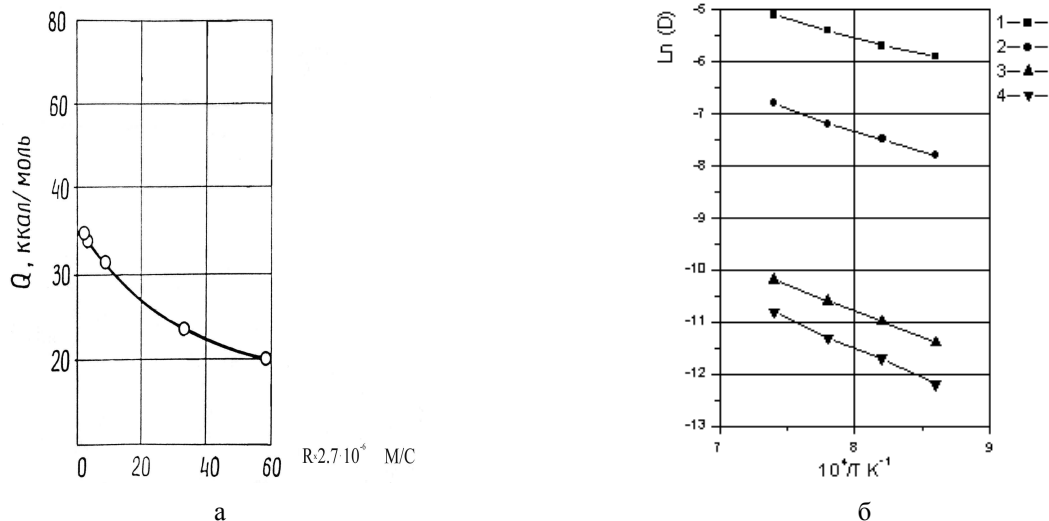


Рис. 5. Параметры диффузии эвтектических композитов:

а - изменение энергии активации Q в зависимости от скорости кристаллизации (ЭК Al-Al₃Ni);
 б - температурная зависимость коэффициента диффузии ЭК Ni-NbC: 1, 2 - $R(\times 10^{-5}) = 3.45; 0.68$ м/с;
 3 - изотропная структура; 4 - монокристаллический никель

По-видимому, неблагоприятная ориентация ГФ по отношению к потоку диффундирующих атомов приводит к тому, что роль диффузии по ГФ оказывается незначительной.

2. В направленно-закристаллизованном сплаве границы ориентированы в направлении потока диффундирующих атомов, и диффузия по ним играет существенную роль, о чем свидетельствует низкая эффективная энергия активации, которая значительно ниже, чем в монокристаллах никеля. Величина Q уменьшается по мере роста скорости кристаллизации, т.е. протяженности межфазных границ (см. рис. 5, б, кривые 1, 2). Это уменьшение согласуется с выводами модели [6], соответственно которой в некоторой области температур, где объемные и граничные диффузионные потоки сопоставимы, должно наблюдаться уменьшение эффективной энергии активации с ростом дисперсности. При этом то обстоятельство, что диффузия по границам играет преимущественную роль при высоких температурах, объясняется большой протяженностью ГФ. Не исключено, что снижение эффективной энергии активации при росте R от $0,68 \cdot 10^{-5}$ до $3,2 \cdot 10^{-5}$ м/с связано с изменением характера микроструктуры (морфологический псевдопереход), который может влиять на состояние границ и прилегающих к ним областей матрицы [8]. Увеличение эффективной энергии активации при дальнейшем повышении R до $13,8 \cdot 10^{-5}$ м/с обусловлено возникающей в сплавах колонийной структурой и связанным с этим изменением ориентации значительной части межфазных границ от общего направления диффузии.

Существенное влияние на параметры диффузии оказывают термические напряжения. Определено, что при быстром охлаждении сплава от температуры ликвидуса до комнатной температуры в никелевой матрице (система Ni-NbC) возникает напряжение

$$\sigma_i = \frac{V_a E_a E_i \cdot \Delta \alpha \cdot \Delta T}{V_a E_a + V_i E_i},$$

где V_a , V_i – объемные доли волокна (карбида) и матрицы соответственно; E_a , E_i – их модули упругости, равные 247 и 345 ГПа; $\Delta \alpha$ – разница коэффициентов линейного расширения в интервале температур ΔT ($\Delta \alpha = 10 \cdot 10^{-6}$ C⁻¹). Соответствующее напряжение, вызывающее упругую деформацию волокна (NbC), составляет ~2760 МПа (сжатие). Таким образом, в результате возникающих напряжений почти половина межфазных граничных дислокаций может переместиться в объем матрицы, формируя субзернистую структуру, которая оказывает влияние на диффузионную проницаемость сплава. Отметим, что эффективная энергия активации диффузии ⁶³Ni в композите Ni-NbC (при $R=3,2 \cdot 10^{-5}$ м/с) составляет приблизительно ~0.5 от энергии активации в монокристалле никеля ($Q_{Ni} = 65500$ кал/моль, $D_0 = 3.09 \pm 0.2$ см²/с), что достаточно близко к соотношению энергий активации диффузии по границам к объему зерен.

ВЫВОДЫ

Разработанный измерительный комплекс позволяет, наряду с высокой эффективностью определения параметров диффузии и возможностью использования изотопов с различными периодами полураспада, моделировать диффузионные процессы в сплавах.

Показано, что без изменения аппаратной части и с относительно простой адаптацией программного обеспечения, возможно проведение работ по сцинтилляционной радиометрии и спектрометрии ионизирующих излучений в ядерной физике.

Проведенные анализы модели независимых потоков в ЭКМ показывают, что эффективные коэффициенты диффузии изотопа ^{63}Ni в алюминиевых и никелевых сплавах должны линейно зависеть от протяженности межфазных границ. Однако такая зависимость наблюдается только при высоких температурах, тогда как при низких – величина $D_{\text{эф}}$ зависит от L нелинейным образом. Определяющее влияние на диффузионные процессы в ЭКМ оказывают наличие полукогерентных границ раздела, термические напряжения, условия формирования композитной микроструктуры.

При высоких скоростях кристаллизации сплавов наблюдается движение дислокаций с межфазной поверхности в матрицу, расширяя межфазную область, которая является участком повышенной диффузионной проницаемости.

Существование однозначной кристаллографической связи между фазами в ЭКМ является результатом хорошей степени атомного согласования сопрягающихся плоскостей на поверхности раздела. Это обуславливает стабильность физико-механических свойств композитов в различных условиях эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Прогресивні матеріали і технології*. Київ: «Академпериодика», 2003, т. 2, 652 с.

МОДЕЛЮВАННЯ ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ДИФУЗІЇ У КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ З ВИКОРИСТАННЯМ РАДІОАКТИВНИХ ІЗОТОПІВ

М.О. Азаренков, В.Є. Семененко, М.Г. Стервоєдов, С.В. Литовченко, О.С. Посухов

Виконане програмне моделювання, що дозволяє провести якісну оцінку величини параметрів дифузії радіоактивного ізотопу у евтектичних сплавах з різною макро- та мікроструктурою. Розглянутий варіант визначення коефіцієнтів дифузії у гетерофазних матеріалах з використанням ізотопу ^{63}Ni , володіючого м'яким β -випромінюванням. Самопоглинання випромінювання вилучено в результаті контролю товщини ізотопу за рахунок кварцового сенсору. Експериментально підібраний поріг дискримінації шумових імпульсів, потрапляючих з ФЕП.

MODELING OF DIFFUZION PROCESSES AND EXPERIMENTAL DEFINITION PARAMETERS OF DIFFUZION IN CONSTRUCTIONAL MATERIALS WITH USE OF RADIOACTIVE ISOTOPES

N.A. Azarenkov, V.E. Semenenko, N.G. Stervoyedov, S.V. Litovchenko, A.S. Posuhov

The program modeling allowing to lead a qualitative estimation of size diffusion parameters of a radioactive isotope in eutectic alloys with various macro- and microstructure is executed. The variant of definition of factors диффузии in heterophase materials with use of an isotope ^{63}Ni , having soft is considered β -radiation. The self-absorption of radiation is eliminated, at the expense of introduction in the circuit evaporation quartz measurement device for the control of thickness of an isotope. The threshold of discrimination noise of pulses acting with photomultiplier is picked experimentally up.

2. J.R. Fernandez, A.M. Monti. Point defect diffusion in complex alloys // *PM*. 2004, Munich, Germany, p. 184–189.
3. V.M. Azhaza, N.A. Azarenkov, V.E. Semenenko, V.V. Podzolkova. Microstructure and hardness of natural composite materials // *Materials Int. Conf. "Modern Materials Science: Achievements and Problems"*, Sept., Kiev, 2005, v. 1, p. 15–17.
4. В.Е. Семененко, Н.Н. Пилипенко. Высокопрочные износостойкие композиты // *Сверхтвердые материалы*. 2006, №5, с. 72–78.
5. В.Е. Семененко, М.А. Тихоновский. Диффузия радиоактивного никеля в гетерофазных материалах с контролируемой микроструктурой. // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1998, в. 3(69), с. 151–152.
6. J.V. Zitveld, H. Endo. Diffusion in nickel alloys // *Non Cryst. Solids*. 2005, v. 728, p. 205–207.
7. А.Е. Бородавка, А.С. Посухов, В.Е. Семененко, С.Н. Стервоєдов. Компьютеризированный комплекс для исследования процессов диффузии в металлах и сплавах радиоактивным методом // *Радиофизика и электроника*. 2005, №4, с. 162–165.
8. М.А. Тихоновский. Исследование направленных фазовых превращений и разработка микрокомпозитных материалов в ННЦ ХФТИ // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники» (14)*. 2004, №6, с. 115–127.