

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

На правах рукописи

Посухов Александр Сергеевич

УДК 539.219.3

**ИНТЕГРИРОВАННАЯ ИНФОРМАЦИОННО-  
АНАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ДИФФУЗИИ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ  
РАДИАЦИОННЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ НАГРУЗКАХ**

01.04.01 – физика приборов, элементов и систем

Диссертация на соискание научной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

Стервеедов Николай Григорьевич

кандидат технических наук, доцент

Сумы – 2012

## СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ .....	2
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	4
ВВЕДЕНИЕ .....	5
РАЗДЕЛ 1 АНАЛИЗ ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ .....	12
1.1. Информационно-измерительные системы в материаловедении и физике твердого тела .....	12
1.1.1. Физические основы построения информационно-аналитических систем для исследования диффузии .....	13
1.2. Методы и установки для исследования диффузионных характеристик композиционных материалов .....	16
1.3. Моделирование и сравнение с экспериментом .....	20
1.3.1. Методологии построения моделей .....	27
1.3.2. Межатомные потенциалы .....	27
1.3.3. Моделирование молекулярной динамики .....	27
1.3.4. Моделирование молекулярной статики .....	29
1.3.5. Моделирование диффузии методом Монте-Карло .....	30
1.3.6. Моделирование диффузии внутри кристаллической решетки .....	31
1.4. Постановка задачи .....	36
РАЗДЕЛ 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	38
2.1. Экспериментальное оборудование и методы исследований .....	38
2.1.1. Подготовка образцов для исследования .....	38
2.1.2. Стенд для исследования диффузии при тепловых, радиационных и циклических механических нагрузках .....	45
2.1.3. АРМ для исследования диффузии методом радиоактивных изотопов .....	48
2.1.4. Исследование диффузии в тонкопленочных структурах методом РФЭС .....	50
2.1.5. Программное обеспечение для управления и моделирования тепловых и радиационных циклических воздействий .....	54
2.2. Диффузионные исследования композиции Ni-Ni <sub>3</sub> V .....	56

2.2.1. Преимущество метода радиоактивных изотопов для исследования композиции .....	56
2.2.2. Эффекты усиления диффузионных процессов при циклических тепловых и радиационных воздействиях.....	64
2.3. Моделирование диффузионных процессов и экспериментальное определение параметров диффузии в конструкционных материалах с использованием радиоактивных изотопов.....	66
Выводы к разделу 2 .....	75
<b>РАЗДЕЛ 3 РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФФУЗИИ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ И РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ .....</b>	<b>77</b>
3.1. Образование дефектов при радиационном воздействии на металлы и сплавы. ....	78
3.2. Стационарный механизм радиационно-стимулированной диффузии..	88
3.3. Феноменологическая модель механизма ускорения диффузии при радиационном воздействии .....	95
3.4. Механизм ускорения диффузии при механическом воздействии.....	101
3.5. Информационно-измерительный комплекс для исследования диффузии .....	105
3.6. Радиометр-спектрометр .....	106
3.7. Стенд для создания механических нагрузок.....	107
Выводы к разделу 3 .....	109
<b>РАЗДЕЛ 4 ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФФУЗИИ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ .....</b>	<b>110</b>
4.1. Постановка задачи .....	111
4.2. Экспериментальная проверка метода .....	114
4.3. Модернизированный абсорбционный метод.....	117
4.3.1. Экспериментальная проверка метода .....	120
Выводы к разделу 4 .....	122
<b>ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ .....</b>	<b>123</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....</b>	<b>125</b>
<b>СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ .....</b>	<b>141</b>

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ИС	–	информационная система
ИИС	–	информационно-измерительная система
ИУС	–	информационно-управляющая система
ИАС	–	информационно-аналитическая система
СПР	–	система принятия решений
ПК	–	персональный компьютер
ЭКМ	–	эвтектический композиционный материал
КМ	–	конструкционный материал
ПО	–	программное обеспечение
ТФХ	–	теплофизические характеристики
АСУ	–	автоматизированная система управления
ТП	–	технологический процесс
АРМ	–	автоматизированное рабочее место
МК	–	микроконтроллер
ИД	–	интегральный дискриминатор
ПУ	–	предварительный усилитель
ФЭУ	–	фотоэлектронный умножитель
ОСЦ	–	осциллограф
СУ	–	согласователь логических уровней
ЭИЛ	–	электроискровое легирование
ММК	–	метод Монте-Карло
МС	–	молекулярная статика
МД	–	молекулярная динамика

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается значительный интерес к исследованию параметров диффузии в композиционных материалах, которые в большинстве своем являются гетерофазными [1]. Такие материалы являются основой реакторных сталей, материалов газовых и паровых турбин, используются в металлургии и микроэлектронике. Обладая высокой жаропрочностью и радиационной стойкостью, конструкционные материалы эвтектического типа демонстрируют стабильность механических свойств вплоть до  $0,85 T_{пл}$  [2]. Их стабильность, особенно в экстремальных условиях, определяется в основном диффузионными процессами. При оценке эксплуатационной надежности таких металлов и сплавов следует кроме объемной диффузии учитывать процессы массопереноса по границам фаз. Современный подход к определению физико-механических свойств сплавов заключается в построении моделей протекания диффузии, дающих возможность при сравнительно небольших затратах прогнозировать поведение материалов в заданных условиях эксплуатации. Однако, для построения такой модели необходимо понимание физических механизмов протекания диффузии в исследуемых материалах, а также наличие численных значений основных параметров диффузии (энергия активации, предэкспоненциальный множитель) и условий внешнего воздействия на материал. Это обстоятельство предполагает разработку новых высокоточных методов, использующих высокотехнологичные средства и современную элементную базу, для определения параметров диффузии [3].

С учетом вышеизложенного, работы, связанные с разработкой новых методов и аппаратно-программных комплексов для исследования параметров диффузии и создание моделей протекания диффузии при наличии термического, механического или радиационного воздействия, актуальны как для решения фундаментальных проблем физики материалов и приборов, так

и с точки зрения практического применения при исследовании процессов и внедрении технологий.

**Актуальность работы.** Диффузия является определяющим физическим процессом, влияющим на свойства материалов при производстве и стабильность их эксплуатационных характеристик, особенно при критических режимах работы [4]. При этом диффузионные потоки, помимо градиентов концентраций компонентов, могут при соответствующих условиях в большей степени определяться градиентами других интенсивных параметров и внешними силами, а связь между потоками и силами описывается феноменологическими уравнениями термодинамики необратимых процессов. Протекающие при механических и радиационных нагрузках диффузионные процессы в композиционных материалах, в частности, в сплавах с металлической матрицей, можно охарактеризовать большим количеством параметров, контролировать которые в ходе технологического процесса (ТП) весьма затруднительно либо практически невозможно [5]. Это обстоятельство предполагает разработку новых высокоточных методов, приборов, систем, а также их элементов для определения параметров диффузии в сплавах.

Это обуславливает актуальность темы диссертации, направленной на поиск нового решения научной задачи современного приборостроения, суть которой заключается в разработке физических основ для построения инструментальных средств исследования диффузии при силовых нагрузках, в частности, создание информационно-аналитической системы (ИАС) для измерения и анализа параметров диффузии в композиционных материалах с металлической матрицей. Также это обуславливает необходимость проведения исследований в данном направлении.

**Связь работы с научными программами, планами, темами.** Выбранное в диссертационной работе направление научных исследований является частью работ, которые проводятся на физико-техническом факультете и факультете компьютерных наук Харьковского национального

университета имени В.Н. Каразина Министерства образования и науки, молодежи и спорта Украины, и связано с выполнением следующих научно-исследовательских тем:

- № 0106U003135 «Исследование стабильности структуры пространственно- неоднородных конденсированных сред» (2006-2008 гг.);
- № 0107U007517 «Исследование структурно-фазовых превращений и ядерных трансмутационных эффектов в циркониевых сплавах для ядерной энергетики» (2007-2008 гг.);
- № 0107U010822 «Разработка методического обеспечения системы подготовки кадров для ядерной энергетики, сертификации и систем качества» (2007-2008 гг.);
- № 0109U001452 «Динамические и структурные процессы в веществах и мультимасштабное моделирование материалов на нано-, мезо- и макроуровне» (2009-2011 гг.).

**Цель и задание исследования.** Целью исследования является повышение скорости и точности определения диффузионных параметров, разработка моделей и методов исследования в композиционных материалах при тепловых, радиационных и механических нагрузках.

Для достижения поставленной цели в **работе решены следующие задачи:**

- проведен анализ требований, предъявляемых к системам измерения параметров диффузии в металлах, сплавах и композиционных материалах;
- разработано программное обеспечение для восстановления концентрационных профилей элементов, диффундирующих в металлах и сплавах, на основе экспериментальных и априорных данных;
- создан аппаратно-программный комплекс для исследования параметров диффузии радиоизотопным методом;
- исследована специфика протекания диффузионных процессов при внешнем воздействии;

- уточнены модели процесса ускорения диффузии при облучении ионами средних энергий и при механических нагрузках;
- разработан новый градиентный метод и алгоритмы определения параметров диффузии;
- разработан и создан аппаратно-программный комплекс для реализации градиентного метода определения параметров диффузии.

**Объект исследования** – диффузионные процессы в композиционных материалах в условиях радиационного и механического воздействия.

**Предмет исследования** – эффективность аппаратно-программного комплекса и интеллектуальных приборов при исследовании диффузии в композиционных материалах изотопными методами.

**Методы исследования** – комплекс экспериментальных и аналитических методов, включающих в себя методы решения уравнений математической физики, методы теплофизических и реологических измерений, численные методы, методы вакуумного напыления, методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и радиометрии.

#### **Научная новизна полученных результатов.**

1. Впервые предложен новый метод и создана информационно-аналитическая система для определения параметров диффузии в металлах и сплавах, которые позволяют определять энергию активации и предэкспоненциальный множитель за одну экспозицию.

2. Впервые построена феноменологическая модель ускорения диффузии в металлах и сплавах при радиационном воздействии ионами средних энергий, которая учитывает развитие каскадов дефектов при бомбардировке, и предложен аппаратно-программный комплекс, который позволяет осуществлять лабораторную оценку параметров диффузии при радиационном повреждении материала.

3. Получили дальнейшее развитие инструментальные средства исследования диффузии в композиционных материалах при механическом



воздействию за счет оптимизации аппаратно-программного комплекса для управления и контроля параметров эксперимента.

4. Усовершенствованы аппаратно-программные средства определения параметров диффузии в металлах и сплавах радиоизотопным методом, что позволило ускорить процесс определения параметров диффузии абсорбционными методиками, увеличить точность эксперимента за счет учета периода полураспада изотопа и дифференциального режима работы спектрометра.

**Практическое значение полученных результатов.** Теоретические разработки и экспериментальные исследования реализованы в виде информационно-аналитической системы, позволяющей определить возможность применения сплава в жестких условиях эксплуатации (высокая температура, радиационное и механическое воздействие), а также возможность длительной эксплуатации в подобных условиях. Определение параметров диффузии в конструкционных материалах доведено до конкретных методик, которые за счет применения новых аппаратно-программных решений, значительно, на один - два порядка, позволили сократить время определения таких параметров диффузии, как энергия активации и предэкспоненциальный множитель. Результаты исследований могут быть использованы для разработки новейших приборов и систем для исследования параметров диффузии в тонких пленках. В настоящее время результаты работы вместе с созданной аппаратной частью используются в качестве лабораторных работ для студентов кафедры материалов реакторостроения, а также в научном процессе в физико-технологическом центре МОН и НАН Украины.

**Личный вклад соискателя** состоит в поиске и анализе литературных источников, проведении экспериментальных исследований. Постановка целей и задач исследований и обсуждение полученных результатов проводились с научным руководителем канд. техн. наук Стервеевым Н.Г., а также с канд. физ.-мат. наук Семененко В.Е и академиком НАН Украины

Азаренковым Н.А. Автором самостоятельно получены образцы для исследований, проводились измерения и обработка полученных результатов. Во всех опубликованных материалах [1\*-12\*] собственный вклад соискателя состоит в разработке и создании аппаратной части эксперимента [1\*-5\*], проведении высокоразрешающих экспериментальных измерений, вычислении параметров диффузии для предложенных материалов, расчета концентрационных кривых для исследуемых материалов. Соискатель также принимал участие в лабораторном моделировании кривых распределения концентрации диффузанта [3\*,5\*], а также в разработке программного обеспечения [1\*,3\*-5\*,12\*] и расчетах параметров диффузии [1\*-5\*,8\*]. Кроме того, во всех работах диссертант принимал активное участие в анализе и интерпретации результатов исследований, написании статей.

Основные научные результаты докладывались лично автором на научных семинарах и конференциях. Все работы написаны автором в соавторстве.

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты исследований, которые изложены в диссертационной работе, были доложены и обсуждены на следующих научных конференциях: IV, VI, VII Харьковская конференция молодых ученых "РАДИОФИЗИКА и ЭЛЕКТРОНИКА" (Харьков 2004, 2006 -2007 гг.); International Young Scientist Conference DonGTU, (Донецк, 2005 г.); IV международный форум «Информационные технологии и кибернетика», (Днепропетровск, 2006г); XVII International Conference On Physics Of Radiation Phenomena And Radiation Material Science. (Алушта, 2006 г.); 11 Международный молодежный форум "Радиоэлектроника и молодежь в XXI веке", (Харьков, 2007 г.); Школа-семинар молодых ученых "Рост кристаллов", (Харьков, 2008 г.); VI Международная научно-техническая конференция «Актуальные вопросы теоретической и прикладной биофизики, физики и химии» БФФХ – 2010, (Севастополь, 2010 г.).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 12 научных работ, из которых 8 статей и 4 доклада на конференциях. Список публикаций приведен в конце диссертационной работы.

**Структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех разделов, заключения, списка использованных литературных источников, списка опубликованных работ. Полный объем диссертации составляет 142 страницы, в т.ч. 102 страницы основного текста, 45 рисунков и 2 таблицы по тексту, в т.ч. 28 рис. и 2 табл. на отдельных 18 листах; списка литературных источников из 142 наименований на 16 страницах, списка опубликованных работ на 2 страницах.

# РАЗДЕЛ 1

## АНАЛИЗ ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ

### 1.1. Информационно-измерительные системы в материаловедении и физике твердого тела

Структурные изменения, происходящие в металлах и сплавах в процессе кристаллизации, термической и химико-термической обработки, а также в результате высокотемпературной эксплуатации, во многом определяются диффузионной подвижностью атомов в кристаллической решетке сплавов.

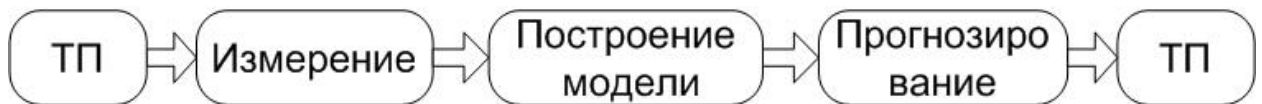
Следует отметить, что подвижность атомов количественно определяется коэффициентом диффузии, который является одной из основных характеристик жаропрочности сплавов.

При построении моделей диффузии в твердых телах, главным образом в металлах и сплавах, необходимо обратить внимание на физико-химические методы исследования, которые основаны на измерениях распределения концентрации диффундирующего вещества в исследуемом образце в зависимости от времени и температуры диффузионного отжига. При этом есть два пути получения данных о распределении концентрации. Первый заключается в использовании инструментальных средств для прямого ее измерения в различных частях исследуемого образца с помощью спектроскопических, рентгенографических, электронно-графических, металлографических, химических, радиоактивных и других методов. Второй предполагает анализ характера изменения некоторых физических свойств металлов и сплавов, вызванных проникновением диффундирующего вещества. Это методы, основанные на изучении микротвердости, спекания, электропроводности, коэффициента термо-ЭДС и др.

Следует также отметить, что метод радиоактивных изотопов имеет несомненное преимущество перед остальными методами, так как он дает

возможность определять параметры самодиффузии в различных металлах, имеющих радиоактивные изотопы.

Применение вычислительной техники дало возможность ускорить расчеты параметров диффузии и построение моделей диффузии [1,5-9, 13]. Так совокупность инструментальных средств, персонального компьютера (ПК), математического, алгоритмического и программного обеспечения (ПО) являют собой полноценную информационно-измерительную систему (ИИС) [10]. Под математическим и программным обеспечением понимаются алгоритмы, модели и математические методы, необходимые для решения задач ИИС. ИИС позволяет проводить ТП определения параметров диффузии по схеме [11,12]:



Такой подход дает возможность построить полный цикл исследования свойств материала, включая подготовку и производство материала для исследования [14-31, 38]. Наиболее трудоемким процессом в цикле исследования является определение диффузионных параметров [34-37, 39-41]. Обладая данными по параметрам диффузии в конструкционных материалах (КМ), можно прогнозировать их поведение в тех или иных условиях, в том числе и в условиях, которые физически реализовать сложно, либо опасно [42].

Для того чтоб было ясно, какие задачи практически приходится решать, необходимо рассмотреть основные законы диффузии.

### **1.1.1. Физические основы построения информационно-аналитических систем для исследования диффузии**

Диффузия является процессом, при котором вещество переходит из одной части системы в другую в результате беспорядочных движений атомов. Уравнения диффузии, так же как и теплопроводности и

электропроводности, являются уравнениями переноса. В этом смысле между этими явлениями существует формальная аналогия.

Впервые качественный метод расчета диффузии дал Фик, приспособив для этого уравнения теплопроводности, выведенные Фурье. Он исходил из гипотезы, что в изотропной среде количество диффундирующего вещества  $Q$ , переходящее за единицу времени через единицу площади поперечного сечения, пропорционально градиенту концентрации, измеряемому по нормали к этому сечению:

$$Q = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.1)$$

Это уравнение является первым законом Фика для стационарного потока. В данном случае  $c$  – это концентрация диффундирующего вещества,  $x$  – координата.

Коэффициент пропорциональности  $D$  называется коэффициентом диффузии. Так как  $c$  характеризует количество вещества в единице объема, то из (1.1) легко видеть, что  $D$  имеет размерность  $L^2T^{-1}$ , где  $L$  – длина, а  $T$  – время.  $D$  обычно выражается в  $см^2 \cdot сек^{-1}$  или  $см^2 \cdot сутки^{-1}$ .

Закон Фика по форме подобен закону Фурье для потока тепла [31], который пропорционален градиенту температуры, или закону Ома, где фигурирует градиент электрического потенциала.

При диффузии в сплавах различают: диффузию при наличии градиента концентрации – это химическая диффузия (взаимная диффузия), и диффузию при отсутствии градиента концентрации, о которой обычно судят по измерениям с помощью радиоактивных изотопов, – это самодиффузия. Под самодиффузией в узком смысле слова понимают диффузию атомов  $A$  в веществе, состоящем только из атомов  $A$ .

Если поток нестационарный, то концентрацию нанесенного вещества  $c$  вдоль прутка после диффузионного отжига (при условии, что толщина

нанесенного слоя мала  $h \ll l$ , и поток через плоскость  $x = 0$  отсутствует), можно определить по формуле:

$$c = \frac{c_0 h}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right) = A \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right), \quad (1.2)$$

где  $x$  – расстояние по нормали от исходной пленки нанесенного вещества,  $c_0$  – константа, выражающая начальное количество диффундирующего вещества,  $t$  – время диффузии.

Если поток вещества через плоскость  $x = 0$  отсутствует, то в любой момент времени  $t > 0$  диффундирующее вещество не поступает в тело извне, а целиком находится в объеме. Но так как в реальных системах растворимость диффундирующего вещества, как правило, ограничена, то вещество продолжает поступать в диффузионную зону (т.е. в тело) и при  $t \neq 0$ . Таким образом, поток вещества через плоскость  $x = 0$  при этом нарушается, количество вещества в диффузионной зоне меняется со временем. Поток вещества через плоскость  $x = 0$  играет роль в первые моменты диффузии. С течением времени реальный источник вещества (слой конечных размеров, нанесенный на поверхность) постепенно иссякает, и распределение концентраций все больше приближается к идеальному, описываемому формулой (1.2), и соответствующему диффузии из гипотетического бесконечно тонкого слоя. Решение уравнения (1.2) удовлетворяет граничным условиям задачи, так как в начальный момент времени  $t$ :

$$c(x, 0) \rightarrow 0 \text{ при } x > 0$$

$$c(x, 0) \rightarrow c_0 \text{ при } x = 0$$

Из уравнения (1.2) следует, что зависимость  $\lg c$  от  $x^2$  является линейной:

$$\lg c = \lg A - \frac{0.4343x^2}{4Dt}, \text{ отсюда } \operatorname{tg} \alpha = \frac{-0.1086}{Dt} \text{ и } D = \frac{-0.1086}{\operatorname{tg} \alpha \cdot t}.$$

Зная характер распределения концентрации диффундирующего элемента по глубине материала, можно построить график  $\lg c(x^2)$  и определить коэффициент диффузии  $D$ .

Зависимость коэффициента диффузии от температуры носит экспоненциальный характер:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1.3)$$

где  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – энергия активации диффузии;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура диффузионного отжига, К.

Таким образом, для количественного исследования процессов диффузии необходимо экспериментально установить концентрацию продиффундировавшего элемента на различной глубине.

Следовательно, методы изучения диффузии должны сводиться к определению какого-либо параметра, изменение которого аналогично изменению концентрации исследуемого элемента.

## **1.2. Методы и установки для исследования диффузионных характеристик композиционных материалов**

В работах [11,32,35-38], были приведены результаты разработки и применения систем для исследования диффузии при деформировании сплавов железа, никеля с углеродом, алюминия, меди и др. взрывной волной с давлением в диапазоне 3-200 кБар, и было показано, что импульсное



нагружение способствует увеличению подвижности диффузанта. В работе [43] был проведен эксперимент по изучению самодиффузии железа при комнатной температуре в условиях импульсного воздействия ударной волной при высоковольтном электрическом разряде в дистиллированной воде. Напряжение составляло 40 кВ, емкость конденсаторной батареи достигала значения  $6 \cdot 10^{-8}$  Ф, расстояние от центра разряда до обрабатываемой поверхности не превышало 100 мкм. Коэффициент диффузии измерялся радиоактивным методом.

В работе [44] была предложена система для исследования параметров диффузии при ультразвуковой обработке. Однако такой метод получения информации о подвижности диффузанта не дает стабильных результатов [45-46].

Также импульсное воздействие на металлы и сплавы может быть достигнуто при диффузионной ультразвуковой сварке [47].

В работах [48-51], предложен метод исследования ускорения диффузии при одновременной бомбардировке ионами инертных газов и водорода или кислорода. В работе [52] авторы создали модель диффузии, согласно которой одновременная бомбардировка поверхности металлических материалов ионами инертного газа и водорода при плазменной обработке в тлеющем разряде приводит к возможности аномального проникновения атомов инертных газов в объем металла. Другими словами, механизм отличен от вакансионного.

Отдельный класс систем для исследования параметров диффузии основан на методе электроискрового легирования (ЭИЛ). Импульсное воздействие на материал происходит в условиях, определяемых высокой температурой, большими давлениями, взаимодействием в локальном объеме больших электрических и магнитных полей. В работах [53, 56, 124] были приведены результаты разработок систем и средств для получения концентрационных профилей диффузанта в условиях импульсного нагружения при электроискровом воздействии.

В работе [55] была разработана система для получения феноменологической модели диффузии меди в никеле при внешнем воздействии магнитного поля напряженностью 10 А/м и частотой 10 кГц.

В работе [44] был показан метод измерения изменения параметров диффузии при увеличении длительности процесса деформирования методом ударной обработки с ультразвуковой частотой. Были приведены режимы термического циклирования, а также показано, что происходит падение скорости диффузии, причем скорость диффузии зависит от числа внешних факторов.

В работах [56-58] показана система, позволяющая получить модель изменения концентрации диффузанта при импульсной деформации материала со скоростью  $\dot{\epsilon} = 10^3 - 10^4 \text{ с}^{-1}$ . Однако при исследовании концентрационных профилей при электроискровом легировании или лазерной обработке, было обнаружено, что модель неточно описывает поведение диффузанта ввиду образования областей локальных фазовых переходов.

Таким образом, из экспериментальных данных по параметрам диффузии в металлах и сплавах, при внешнем импульсном воздействии (термическом, механическом, радиационном и др.), можно получить феноменологическую модель изменения скорости протекания диффузии. Однако существует необходимость систематизировать модели диффузии при внешнем воздействии для прогнозирования изменений концентрационных профилей в конструкционных материалах в процессе эксплуатации, а также для создания сплавов с контролируемым комплексом свойств.

При внешнем воздействии на композиционный материал, подвергаемый диффузионному отжигу, скорость протекания диффузионных процессов, как правило, возрастает. Такими факторами могут являться внешние воздействия в виде радиации либо механического сжатия. Корпус атомного реактора во время рабочего цикла подвергается, помимо термического воздействия, и массивному воздействию ионизирующего

излучения (нейтроны, гамма-излучение и др.), а также интенсивному механическому сжатию за счет высокого давления внутри реактора. Другими словами, конструкционный материал в стенках реактора подвергается высокотемпературному диффузионному отжигу в условиях механического и интенсивного радиационного воздействия.

Следует отметить, что для анализа влияния импульсного воздействия на изменение концентрационных профилей в конструкционных материалах достаточное количество литературных данных отсутствует, однако из работ можно сделать вывод о том, что проблема актуальна, а современные исследовательские комплексы или аналитические системы для комплексного исследования сплавов отсутствуют или находятся в стадии активной разработки.

В работах [59-60] разработан метод получения математической модели диффузии при термическом воздействии на материал, показаны физические принципы построения системы сбора данных о термическом воздействии на материал. Недостатком такой системы является отсутствие автоматического регулирования выхода системы на режим диффузионного отжига.

В работах [30, 32-33] приведено несколько типов установок для измерения термического воздействия на материал при различных условиях и конфигурациях тепловых полей. Однако общим и основным недостатком всех рассматриваемых установок является построение феноменологических моделей диффузии посредством линейной аппроксимации экспериментальных данных.

Следующий тип информационно-измерительных систем для исследования диффузии в металлах и сплавах построен на основе решений обратных задач диффузии. Такой тип систем дает возможность получить параметры диффузии и построить феноменологическую модель диффузии, проведя эксперимент при наиболее удобных условиях для его протекания [30,33-34, 63].

Среди прочих, следует отметить системы неразрушающего контроля композиционных материалов. В работах [60, 61] основной упор сделан на

разработку физических принципов построения информационно-аналитических систем для контроля физико-механических свойств композиционных материалов.

К непрямым методам неразрушающего контроля параметров диффузии в металлах и сплавах также относится радиоизотопный метод. В работе [61] рассмотрена автоматизированная система, которая наиболее подходит для определения параметров диффузии в металлах и сплавах и отвечает всем требованиям, которые предъявляются к современным информационно-аналитическим системам, используемым для построения феноменологических моделей диффузии при различных воздействиях.

В работах [138-139] был показан метод построения информационно-аналитической системы для исследования поверхностей материалов методом РФЭС или Оже-электронной спектроскопии. Такая система с незначительными доработками может быть использована для построения модели диффузии в конструкционных материалах, а также для анализа динамики изменения концентрации диффузанта на поверхности исследуемого материала. Если подвергнуть исследуемый образец послойному травлению, получая спектрограммы от поверхности после каждой итерации, можно получить распределение концентрации по глубине диффузионного слоя. Спектральный метод целесообразно применять при малых концентрациях продифундировавшего вещества

### **1.3. Моделирование и сравнение с экспериментом**

Сплавы на основе никеля ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ni-Ni}_3\text{B}$ ,  $\text{Ni-Ni}_3\text{Al}$ ), являются предметом обширных экспериментальных исследований и теоретического моделирования [63-65] из-за широкого диапазона его применения в композиционных материалах, работающих в условиях высокой температуры окружающей среды и коррозии. Такие сплавы могут быть использованы как компонент печи, нагревательный элемент сопротивления и компонент для

газовых, водяных и паровых турбин. Такой механизм разрушения сплавов как ползучесть, который является диффузионно-контролируемым процессом, изучен пока не полностью. Таким образом, исследования механизмов диффузии представляют собой как практический так и научный интерес.

Аллюминид никеля ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) имеет структуру  $L1_2$  (ГЦК), как показано на рис. 1.3.1. Атомы Ni занимают шесть центров граней, составляя подрешетки Ni, а атомы Al занимают восемь углов, составляя подрешетки Al. В элементарной ячейке  $\text{Ni}_3\text{Al}$  есть три подрешетки Ni и одна подрешетка Al.

Как экспериментальное изучение [65], так и термодинамический расчет [67] показывают, что существуют два типа дефектов: вакансии и антиструктурный дефект в «стехиометрическом»  $\text{Ni}_3\text{Al}$  или  $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ , в элементарной ячейке которого существуют три атома никеля и один алюминия. В частности, дефектами являются: вакансия никеля, вакансия алюминия, антиструктурный дефект никеля (атом алюминия на грани подрешетки никеля) и антиструктурный дефект алюминия (атом никеля на грани подрешетки алюминия). Приведенные обозначения точечных дефектов идентичны к [68]. Это термические (температурные) дефекты. Диффузионные процессы в  $\text{Ni}_3\text{Al}$  при повышении температуры ( $T > 1250 \text{ K}$ ) зависят от концентрации вакансий. Термодинамический расчет [67], показал, что при  $1500 \text{ K}$  концентрация вакансий никеля равна  $1.0 \times 10^{-5}$  ат.%, концентрация вакансий алюминия равна  $5.6 \times 10^{-7}$  ат.%, а концентрация антиструктурных дефектов равны и составляют  $1.0 \times 10^{-3}$  ат.%. Моделирование базируется на том факте, что диффузия вакансий никеля доминирует в смеси  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .

Экспериментальные результаты исследования диффузии Ni в  $\text{Ni}_3\text{Al}$  с помощью радиоактивного изотопа никеля (радиоактивный  $^{63}\text{Ni}$ ) показаны на рис. 1.3.2. При больших температурах ( $T > 1250 \text{ K}$ ) коэффициенты самодиффузии Ni, полученные различными исследователями [66, 69], хорошо согласуются и могут быть аппроксимированы в один график Аррениуса.

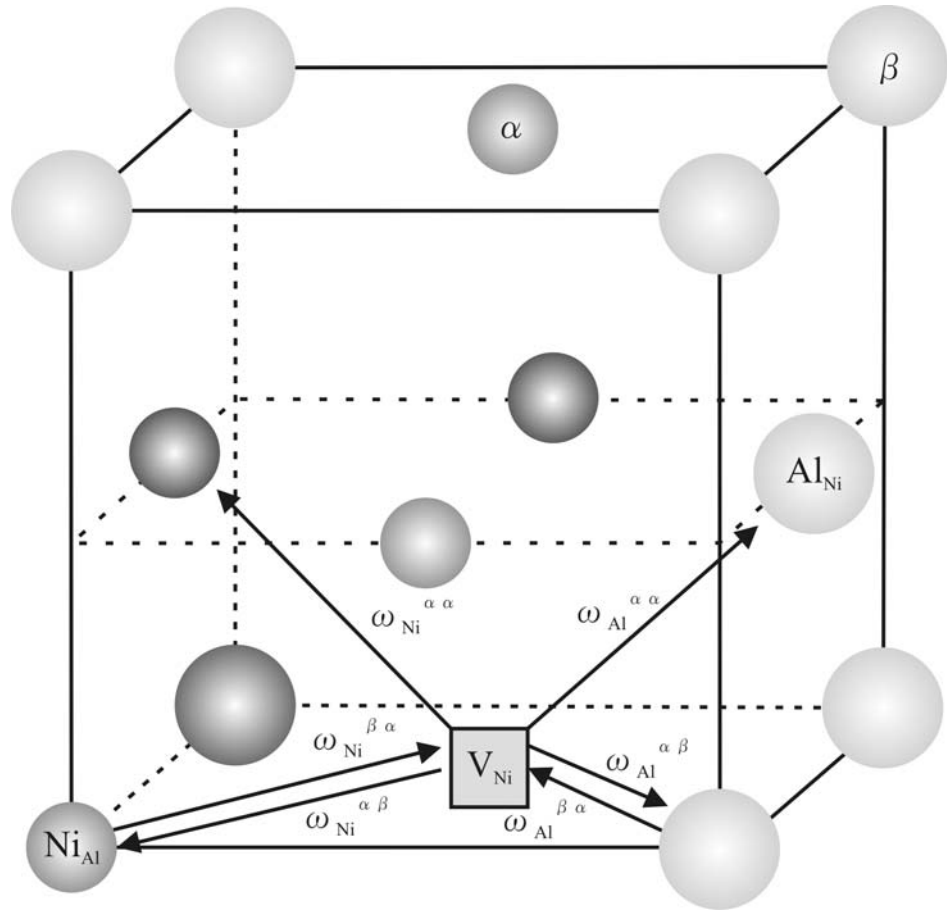


Рис. 1.3.1. Элементарная ячейка Ni<sub>3</sub>Al. Атомы никеля занимают узлы подрешетки никеля (обозн.  $\alpha$ ), атомы алюминия находятся в узлах подрешетки алюминия (обозн.  $\beta$ ).  $\omega_{Ni}^{\alpha\alpha}$  – переход атома никеля из одной грани подрешетки на другую.  $\omega_{Ni}^{\alpha\beta}$  – переход атома никеля из  $\alpha$  подрешетки в  $\beta$ .  $\omega_{Ni}^{\beta\alpha}$  – переход атома никеля из  $\beta$  подрешетки в  $\alpha$ . Для атома алюминия обозначения переходов аналогичны

Как было установлено в вышеупомянутых экспериментах, энергия активации ( $E$ ) для перемещения атома Ni, равняется 3.03 eV, а коэффициент диффузии предположительно равен  $3,59 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ . Значение энергии активации хорошо согласуется с суммой энергии образования ( $1.6 \pm 0.2 \text{ eV}$ ) и энергии перемещения ( $1.2 \pm 0.2 \text{ eV}$ ) для вакансии Ni в Ni<sub>3</sub>Al.

Таким образом, предполагается, что диффузия Ni в Ni<sub>3</sub>Al происходит путем перемещения вакансии через подрешетки Ni.

Радиоактивный изотоп <sup>26</sup>Al настолько нестабилен, что очень сложно провести эксперимент по диффузии радиоактивного Al в Ni<sub>3</sub>Al. В результате литературного поиска единственные экспериментальные результаты по диффузии радиоизотопа Al [63] (рис. 1.3.3), были поставлены под сомнение, потому что данные самодиффузии Ni, о которых сообщают в том же самом эксперименте, имеют более высокую величину, чем полученные другими исследователями (рис. 1.3.2).

Однако, некоторые другие атомы (B, Ga, Ge, Ti и Nb) могут заменить радиоизотоп <sup>26</sup>Al в экспериментах по диффузии примеси [70], если они расположены на подрешетках Al в Ni<sub>3</sub>Al. Результаты, показаны на рис. 1.3.3. Можно заметить, что есть большие различия между коэффициентами диффузии таких Al-заменяющих элементов. Такие различия интерпретировались исходя из различного действия механизмов диффузии (главным образом внутренний подрешеточный и антиструктурный механизмы соединений). Однако, в работе [71] было обсуждено, что это не настолько очевидно, чтобы соответствовать коэффициентам диффузии замещающих атомов механизмам диффузии Al в Ni<sub>3</sub>Al.

Таким образом, предполагается, что диффузия Ni в Ni<sub>3</sub>Al происходит путем перемещения вакансии через подрешетки Ni.

Радиоактивный изотоп <sup>26</sup>Al настолько нестабилен, что очень сложно провести эксперимент по диффузии радиоактивного Al в Ni<sub>3</sub>Al. В результате литературного поиска единственные экспериментальные результаты по диффузии радиоизотопа Al [63] (рис. 1.3.3), были поставлены под сомнение,

потому что данные самодиффузии Ni, о которых сообщают в том же самом эксперименте, имеют более высокую величину, чем полученные другими исследователями (рис. 1.3.2).

Однако, некоторые другие атомы (B, Ga, Ge, Ti и Nb) могут заменить радиоизотоп  $^{26}\text{Al}$  в экспериментах по диффузии примеси [70], если они расположены на подрешетках Al в  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Результаты, показаны на рис. 1.3.3. Можно заметить, что есть большие различия между коэффициентами диффузии таких Al-заменяющих элементов. Такие различия интерпретировались исходя из различного действия механизмов диффузии (главным образом внутренний подрешеточный и антиструктурный механизмы соединений). Однако, в работе [71] было обсуждено, что это не настолько очевидно, чтобы соответствовать коэффициентам диффузии замещающих атомов механизмам диффузии Al в  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .

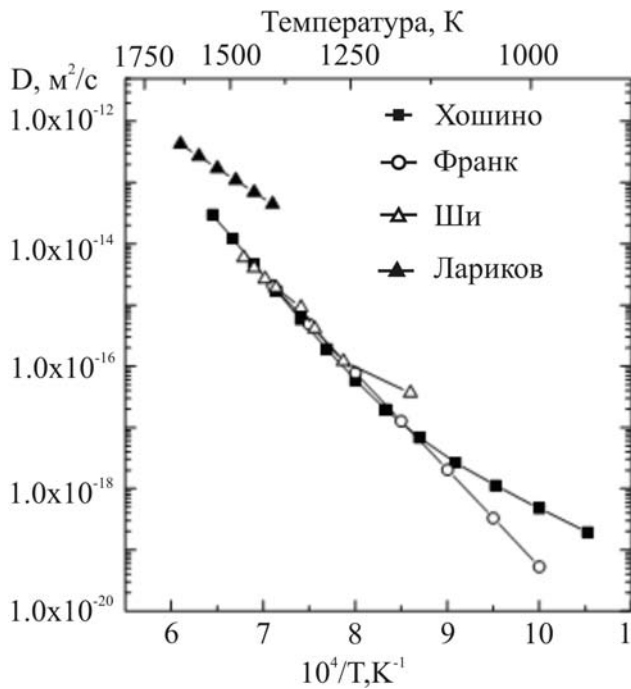


Рис. 1.3.2. Температурная зависимость диффузии никеля в  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , полученная разными учеными

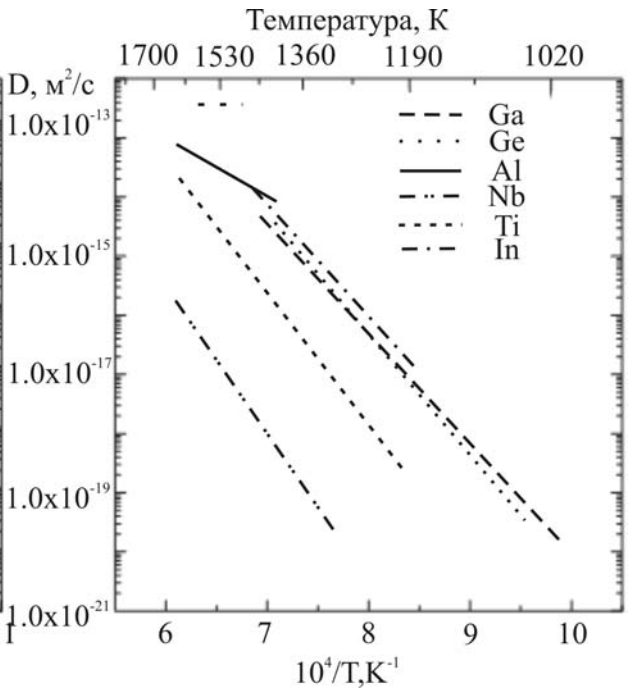


Рис. 1.3.3. Температурная зависимость коэффициента диффузии Al и Al-замещающих элементов в  $\text{Ni}_3\text{Al}$



Таким образом, из экспериментальных исследований можно сделать выводы о диффузионных механизмах в интерметаллиде никеля  $\text{Ni}_3\text{Al}$ :

1. Атомы никеля преимущественно диффундируют через подрешетку  $\text{Ni}$  посредством вакансионного механизма.

2. Диффузионные механизмы атомов  $\text{Al}$  изучены гораздо меньше.

Кроме экспериментальных исследований, были выполнены некоторые теоретические работы по диффузии в  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Есть несколько теоретических моделей, предложенных для механизмов диффузии в упорядоченных сплавах структуры  $\text{A}_3\text{B}$ , имеющих  $\text{L1}_2$ . К этим моделям (общий вакансионный механизм, внутренний подрешеточный механизм, механизм антиструктурных соединений, и механизм цикла с шестью скачками) относится и сплав  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .  $\text{Ni}_3\text{Al}$  может держать упорядоченную структуру вплоть до температуры плавления [141]. Таким образом, все теоретические модели разработаны, чтобы объяснить механизмы диффузии в кристаллах, которые позволили бы диффузии идти с сохранением упорядоченной кристаллической структуры.

Диффузия в  $\text{Ni}_3\text{Al}$  преимущественно происходит через вакансии  $\text{Ni}$ , поэтому здесь рассматривается общая модель вакансионного механизма диффузии. Для упрощения предполагается, что частота скачка вакансии – зависит только от решетки, и кристалл находится в состоянии теплового равновесия. Коэффициенты диффузии во многих упорядоченных двухкомпонентных сплавах структуры ГЦК могут быть получены на основе этих предположений.

В работе [72] эта модель применена к  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , и предлагается следующее выражение для коэффициента диффузии  $\text{Ni}$ :

$$D_{\text{Ni}}^* = D_0^{\text{NiNi}} \exp(-E^{\text{NiNi}} / k_B T) + D_0^{\text{NiAl}} \exp(-E^{\text{NiAl}} / k_B T), \quad (1.4)$$

где  $D_0^{\text{NiNi}}$  и  $D_0^{\text{NiAl}}$  являются константами, а  $E^{\text{NiNi}}$  и  $E^{\text{NiAl}}$  – энергии активации для атомов никеля. В уравнении (1.4), первая часть выражения связана со

скачком подрешетки ( $\alpha \leftrightarrow \alpha$ ); вторая часть связана со скачком ( $\alpha \leftrightarrow \beta$ ), включая скачок разупорядочивания ( $\omega_{Ni}^{\alpha\beta}$ ) и скачок упорядочивания ( $\omega_{Ni}^{\beta\alpha}$ ) (рис. 1.3.1). При термодинамическом равновесии, частоты скачков разупорядочивания и упорядочивания равны, и степень упорядочивания  $Ni_3Al$  не будет изменяться со временем.

Моделирование диффузионных процессов может быть выполнено самыми различными методами [63]. Наиболее часто используемые методы моделирования: молекулярная динамика (MD), молекулярная статика (MS) и метод Монте-Карло (ММК). В работе [72] была рассмотрена задача моделирования Ni в  $Ni_3Al$ . Моделирование выполнено с помощью метода Монте-Карло. Результаты показывают, что простые скачки обмена атома вакансии Ni энергически более выгодны, чем механизм цикла с шестью скачками.

Чтобы выполнить моделирование кинетики протекания процесса методом Монте-Карло, необходимо иметь экспериментальные данные по параметрам диффузии либо результаты моделирования MD, чтобы параметризовать модель атомистической кинетики в таком моделировании. В работе [77] была рассмотрена диффузия в  $L1_2$  структурах типа  $A_3B$  посредством ММК. Предполагается, что коэффициенты диффузии A и B одного порядка величины. Однако, трудно применить ММК в случае  $Ni_3Al$ , чтобы получить надежные результаты, потому как недостаточно экспериментальных и теоретических данных по диффузии Al.

В работе [63] было принято решение провести моделирование протекания процесса диффузии в  $Ni_3Al$  посредством аппарата молекулярной динамики и молекулярной статистики. Результат такого моделирования позволил сделать вывод о преобладающих механизмах диффузии в  $Ni_3Al$ . Результаты этого исследования хорошо согласуются с нашими результатами моделирования [114, 129, 130].

### 1.3.1. Методологии построения моделей

В настоящий момент времени широко применяется моделирование как методом MS, так и MD. Чтобы выполнить молекулярное моделирование, требуются подходящие потенциалы межатомного взаимодействия. Таким образом, сначала будут рассмотрены межатомные потенциалы, после чего последует обсуждение методов моделирования.

### 1.3.2. Межатомные потенциалы

Существуют два основных класса центральных потенциалов для многочастичного взаимодействия, основанные или на “методе вложенного атома” (МВА) или на методе Финниса и Синклера (ФС). В работе [63] при моделировании процессов MD применяется модифицированный потенциал межатомного взаимодействия ФС. Модель, использующая такой тип потенциала, дает, что температура плавления  $Ni_3Al$  равна 1650 К, что близко к наблюдаемому значению 1668 К [92].

### 1.3.3. Моделирование молекулярной динамики

Наиболее простое явление диффузии в кристалле происходит, когда атом переходит на место вакансии, находящейся по соседству. Каждый такой скачок называют элементарным скачком. Возможные элементарные скачки Ni и Al в  $Ni_3Al$  показаны на рис. 1.3.1.

Чтобы моделировать эти шесть элементарных скачков и другие возможные скачки, которые могут быть неизвестными к настоящему времени необходимо вычислить коэффициенты диффузии для атомов Ni и Al в  $Ni_3Al$ .

Необходимо сформулировать несколько требований [63]:

1. *Идентификация вакансий и дефектов на тыльной (обратной) стороне  $Ni_3Al$ .* Параметр решетки является параметром равновесия при температуре моделирования, то есть 1300–1550 К. Решетка разбита на ячейки

Вигнера-Зейтса с их центрами на гранях решетки в условиях теплового равновесия. В результате, дефекты, вакансии и дефекты на обратной стороне решетки могут быть определены следующим образом. Ячейка только с одним атомом, и атом на той же стороне решетки, определяется как нормальная ячейка; если атом находится в различных подрешетках, эта ячейка занята дефектом с противоположной стороны; ячейка без атома Ni или вакансии Al, в зависимости от участка решетки.

2. *Классификация механизмов диффузии.* После достаточно долгого времени моделирования, было набрана большая статистика по числу скачков дефектов. Анализируя конфигурации скачков каждой атомной разновидности (Ni и Al), могут быть показаны механизмы диффузии. Например, внутриподрешеточный механизм включает скачки того же самого атома между участками тех же самых подрешеток. Механизм моста антиструктуры состоит из двух последовательных скачков внутри подрешеток.

3. *Расчет коэффициента диффузии и фактора корреляции.* В работе [63] был определен коэффициент диффузии для каждой атомной разновидности ( $D_i^*$ ) в многокомпонентной системе, и уравнение Эйнштейна применено к каждому из них непосредственно, не рассматривая определенный механизм диффузии,

$$D_i^* = \langle \bar{R}_i^2 \rangle / 6t, \quad (1.5)$$

где  $\langle \bar{R}_i^2 \rangle$  среднеквадратическое смещение для атомных разновидностей  $i$ , и  $t$  – время диффузии. Как упомянуто выше, в моделировании введена одна вакансия Ni. Поэтому, коэффициент диффузии, определенный ниже, является коэффициентом диффузии на одну вакансию.

Чтобы найти правильный коэффициент диффузии вакансии посредством моделирования методами MD, можно использовать метод разложения траектории [63]. Идея состоит в том, чтобы анализировать

единственную длинную траекторию вакансии в последовательность коротких независимых сегментов траектории продолжительностью  $\delta T$ .

Поэтому, отдельный коэффициент диффузии каждого сегмента может быть вычислен по  $\delta T$ . Коэффициент диффузии вакансии усреднен по всем отдельным коэффициентам диффузии. Так выражение для коэффициента диффузии вакансии  $D_i^v$ , определяемого фактором корреляции изотопа для атомных разновидностей  $i$ , имеет выражение:

$$f_i = D_i^* / D_i^v \quad (1.6)$$

Нужно отметить, что в качестве фактора корреляции предполагается использовать уравнения (1.5), средний фактор корреляции для различных механизмов. Кроме того, первоначально оно получено для случайного сплава. Применение этого уравнения является возможным и в случае диффузии  $Ni$ , однако, следует отметить, что атомы  $Ni$  распространяются главным образом через подрешетку  $Ni$ .

#### 1.3.4. Моделирование молекулярной статики

Диффундируя, атом движется вдоль пути диффузии чередой маленьких смещений, каждое из которых, сопровождается минимизацией полной энергии относительно смещений всех других атомов.

Энергии, необходимые для перемещения вакансии были получены посредством минимизации энергии в моделировании молекулярной статики. Детали этого метода представлены в [73].

Предполагается, что во время минимизации сам атом может переместиться в плоскости, перпендикулярной к направлению смещения. Энергия перемещения определяется как разница энергий между энергией максимальной конфигурацией и начальной конфигурацией. Используя этот метод, могут быть оценены величина энергетического барьера для

элементарного скачка или диффузионные механизмы, содержащие несколько элементарных скачков.

Элементарный скачок или диффузионный механизм изучены в свете его энергии перемещения. Чем больше энергия перемещения, тем ниже будет вероятность механизма.

Работа [86] посвящена разработке модели для изучения диффузионных свойств точечных дефектов в металлах, основанной на методе молекулярной статики. Приведен алгоритм, позволяющий в рамках данной модели рассчитать энергии и объемы образования вакансий в ОЦК металлах. Данная модель отличается тем, что учитывает зависимость полной энергии системы от давления, однако при расчете объема миграции вакансии учитывалась лишь частичная релаксация системы из-за того, что рассматриваются только возмущения, влияющие лишь на соседние атомы в кристаллической решетке. Последнее взято в предположении, что перескоки атомов происходят за времена порядка нескольких атомных колебаний.

### **1.3.5. Моделирование диффузии методом Монте-Карло**

В большинстве работ для описания диффузии используются уравнения диффузии, полученные на основе экспериментальных данных либо выведенные теоретически без учета строения вещества. В действительности же диффундирующий атом претерпевает хаотические перемещения, часто обусловленные пространственной или энергетической неоднородностью, описание которых затруднено с помощью уравнений кинетики диффузионного процесса.

С помощью моделирования ММК процесс диффузии можно описать и на атомном уровне. Так в работе [82] рассмотрена двумерная задача диффузии. Показано алгоритм расчета траекторий частиц ввиду их хаотического блуждания. Показан метод расчета концентрации для большого числа событий.

В работе [83] разработан алгоритм для имитации диффузии частицы в кристаллической решетке, показана связь между параметрами модели и переменными уравнения диффузии частицы.

В работе [84] была построена модель, которая позволяет методом ММК рассчитать поверхностную диффузию в сильно упорядоченной решетке. Модель получена аналитически для одно- и двумерной диффузии газа в кристаллической решетке при сверхнизких температурах. Результат, моделирования, полученный в работе хорошо согласуется с результатами моделирования по алгоритму Метрополиса (Metropolis algorithm).

В работе [85] обобщены некоторые результаты по диффузии, полученные путем моделирования ММК, рассмотрены методы построения моделей диффузии в неупорядоченных системах, а также методы моделирования диффузии в этих системах.

Помимо вакансионного механизма диффузии, в металлах могут наблюдаться как дрейфовый, так и активационный механизмы. В случае первого можно рассчитать параметры самодиффузии, выбрав соответствующий потенциал межчастичного взаимодействия. В случае второго, для расчета параметров самодиффузии необходимо обладать данными по распределениям основных и переходных состояний.

### **1.3.6. Моделирование диффузии внутри кристаллической решетки**

Исследование механизмов диффузии в  $Ni_3Al$  средствами моделирования представляет собой большой интерес. Предполагается, что важными являются только скачки, которые действительно способствуют диффузии в  $Ni_3Al$ . В работах по моделированию диффузии можно найти несколько типов скачков внутри кристаллической решетки.

Самым простым является скачок внутри подрешетки. Более сложные перескоки могут формировать циклы скачков, такие как механизм цикла с шестью скачками, механизм моста антиструктуры или другие механизмы,

которые могут быть пока неизвестны. Очевидно, упорядочивающие и разупорядочивающие скачки также включены в группу скачков между подрешетками. После анализа элементарных скачков, следует разобраться в конфигурациях скачков, которые появляются неоднократно, и могут быть истолкованы как механизмы.

В результате, в работе [63] получены пропорции различных типов скачков, такие как скачки внутри подрешетки, скачки моста антиструктуры атомов Ni и атомов Al. Данные приведены в таблице 1.3.1. Вторая колонка – процент скачков атома Ni от общего количества атомных скачков. Третья и четвертая колонки показывают скачки внутри подрешетки и скачки моста антиструктуры в процентном соотношении к количеству полных скачков атома Ni, соответственно. Так как сумма скачков атома Ni и скачков атома Al равно общему количеству атомных скачков, проценты от скачков атома Al не приведены.

По табл. 1.3.1 можно заметить, что процесс самодиффузии в Ni<sub>3</sub>Al является доминирующим именно для атомов атомов Ni во всем диапазоне температур моделирования, а число скачков атома Ni занимает примерно 90% общего количества атомных скачков, как отмечено в табл. 1.3.1. С точки зрения кристаллографии, атомы Ni формируют трехмерную проникающую подрешетку (рис. 1.3.1). Таким образом, диффузия атомов Ni может рассматриваться как самодиффузия в монокристалле посредством вакансионного механизма. В табл. 1.3.1 показано, что приблизительно 90% атомов Ni мигрируют через вакансию Ni. Этот эффект известен как скачок внутри подрешетки. Таким образом, упорядочивание Ni<sub>3</sub>Al остается неизменным. Помимо скачка внутри подрешетки, атомы Ni могут перескакивать между различными подрешетками. Если эти два скачка успешно происходят таким образом, что два атома Ni мигрируют через вакансию Al, как показано на рис. 1.3.4, то это называют скачок типа антиструктурный мост (АСМ). В этом случае, вакансия и антиучасток принадлежат различным подрешеткам и первоначально являются самыми



Процентное соотношение скачков Ni и Al в Ni<sub>3</sub>Al

Температура, К	Ni			Al	
	Ni, %	Внутр, %	АСМ, %	Внутр, %	АСМ, %
1550	86	87	1,0	31	19
1500	87	90	0,6	28	21
1450	90	90	0,9	19	27
1400	94	93	0,6	18	-
1300	94	91	0,5	10	-

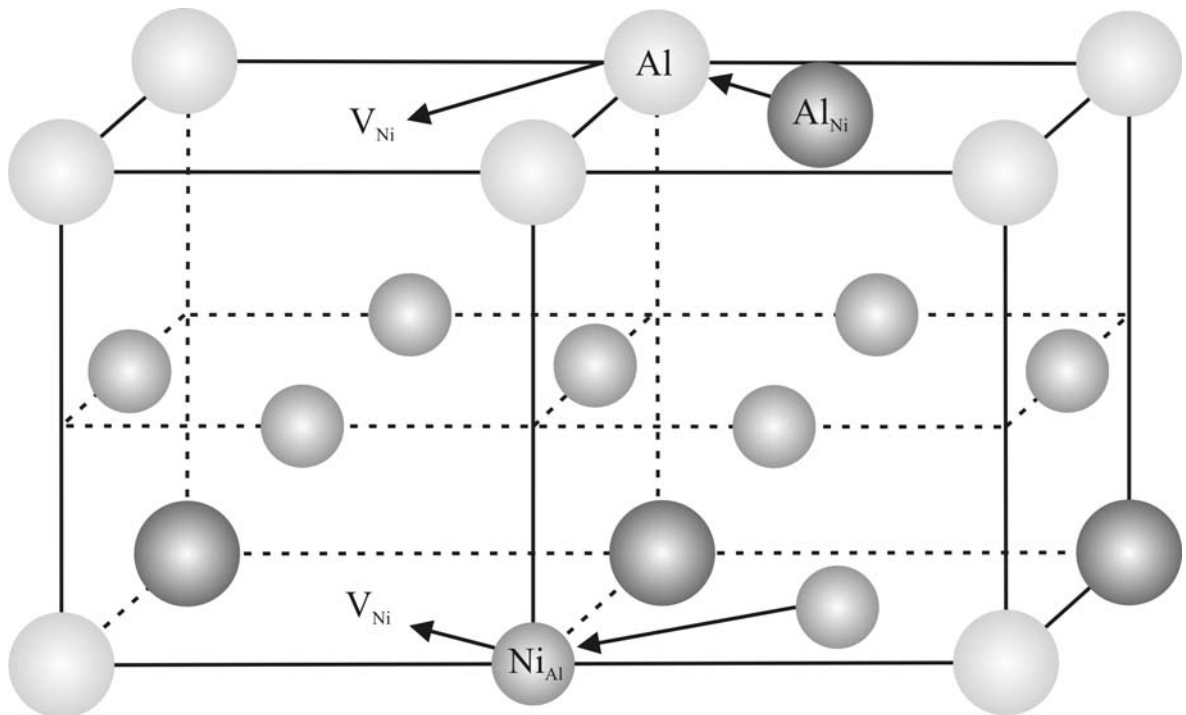


Рис. 1.3.4. Схема расположения атомов согласно антиструктурному механизму соединений в Ni<sub>3</sub>Al. Наверху скачок типа антиструктурный мост (АСМ) для атомов Al. Вакансия сначала меняется с регулярным атомом на подрешетке Al, а затем с антиучастком следующим образом:  $V_{Ni} + Al \rightarrow Al_{Ni} + V_{Al}$ ,  $V_{Al} + Al_{Ni} \rightarrow V_{Ni} + Al$ ; эти обмены включают смещения двух атомов Al. Дополнительный антиучасток Al<sub>Ni</sub>, созданный первым скачком, устранен вторым скачком, чтобы восстановить начальное упорядочивание. Подобный механизм применим и для атомов Ni.

близкими соседями. Вакансия Ni сначала меняется с  $Ni_{Al}$ , а потом с регулярным атомом на подрешетке Ni. Этот процесс охватывает смещения двух атомов Ni.

Этот процесс всегда может быть прерван, когда вакансия перескакивает далеко от самых близких соседних участков  $Ni_{Al}$ , так как участки скачка АСМ занимают меньше 1% общего количества скачков атома Ni (табл. 1.3.1).

Вышеизложенное дает возможность сделать вывод о том, что внутриподрешеточный и АСМ механизмы ускоряют процессы диффузии атома Ni, в которых вакансия Ni играет важную роль.

Число скачков Al составляет не больше 15% всех атомных скачков при самой высокой температуре, которую рассматривают, и уменьшается до 6% при 1400 К (табл. 1.3.1). Можно предположить, что при низкой температуре диффузия атомов Al подавляется.

Участок Al полностью окружен 12 участками Ni (рис. 1.3.1). Атом Al перескакивает на один из 12 ближайших соседних свободных участков, создавая антиучасток  $\omega_{\beta\alpha}^{Al}$ . Вакансия Al образована в этом случае может быть занята атомом Ni, перескакивающим с участка Ni ( $\omega_{\alpha\beta}^{Ni}$ ). В результате на самых близких соседних участках создается пара Ni и антиучасток Al. Эта пара антиучастков может быть уничтожена скачками упорядочивания, такими как  $\omega_{\beta\alpha}^{Ni}$  и  $\omega_{\alpha\beta}^{Al}$ .

Другая форма зависимости перемещения профиля концентрации  $Al_{Ni}$  было предложено в работе [71]. Скачки внутри подрешетки, при которых  $Al_{Ni}$  мигрирует через подрешетку Ni ( $\omega_{Al}^{\alpha\alpha}$  на рис. 1.3.1). В результате моделирования было установлено, что такие переходы атомов составляют более 10% всех скачков Al, а степень упорядочивания кристалла при этом не меняется.

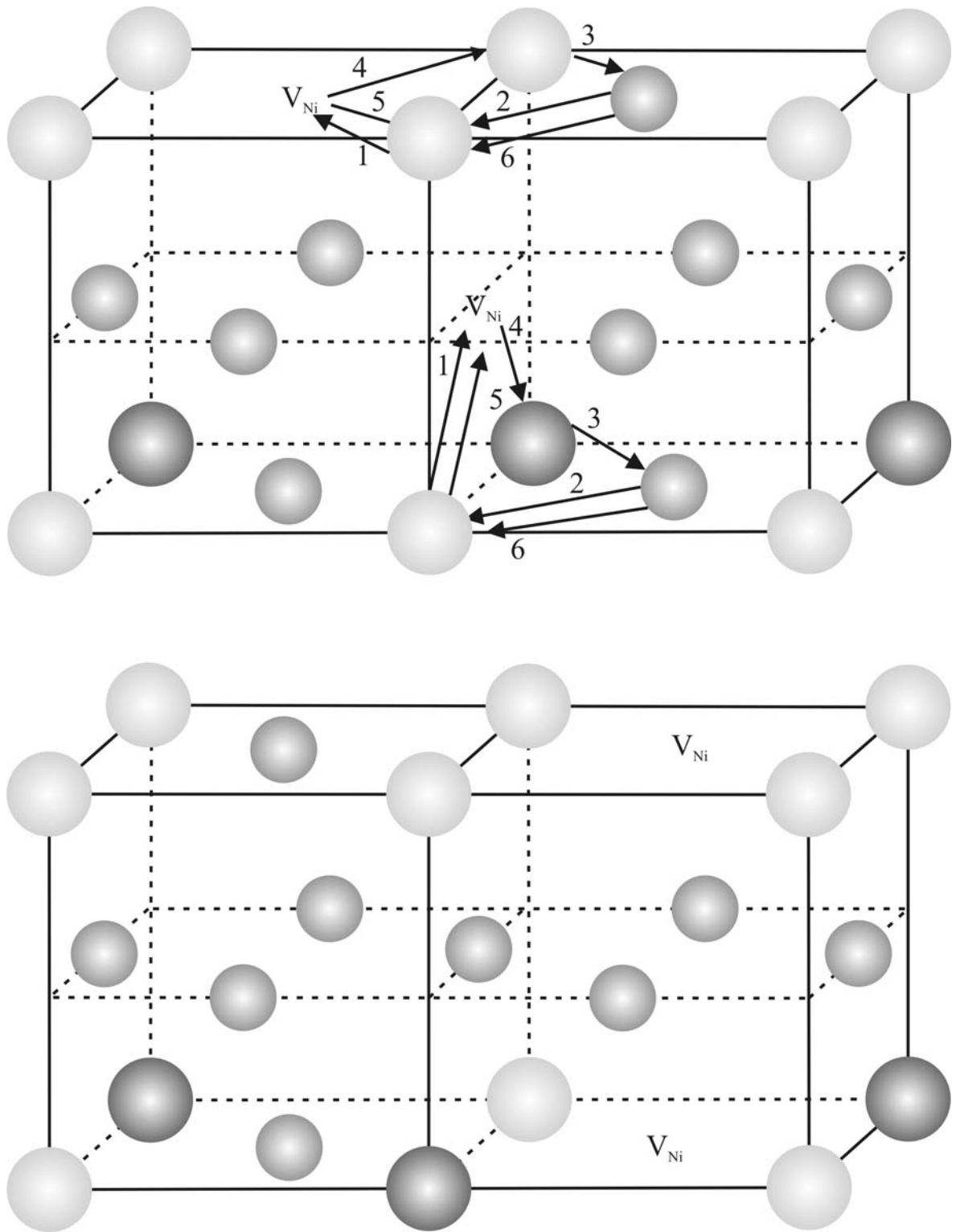


Рис. 1.3.5. Механизм цикла с шестью скачками (в верхней части прямой круг; в нижней непрямой круг).

Таким образом, в результате изучения представленных моделей, а также известных экспериментальных данных, и моделей на основе этих экспериментальных данных, установлено, что при самодиффузии в сплавах никеля и алюминия вакансии Ni играет активную роль и в диффузии Ni и в диффузии Al.

В работе [63] предложена модель, согласно которой диффузия происходит последовательностью из нескольких отдельных скачков, выбранных так, что у конечного состояния та же степень упорядочивания, что и у начального. Эта модель была адаптирована к диффузии в Ni<sub>3</sub>Al (рис. 1.3.5).

#### **1.4. Постановка задачи.**

Обзор работ [5–86] показал, что разработка систем и средств с большой степенью интеграции для исследования процесса диффузии в металлах и сплавах имеет большое прикладное значение. Структурная стабильность сплавов играет важную роль в возможности его применения в жестких условиях эксплуатации, что формирует требования к их диффузионным параметрам и созданию оборудования для реализации комплексного процесса диффузионного исследования таких сплавов. Оборудование, помимо общих требований для высоковакуумных установок, должно позволять выполнять все стадии: напыление диффузанта, исследование структуры пленки, диффузионный отжиг и повторное исследование в едином цикле, поддерживая заданные параметры. Это обстоятельство предполагает высокую степень автоматизации процессов исследования и управления, а также развитую систему локальной стабилизации режимов. При разработке информационно-аналитической системы для исследования диффузии необходимо учитывать чувствительность аппаратной части к физическому воздействию.

Из изложенного выше видно, что сформулированная цель настоящей работы предполагает новые решения актуальных задач разработки систем и средств для исследования процесса диффузии. В частности, для сплавов на основе никеля, которые являют собой основу реакторных сталей, модификация известных методов исследования с помощью современного оборудования, построение феноменологических моделей процесса диффузии в металлах и сплавах, оценка структурной стабильности исследуемого материала и моделирование его поведения в тех или иных условиях эксплуатации.

## **РАЗДЕЛ 2**

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

#### **2.1. Экспериментальное оборудование и методы исследований**

Поведение композиционных материалов с металлической матрицей в жестких условиях эксплуатации зависит от скорости протекания в них диффузионных процессов. Поэтому определение параметров диффузии в таких материалах представляет интерес, прежде всего для того, чтобы в дальнейшем контролировано задавать свойства материалов непосредственно в процессе их создания. Особый интерес представляет класс материалов, способных сохранять свои физические и механические свойства в условиях радиационных, тепловых и механических нагрузок вплоть до предплавильных температур.

В большинстве своем, в результате эксперимента диффундирующий материал проникает в исследуемый образец. Способы контакта диффундирующих материалов могут быть самыми различными, однако наиболее широкое применение получили методы, основанные на диффузии материала в образец из тонкой пленки, напыляемой на исследуемый образец.

Свойства тонких пленок существенно отличаются от аналогичных характеристик массивного образца, что обусловлено процессами, происходящими во время ее образования. Однако данные о свойствах, структуре, фазовом составе пленок, сформированных в различных условиях, неоднозначны и являются предметом многочисленных исследований [87, 88]. Тем не менее, такой способ контакта диффундирующих материалов широко используется и дает хорошие и достоверные результаты [89].

##### **2.1.1. Подготовка образцов для исследования**

Эксперимент по напылению никелевых пленок проводился на исследовательской установке ВП-1, предназначенной для напыления тонких

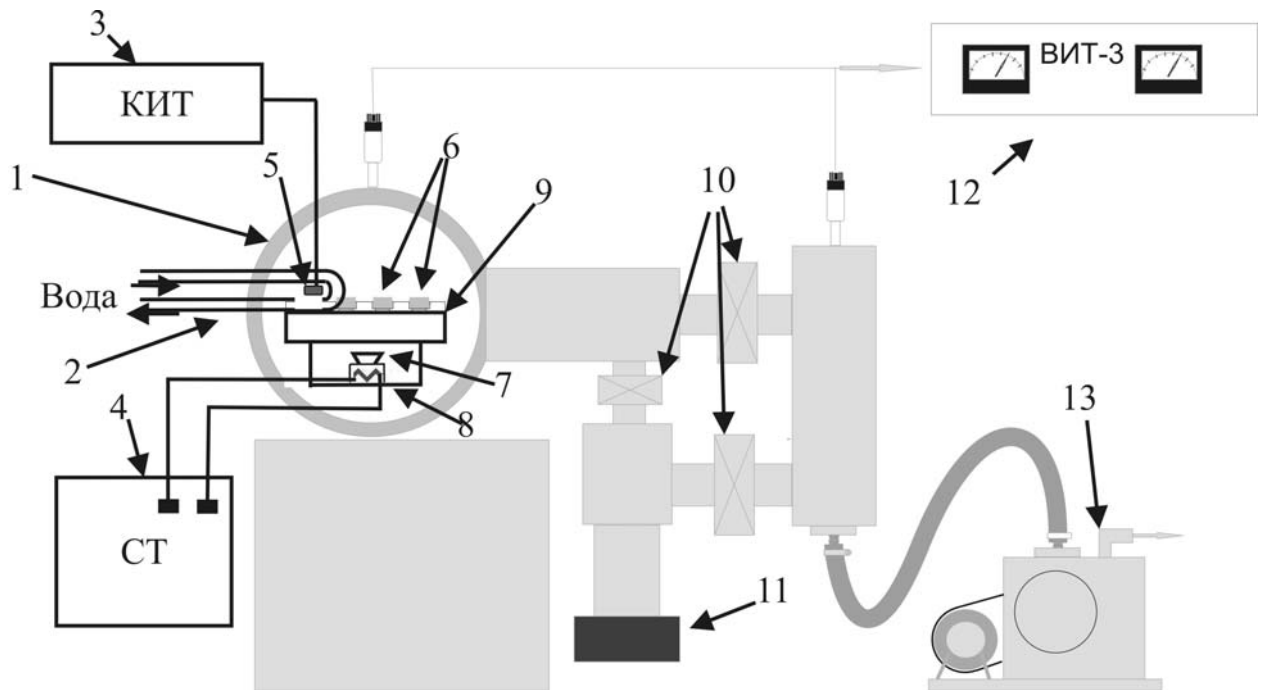


Рис. 2.1.1. Структурная схема вакуумной установки ВП-1. 1 – вакуумная камера, 2 – водяное охлаждение камеры и кварцевого резонатора, 3 – контроль толщины напыляемого изотопа (КИТ-2МК), 4 – силовой трансформатор, 5 – кварц, 6 – исследуемые образцы, 7 – тигель с напыляемым никелем, 8 – нагревательный элемент, 9 – подложка для образцов, 10 – вакуумные затворы, 11 – диффузионный насос М-500, 12 – измерение вакуума, 13 – форвакуумный насос 2НВР-5Д

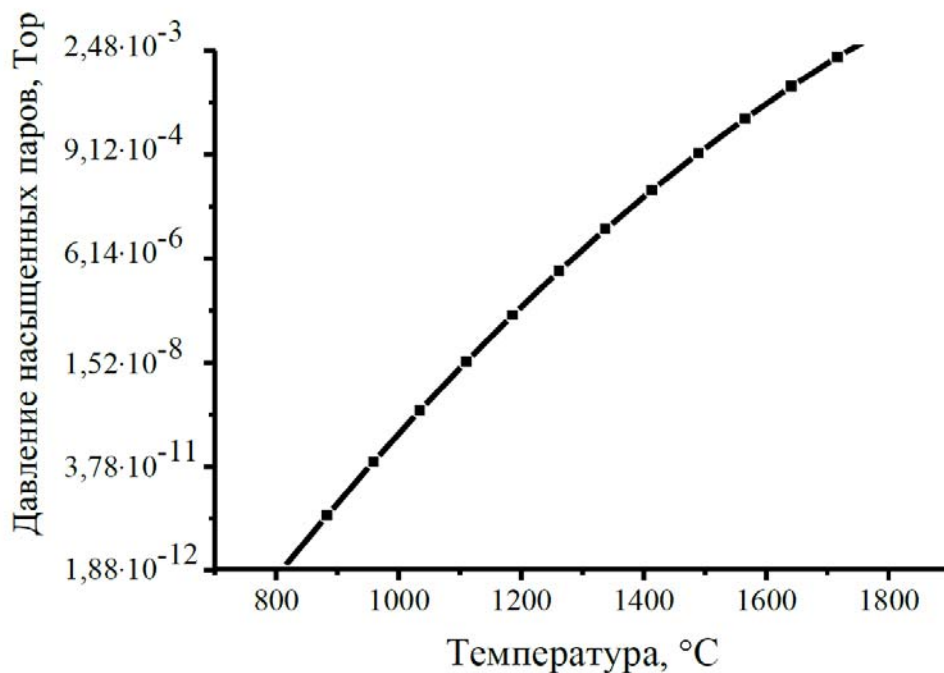


Рис. 2.1.2. Зависимость давления насыщенных паров от температуры для Ni

пленок в вакууме для дальнейшего исследования параметров диффузии в различных материалах. Структурная схема установки представлена на рис. 2.1.1.

На подложку 8 помещались образцы 9 круглой и полукруглой формы из *Mo* либо *Ta*. Под образцами расположен тигель с образцом (*Ni*) 7. Режимы напыления были получены из экспериментов по определению упругости паров никеля. Как видно из рис. 2.1.2, оптимальному режиму напыления соответствует температура  $\geq 1250$  °С. Напыление пленок проводилось при температуре 1300 °С, температура измерялась при помощи вольфрам-рениевой термопары с точностью до 5 °С. Все исследования проводились в вакуумной камере при давлении  $\leq 10^{-6}$  тор.

При напылении *Ni* на кварц (12) за счет изменения массы меняется его резонансная частота. Зависимость частоты колебаний от количества осажденного вещества определяется [87] :

$$\Delta f = -\frac{Kf_0\Delta M}{N\rho_q A_m} = -\frac{KN\Delta M}{\rho_q d_q^2 A_m}, \quad (2.1)$$

где  $\rho_q$  – плотность кварца (2,65 г/см<sup>3</sup>);  $K$  – постоянная, близкая к единице, величина которой зависит от распределения осажденной пленки по площади  $A_m$  датчика ( $A_m$  – площадь электродов, поскольку было показано, что вне электродов колебания пренебрежимо малы и осаждение вещества на эти участки в общем изменение частоты  $\Delta f$  дает вклад порядка 1%). Коэффициент пропорциональности в уравнении (2.1) между величиной смещения частоты и массой осажденного вещества на единицу площади (чувствительность кристалла к определению массы) определяется соотношением:  $C_f = \frac{N}{\rho_q}$ .

В данной работе определялась зависимость толщины осажденных пленок на кварц и соответственно на образцы от изменения резонансной частоты. Для этого применялся двуканальный кварцевый измеритель



толщины КИТ-2МК, специально разработанный для контроля толщины пленок, наносимых в вакууме [90]; использовался эффект измерения резонансной частоты кварцевого кристалла при изменении его массы в ходе напыления материала на поверхность кристалла. Прибор разработан для контроля напыления одно- и многослойных тонкопленочных структур и может применяться как для автономной работы, так и для работы в составе автономной системы управления. Режимы работы прибора могут задаваться как с клавиатуры, так и непосредственно с помощью программного обеспечения управляющего компьютера. Обмен данными прибора с ПК осуществляется по последовательному интерфейсу. При выборе кварцевого датчика учитывались следующие факторы: согласно рис. 2.1.3 необходимо выбрать оптимальную толщину датчика для наиболее точного измерения частоты, а следовательно, и для регистрации минимального изменения массы, что существенно повышает чувствительность метода.

В ходе эксперимента определена температурная зависимость резонансной частоты. Как видно из рис. 2.1.4, в диапазоне температур 0 – 120 °С кварцевый датчик работает в наиболее приемлемом режиме измерения частоты.

При термическом испарении металла посредством излучения датчику передается тепловая энергия, и его температура превышает 150 °С. При этом падает стабильность измерения частоты кварцевым датчиком. Чтобы избежать этого, в вакуумную камеру введено дополнительное охлаждение датчика, что позволило поддерживать его температуру в пределах допустимого диапазона (рис. 2.1.2).

Проведены эксперименты для кварцевых датчиков с резонансной частотой 1 и 3 МГц. При различных временах напыления получались пленки толщиной 10-100 нм.

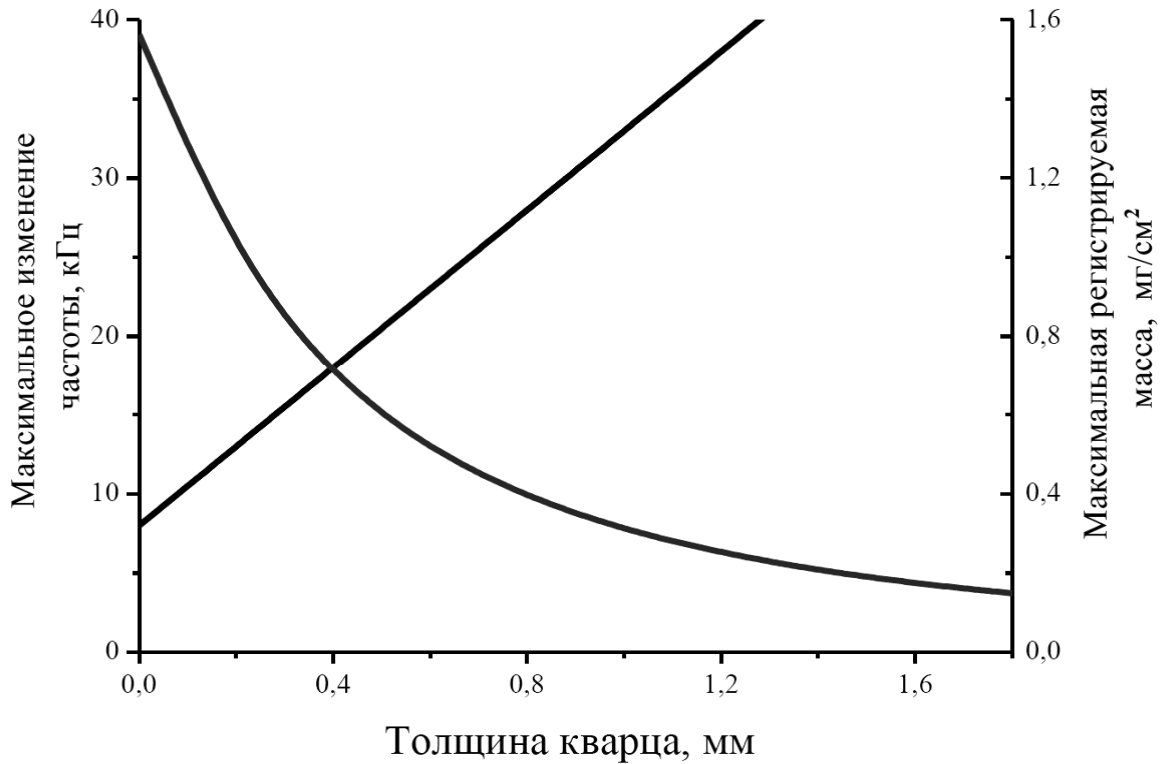


Рис. 2.1.3. Зависимость максимального изменения частоты и величины максимальной регистрируемой массы от толщины пластины, вырезанной под углом АТ-среза

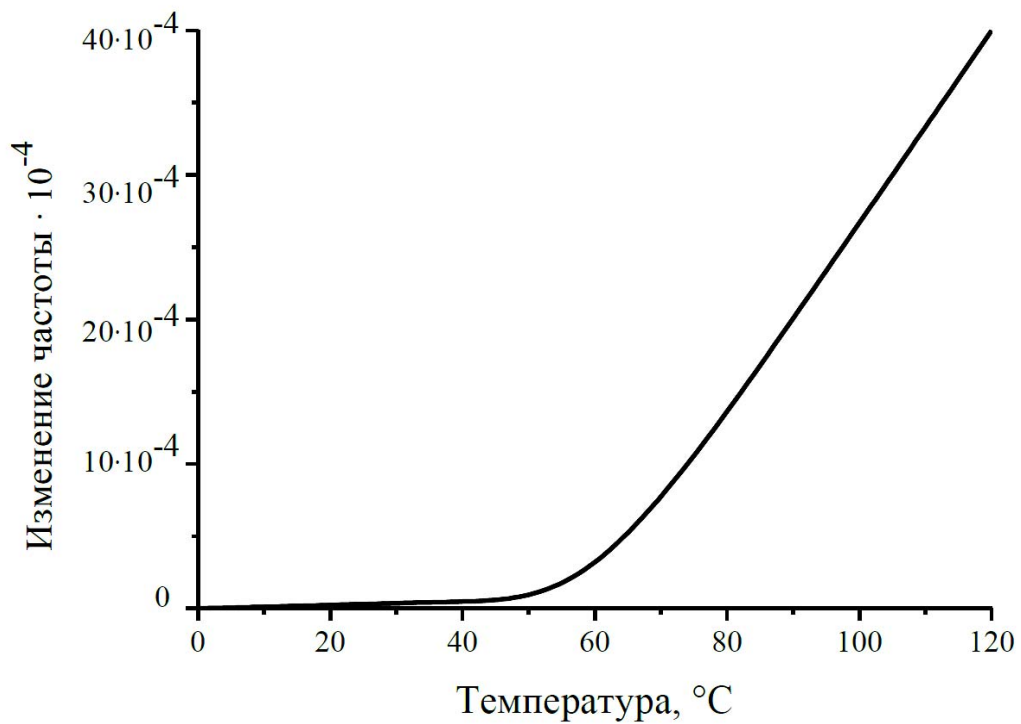


Рис. 2.1.4. Зависимость изменения частоты от температуры для пластины кристалла

Полученная в данной работе электронограмма пленки Ni характерна для поликристалла (рис. 2.1.5). В электронограмме наблюдается система из шести видимых колец, соответствующая гранецентрированной кубической структуре (ГЦК) чистого Ni с параметром решетки  $a=0,352$  нм (табл. 2.1.1). Толщина пленок определялась при помощи электронного микроскопа.

Проведенный анализ резонансного метода определения толщины вакуумно-напыленных пленок показывает, что данный метод может использоваться для непрерывного контроля толщин тонких пленок (в диапазоне 10-100 нм). Отработана методика контроля толщины пленки, структура напыленной пленки никеля соответствует ГЦК структуре. Определено, что температурный диапазон измерения частоты кварцевым датчиком не превышает 120 °С, что обуславливает необходимость применения системы водяного охлаждения в условиях напыления.

Получена зависимость толщины пленки Ni от изменения резонансной частоты кварцевого кристалла, с помощью которой можно контролировать и задавать необходимую толщину пленки различного назначения [91].

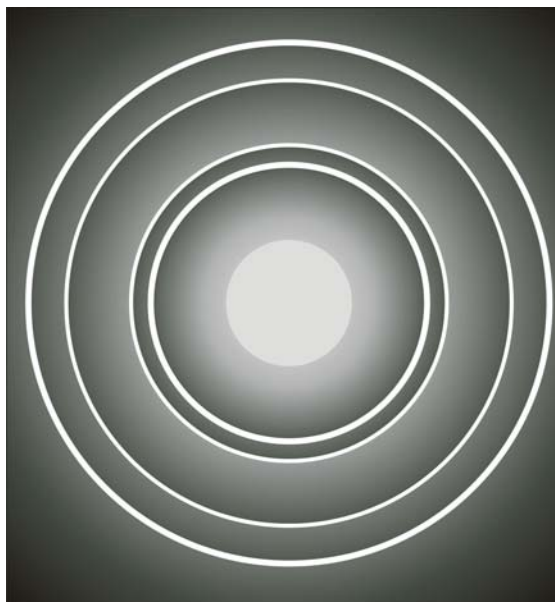


Рис. 2.1.5. Электронограмма пленок Ni

## Дифракционные данные для никеля

$d_{\text{exp}}, \text{нм}$	Ni	
	hkl	$d_{\text{theo}}, \text{нм}$
0,203	111	0,2035
0,176	200	0,1762
0,122	220	0,1246
0,106	311	0,1063
0,102	222	0,1017
$a = 0,3524$		$a = 0,3524$

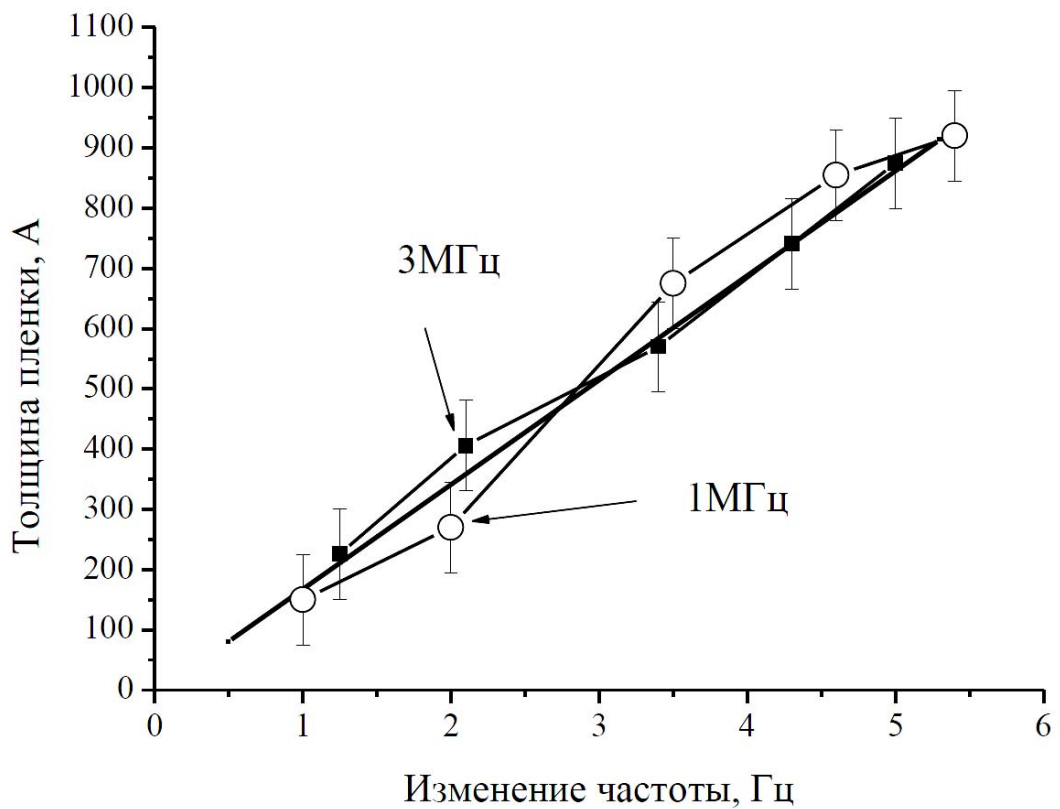


Рис. 2.1.6. Зависимость толщины пленки для Ni от изменения резонансной частоты кварцевого кристалла

### 2.1.2. Стенд для исследования диффузии при тепловых, радиационных и циклических механических нагрузках

В работах [92-95] были исследованы параметры диффузии в эвтектических композиционных материалах на основе никеля. Были сделаны выводы о жаропрочности и радиационной стойкости таких материалов.

Поэтому актуальной является задача разработки лабораторного оборудования для исследования процессов диффузии и имитации различных условий эксплуатации.

В работе [94] целью является разработка имитационного стенда и современной измерительной информационно-аналитической системы, позволяющих решать задачи, связанные с определением параметров диффузии в металлах и сплавах изотопными методами, в том числе и методом радиоактивных изотопов [96] при комплексных воздействиях.

В процессе эксплуатации конструкционные материалы подвергаются различного рода нагрузкам, таким как: температурные, механические, радиационные.

Была предложена концепция реализации лабораторного стенда для изучения теплового и механического воздействия. Он был реализован на базе вакуумной исследовательской установки для роста кристаллов и диффузионного отжига.

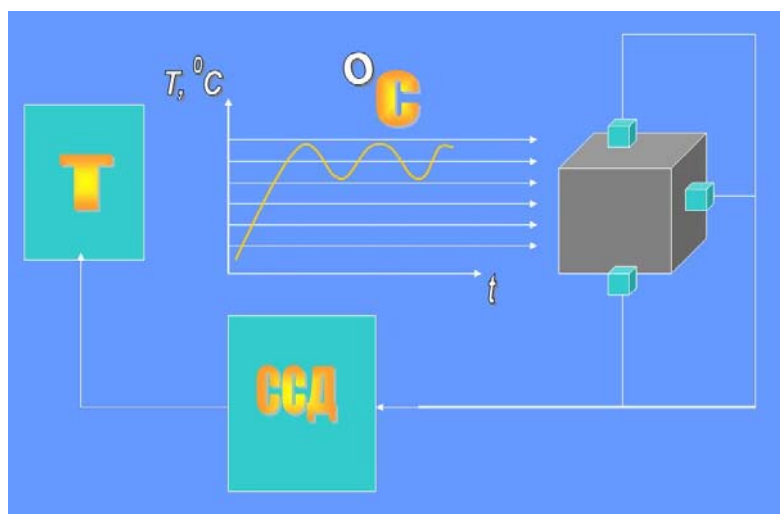


Рис. 2.1.7. Структурная схема стенда для изучения термического воздействия

В ходе эксперимента изучаемый образец подвергается циклическому нагреву с различными скоростями роста и спада температуры (рис. 2.1.7). А также нагреву при постоянной температуре. Сбор и предварительная обработка получаемых данных, а также контроль и управление комплексом осуществляется с помощью сети универсальных программируемых контроллеров, связанных между собой по протоколу RS485. Режим нагрева и частоту циклирования регулирует управляющий контроллер установки.

Лабораторный стенд для изучения механического воздействия на материал реализован на базе установки для роста кристаллов. Образец подвергается циклическому механическому воздействию по схеме показанной на рис. 2.1.8.

Один конец исследуемого стержнеподобного образца закреплен жестко, в то время как второй конец закреплен к кронштейну, способному осуществлять движение в вертикальной плоскости по концентрическому валу.

Для изучения радиационного воздействия адаптирован ускоритель-имплантер заряженных ионов «Маэстро» (рис. 2.1.9), исследуемый образец в котором может подвергаться бомбардировке электронами и ионами инертного и реактивного газа в импульсном и непрерывном режимах его работы с контролируемой интегральной дозой облучения.

Установка имеет безмаслянную откачку, оснащена двумя газо-металлическими источниками ионов, четырьмя электронно-лучевыми испарителями, подложкодержателем с системами охлаждения и стабилизации температуры мишени, сенсорами системы мониторинга пучка ионов и контроля потоков испаряемых материалов, микропроцессорной системой управления.

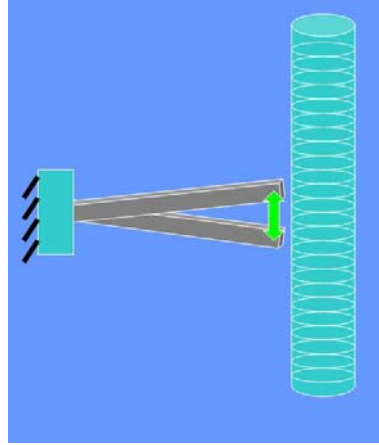


Рис. 2.1.8. Структурная схема стенда для изучения механического воздействия на образец

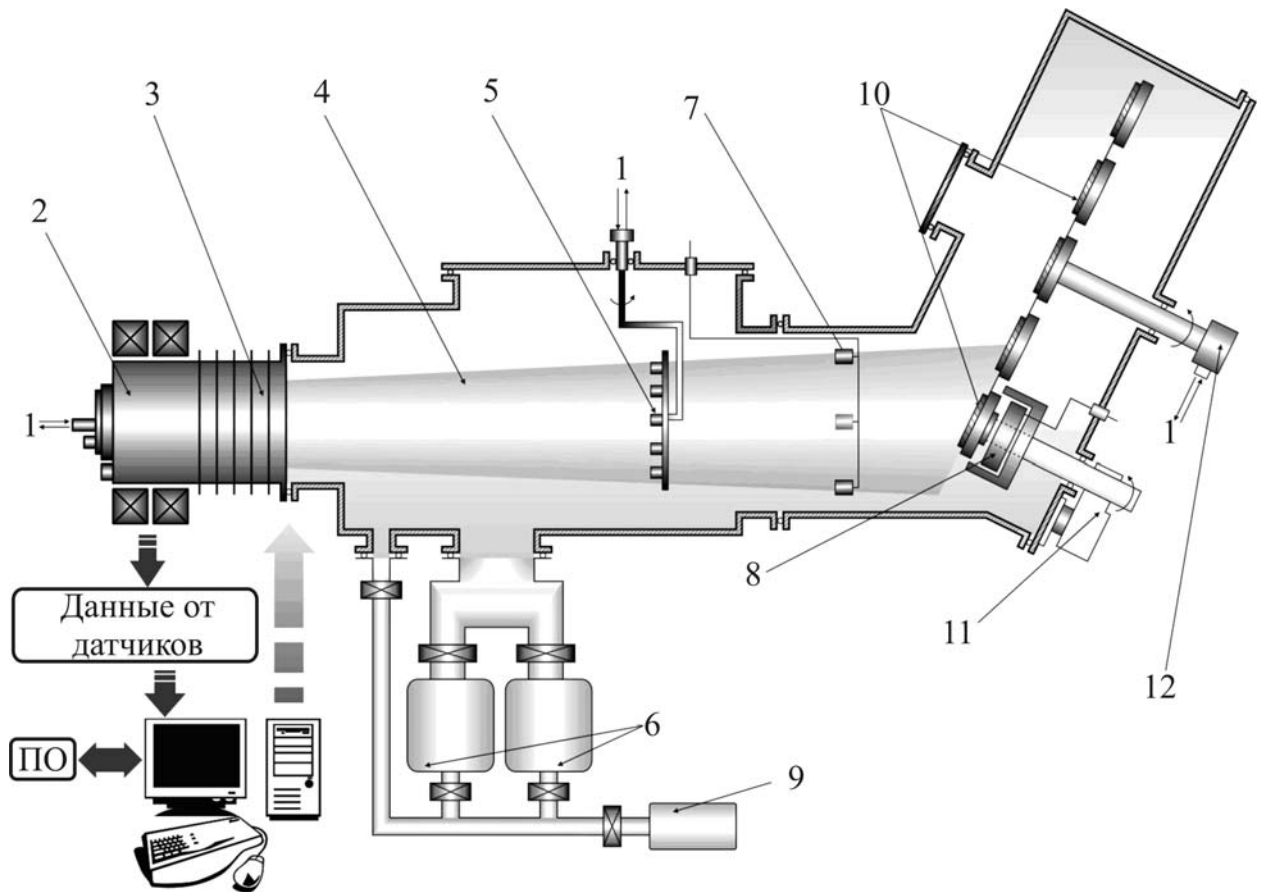


Рис. 2.1.9. Промышленный имплантер «Маэстро»

1 – водяное охлаждение; 2 – ионный источник; 3 – ускорительная секция;  
 4 – ионный пучок; 5 – монитор ионного пучка; 6 – турбомолекулярный насос;  
 7 – цилиндры Фарадея; 8 – нагрев образца; 9 – форвакуумный насос;  
 10 – мишени; 11 – поворотный механизм; 12 – механизм вращения мишеней

### 2.1.3. АРМ для исследования диффузии методом радиоактивных изотопов

Количественное исследование процесса диффузии связано с определением концентрации продиффундировавшего вещества на различных расстояниях от поверхности взаимодействующих компонентов. Одним из непрямых методов определения профилей концентрации в конструкционных материалах является метод радиоактивных изотопов [96].

ПО комплекса состоит из программы микроконтроллера и пользовательского ПО управляющего компьютера, последнее включает в себя стандартные пакеты программ и несколько программных модулей собственной разработки, объединенных в автоматизированное рабочее место (АРМ). Программа микроконтроллера непосредственно обеспечивает функционирование аппаратной части комплекса, производит оцифровку поступающих с детекторов сигналов, их предварительную обработку, автономную индикацию, стабилизирует высоковольтное питание ФЭУ, контролирует пороги срабатывания дискриминаторов и осуществляет обмен данными с управляющим компьютером.

ПО управляющего компьютера позволяет в диалоговом режиме измерять активность  $J$  образцов с учетом энергетического спектра используемых радионуклидов, задавать время экспозиции  $T_{экс}$  с заданной статистической точностью измерений, вычислять энергию активации  $Q$ , предэкспоненциальный множитель  $D_0$ , представлять данные эксперимента в табличном или графическом виде. Виртуальные панели управления комплексом и программа многоканального амплитудного анализатора реализованы в системе LabVIEW. АРМ содержит также базу данных радиоизотопов "Jefrc", основу базы данных коэффициентов диффузии, методические руководства и указания [97].



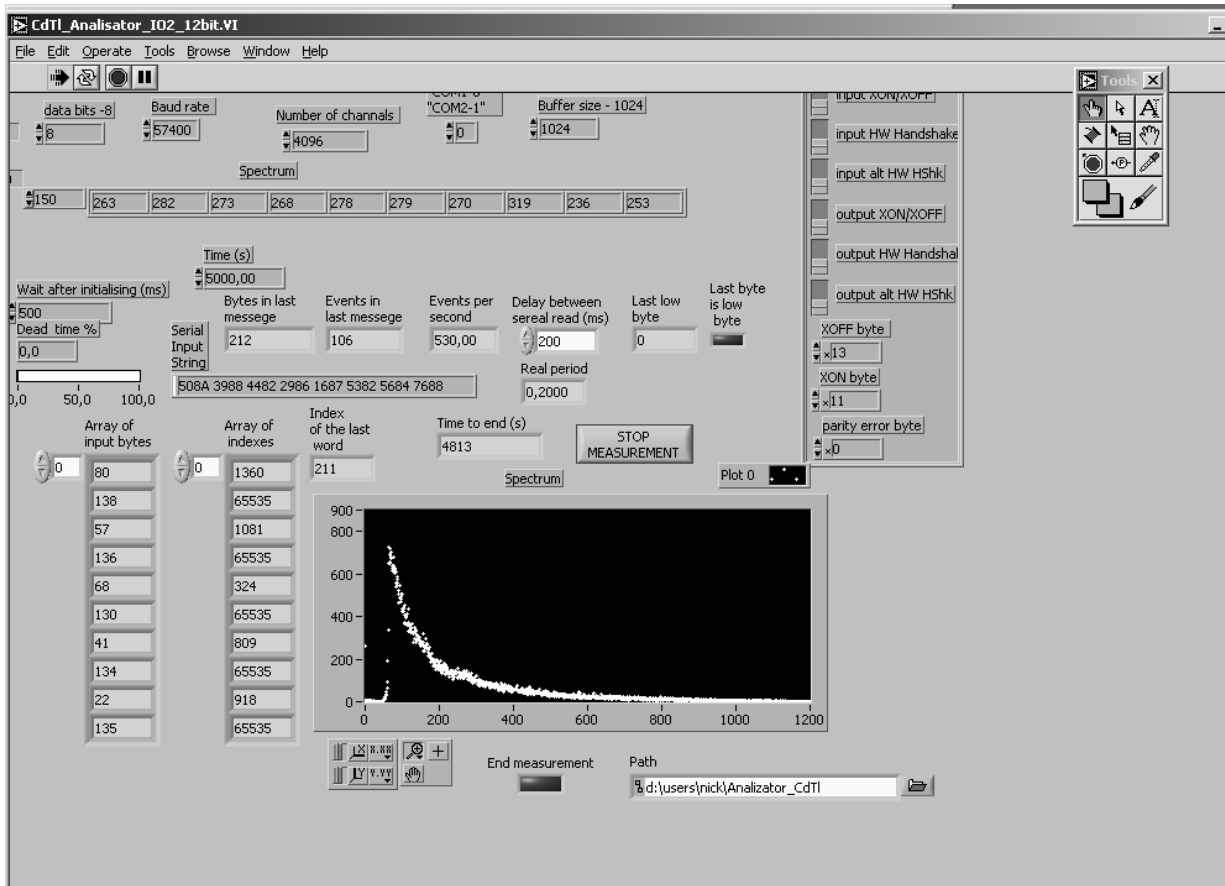


Рис. 2.1.10. Виртуальная панель управления

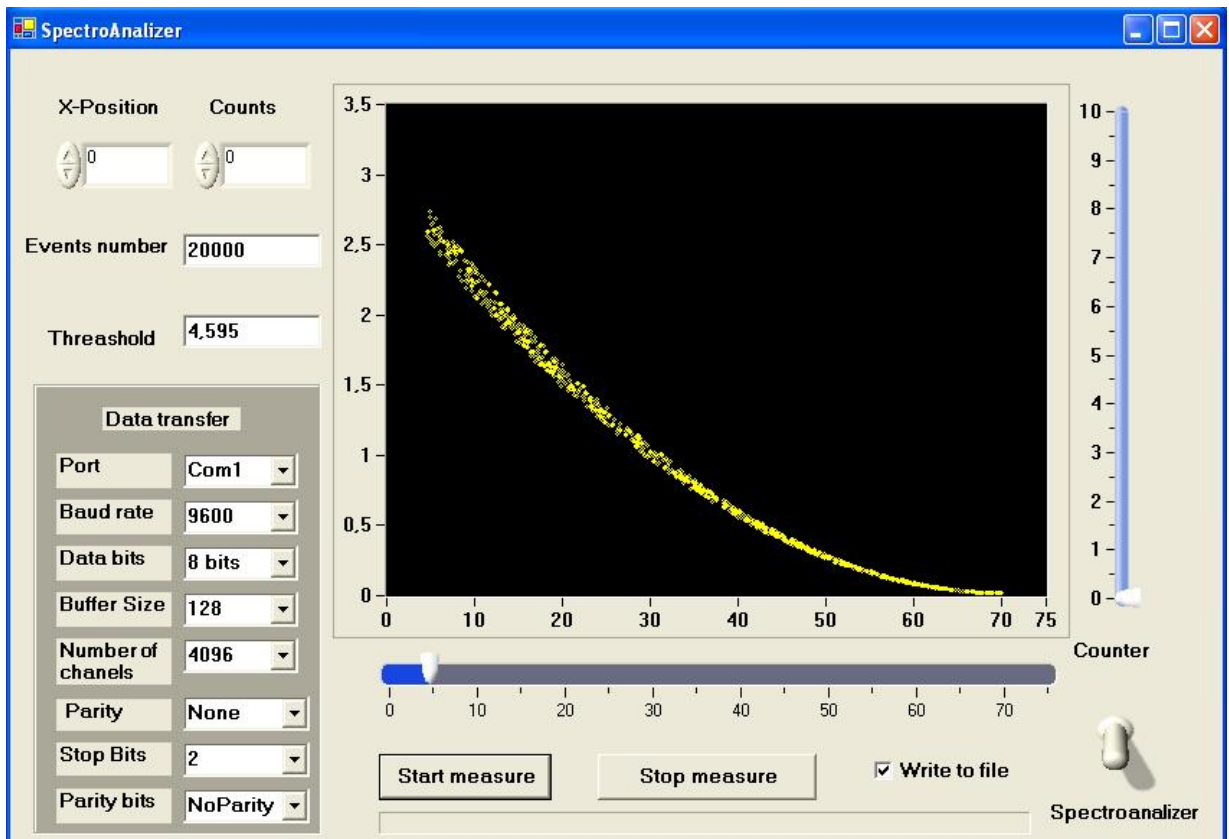


Рис. 2.1.11. Виртуальная панель амплитудного анализатора

В АРМ также реализована программа многоканального амплитудного анализатора в пакете Measurement Studio 8.0 (рис. 2.1.11 )

Созданное программное обеспечение позволяет проводить измерения спектров ионизирующего излучения, поступающего с детекторов, наблюдать и сохранять получаемые данные.

Универсальность разработанного комплекса позволяет применить его в смежных областях экспериментальных исследований. В частности, без изменения аппаратной части и с относительно простой адаптацией ПО, возможно проведение работ по сцинтилляционной радиометрии и спектрометрии ионизирующих излучений в ядерной физике, по контролю радиационно-экологического состояния окружающей среды, в геофизических и других исследованиях.

#### **2.1.4. Исследование диффузии в тонкопленочных структурах методом РФЭС**

Подобный случаю эмиссии Оже- электрона, эффект фотоэмиссии был обнаружен теоретически задолго до его использования в спектроскопии. Фактически, фотоэмиссия основана на фотоэлектрическом эффекте, открытом в начале 20-ого столетия Эйнштейном. С теоретической точки зрения эффект фотоэмиссии был широко изучен Спайсером в 1958, который ввёл его полуэмпирическую модель, законченную и обсужденную многими другими авторами. Хагстром и др. начал детальный анализ спектров фотоэмиссии основного уровня, засвидетельствовав потенциальные возможности этого средства [98, 99].

Я ограничу представление эффекта фотоэмиссии к краткому описанию, указывая на только некоторые аспекты электронных эффектов, которые влияют на спектры РФЭС (XPS).

В первом подходе процесс фотоэмиссии можно рассмотреть как прямое взаимодействие между поступающим фотоном и основным электроном

уровня (рис. 2.1.12). Энергия фотона полностью передана основному электрону уровня, а взаимодействиям испускаемого фотоэлектрона с другими уровнями, или электронами валентной зоны можно пренебречь в первом приближении. Тогда кинетическая энергия испускаемого фотоэлектрона может быть написана в соответствии с теоремой Купмана (Koopman):

$$E_K + E_B + \varphi = h\nu, \quad (2.2)$$

где  $E_K$  – кинетическая энергия фотоэлектрона,  $E_B$  – электронная энергия связи в атоме,  $\varphi$  – фотоэлектронная функция работы выхода, и  $(h\nu)$  – энергия фотона.

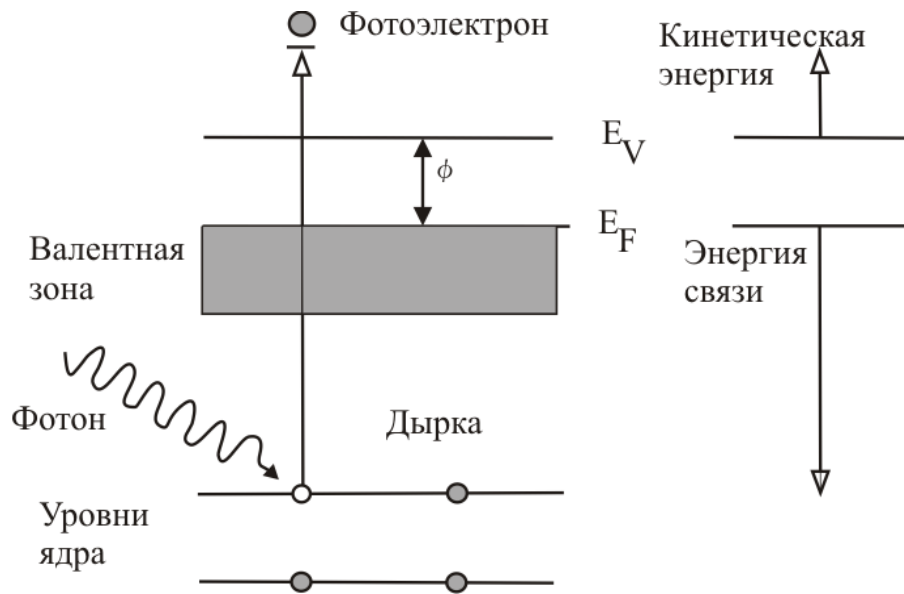


Рис. 2.1.12. Схематическое изображение процесса фотоэмиссии

Несмотря на свою простоту, уравнение 2.2 достаточно для анализа РФЭС, так как изменение энергии связи электронных раковин между атомным и твердым телом не является существенным. Это описание позволяет идентифицировать химический состав, но это не может объяснить сложное происхождение всего электронного представления переходов в спектрах РФЭС. Однако, теорема Купмана неприменима, в рассмотрении многочастичного взаимодействия: взаимодействие фотоэлектронов с

другими электронами, с валентной зоной или с дырками, созданными в основном уровне. Многочастичные взаимодействия вводят пиковую асимметрию и/или появление спутников в спектрах РФЭС для нескольких материалов. Далее кратко представлено несколько предельных ситуаций, которые характеризуют спектр РФЭС. На рис. 2.1.13 представлены основные приближения, связанные с эффектом фотоэмиссии. Первый случай (рис. 2.1.13-а), уже представленный выше (приближение Коорман's), описывает конечное состояние, которое характеризуется основными носителями заряда, - дырками и испускаемым фотоэлектроном. Энергия, вычисленная в пределах этого приближения, не может наблюдаться из-за многочастичных эффектов (внутри- и межатомные возбуждения и экранирование).

Во втором случае (рис. 2.1.13-б), когда медленно происходит эмиссия фотоэлектрона (медленная или адиабатическая фотоэмиссия), конечное состояние характеризуется релаксацией системы в основное состояние. Поэтому будет существовать различие в энергии испускаемого фотоэлектрона, приводящее к изменению спектра РФЭС к более высокой кинетической энергии (более низкая энергия связи). Важно отметить, что этот эффект конечного состояния отличается от химического расщепления, которое является определенным эффектом начального состояния (начальное состояние уже в основном состоянии). Химическое расщепление - определенная особенность формы РФЭС-спектра в случае окисей. Как в первом случае, энергия, связанная с этим процессом, не может наблюдаться в спектре РФЭС, потому что у атома нет времени, чтобы полностью пройти релаксацию в основное состояние прежде, чем фотоэлектрон будет создан. Фактически, в то время как фотоэлектрон создан, ион может быть в различных возбужденных состояниях. Поэтому испускаемый фотоэлектрон может показать несколько спутников:

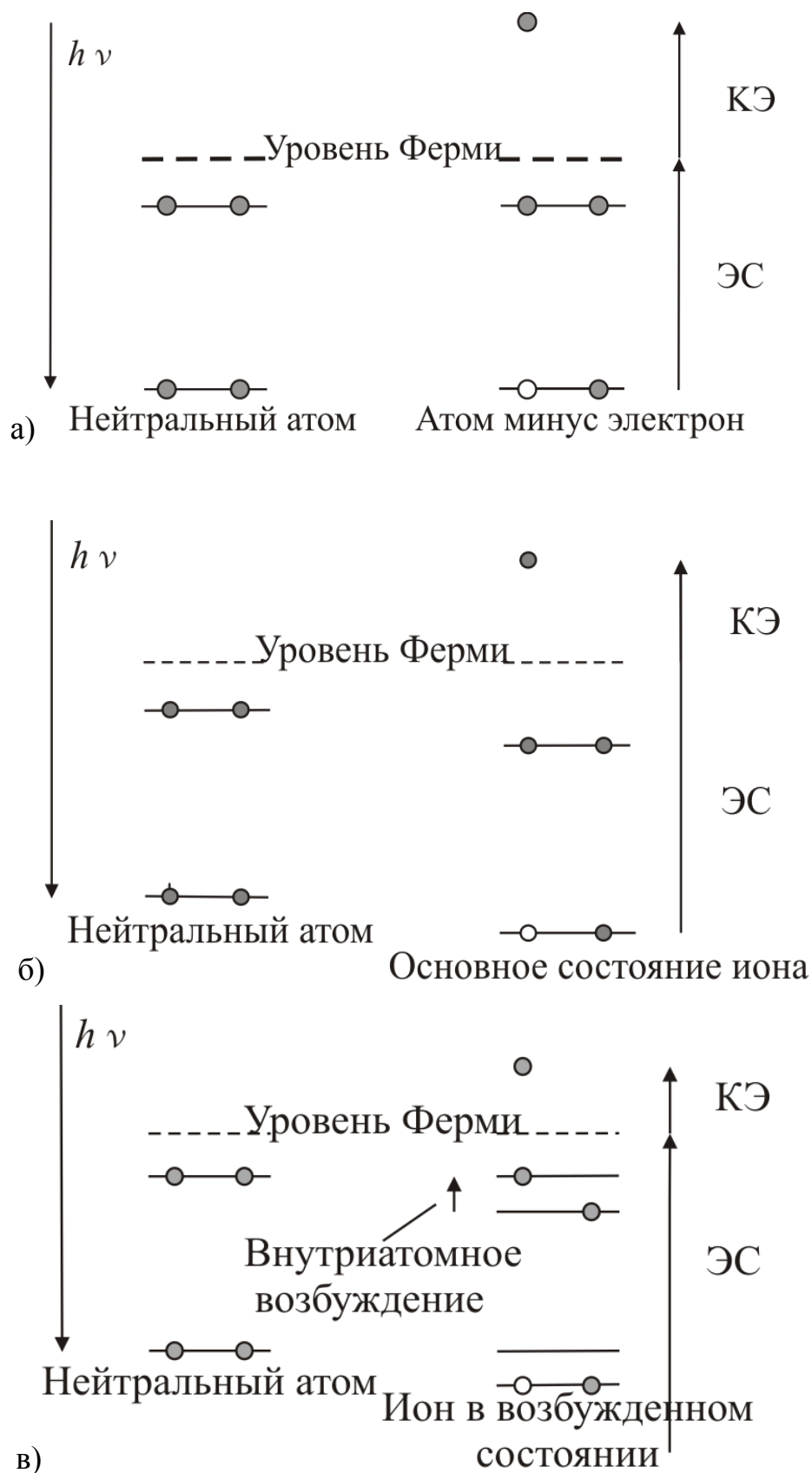


Рис. 2.1.13. Относительное приближение фотоэмиссионного процесса:  
 а) приближение Купмана; б) адиабатическое приближение;  
 в) быстрое приближение

– спутник встряски (shake-up satellite), если энергия появляется при переходе электрона из возбужденного к ограниченному состоянию (появляется при более высоких энергиях связи);

– спутник отрыва (shake-off satellite), который характеризует возбуждение к неограниченному состоянию (вакуум);

– спутник утряски (shake-down satellite), связанная с возбуждениями дырок (очень редкое событие).

Вообще говоря, при исследовании одномерной диффузии изотопа в исследуемый образец, элементный анализ поверхности, а также послойный анализ можно проводить любым из доступных методов, дающих высокое разрешение (РФЭС и ОЭС). В данной работе был использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для исследования диффузии методом снятия слоев, производилось послойное травление пленок путем бомбардировки ионами аргона средних энергий. Данный метод показал свою высокую эффективность при толщинах пленок в несколько монослоев [138 – 139], что расширяет границы его применимости вплоть до исследования диффузии по границам раздела фаз.

#### **2.1.5. Программное обеспечение для управления и моделирования тепловых и радиационных циклических воздействий**

Научные исследования, связывающие исследование и разработку материалов с компьютерными вычислениями и моделированиями в прошлом десятилетии, породили революционный подход для концептуального проектирования различных материалов. Всесторонняя комбинация термодинамических и кинетических моделей позволяет предсказать состав, структуру и свойства материала, которые могут быть определены из различных способов обработки материалов.

Растущая важность математического моделирования для разработки новой продукции и управления производственным процессом доказала

высокую потребность в термодинамических вычислениях и кинетических моделированиях. Современный количественный концептуальный подход к разработке материалов в настоящее время уже невозможен без моделирования методами термодинамики и кинетики.

Информация о фазовом равновесии или состоянии частичного локального равновесия определенных элементов или разновидностей фаз в гетерогенной системе, а также преобразований фаз, очень важна для разработки материалов с определенным набором свойств. При этом, если существует информационная система с интегрированным специальным программным обеспечением, контроль свойств материала существенно упрощается уже на стадии разработки материалов для различных отраслей промышленности: химической, металлургической, автомобильной, космической и электронной. Такая система может предсказать примерный эксплуатационный ресурс материала, в зависимости от типов и доз воздействия на материал. Существенное отличие подобного рода информационно-аналитической системы в том, что отсутствует необходимость проведения огромного объема экспериментальной работы. Помимо этого, современная информационная система должна содержать базу данных для различных элементов. Ведь в большинстве случаев число взаимодействующих компонентов в гетерогенной системе является настолько большим, что равновесие или состояние частичного фазового равновесия и протекающие кинетические процессы могут быть эффективно и достоверно промоделированы только при использовании программного обеспечения. Среди программных продуктов, дающих возможность проводить имитационное моделирование, одни из наиболее достоверных результатов можно получить с помощью систем Thermo-Calc и баз данных DICTRA. Данный продукт дает возможность предсказывать свойства металлов и сплавов при термическом воздействии, однако обладает существенным недостатком, так как абсолютно не учитывает радиационное воздействие на материал либо механическое.

## 2.2. Диффузионные исследования композиции Ni-Ni3B

### 2.2.1. Преимущество метода радиоактивных изотопов для исследования композиции

Методы изучения диффузии с использованием радиоактивных изотопов уникальны по чувствительности, экспрессивности, информативности и имеют несомненное преимущество перед остальными методами. Данные методы относятся к непрямым неразрушающим методам определения концентрационных профилей в исследуемых материалах [101]. На современной элементной базе можно добиться разрешающей способности  $10^{-18}$ - $10^{-13}$  см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>.

Количественное исследование процесса диффузии связано с определением концентрации продиффундировавшего вещества на различных расстояниях от поверхности взаимодействующих компонентов. Среди существующих методов исследования процессов диффузии и самодиффузии с помощью радиоактивных изотопов необходимо выделить следующие: метод снятия слоев, абсорбционный и автордиографический методы [100].

Для исследования параметров диффузии на образец в вакууме термическим испарением наносится изотоп диффузанта. Структурная схема установки приведена на рис. 2.2.1.

На рис. 2.2.1 приведена структурная схема установки, работающей в двух основных режимах. В первом счетном режиме излучение с исследуемого образца регистрируется сцинтиллятором и фотоэлектронным умножителем (ФЭУ). После усиления в предварительном усилителе (ПУ) сигналы, представляющие собой совокупность полезной информации и шумовых импульсов ФЭУ, подаются на интегральный дискриминатор (ИД), на второй вход которого подается пороговое напряжение  $U_{п}$ . На выходе интегрального дискриминатора формируются стандартные счетные импульсы, если амплитуда входных сигналов превышает установленный порог срабатывания дискриминатора. Эти счетные импульсы для определения активности



образца  $J$  подсчитываются электронным счетчиком, который программно встроен в микроконтроллер МК. В микроконтроллере также программно реализован таймер, задающий время экспозиции  $T_{экс}$ . Данные об активности образца через согласователь логических уровней (СУ) в стандарте RS232C передаются в управляющий компьютер установки. Порог срабатывания дискриминатора подбирается экспериментально для максимального устранения шумовых импульсов ФЭУ. При этом, естественно, теряется и часть полезной информации. Потерянные данные можно восстановить расчетным путем, зная форму кривой, описывающей энергетическое распределение излучения используемого изотопа, и значение порога дискриминации.

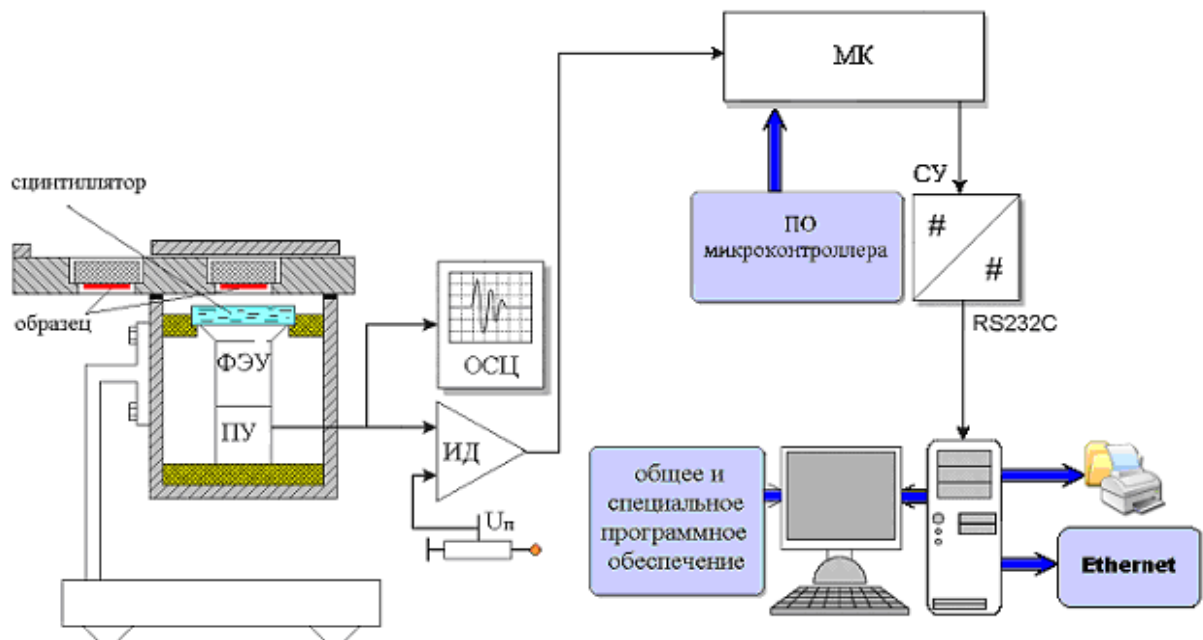


Рис. 2.2.1. Структурная схема установки

В данном режиме работы установки можно реализовать измерения параметров диффузии всеми разновидностями метода снятия слоев и методами поглощения (абсорбционными) с известным коэффициентом поглощения излучения  $\mu$  материалом матрицы. При определении коэффициента диффузии ( $D$ ) методом снятия слоев его значение определяется согласно соотношению [102]:

$$D = -\frac{0.1086}{\operatorname{tg} \alpha \cdot t}, \quad (2.3)$$

где  $t$  – длительность диффузионного отжига, а величина  $\operatorname{tg} \alpha$  определяется из графика экспериментально устанавливаемой зависимости логарифма концентрации радиоактивных изотопов  $\lg J$  от квадрата глубины диффузионного слоя  $x^2$ .

При использовании абсорбционного метода с известным коэффициентом поглощения излучения  $\mu$  материалом матрицы вычисления проводятся по формуле [103]:

$$\frac{J_t}{J_0} = \exp(z^2)(1 - \operatorname{erf} z), \quad (2.4)$$

где  $z^2 = \mu^2 Dt$ ;  $J_0$  и  $J_t$  – активности образцов до и после изотермического отжига соответственно. При этом предполагается, что толщина образца велика, а напыленный радиоактивный слой достаточно тонок. Если используются короткоживущие изотопы, то тогда необходимо вводить поправку на распад:

$$\Phi(z) = \frac{J_t}{J_0} \exp(\lambda t), \quad (2.2.3)$$

где  $\lambda$  – постоянная распада. Экспериментально определяется  $\Phi(z)$ , вычисляется  $z = \mu \sqrt{Dt}$ , а затем и коэффициент диффузии  $D$ .

На представляемой установке методом фильтров можно также определить коэффициент поглощения  $\mu$ :

$$J_x = J_0 \exp(-\mu x), \quad (2.5)$$

где  $x$  – толщина поглощающего фильтра;  $J_x$  – интенсивность излучения с поглотителем;  $J_0$  – интенсивность излучения без поглотителя.

По полученным в ходе измерения активности данным можно построить концентрационные профили диффузанта в исследуемом материале. Легко заметить, что зависимость концентрации от глубины проникновения изотопа должна носить экспоненциальный характер. Следовательно, можно интерполировать экспериментальные точки и получить концентрационную кривую для исследуемого материала [104, 105].

Для калибровки данной системы были проведены контрольные измерения на монокристалле никеля высокой чистоты. Исследуемые образцы подвергались диффузионному отжигу при разных температурах, вследствие чего были построены концентрационные профили для данного материала, как показано на рисунке (рис. 2.2.2).

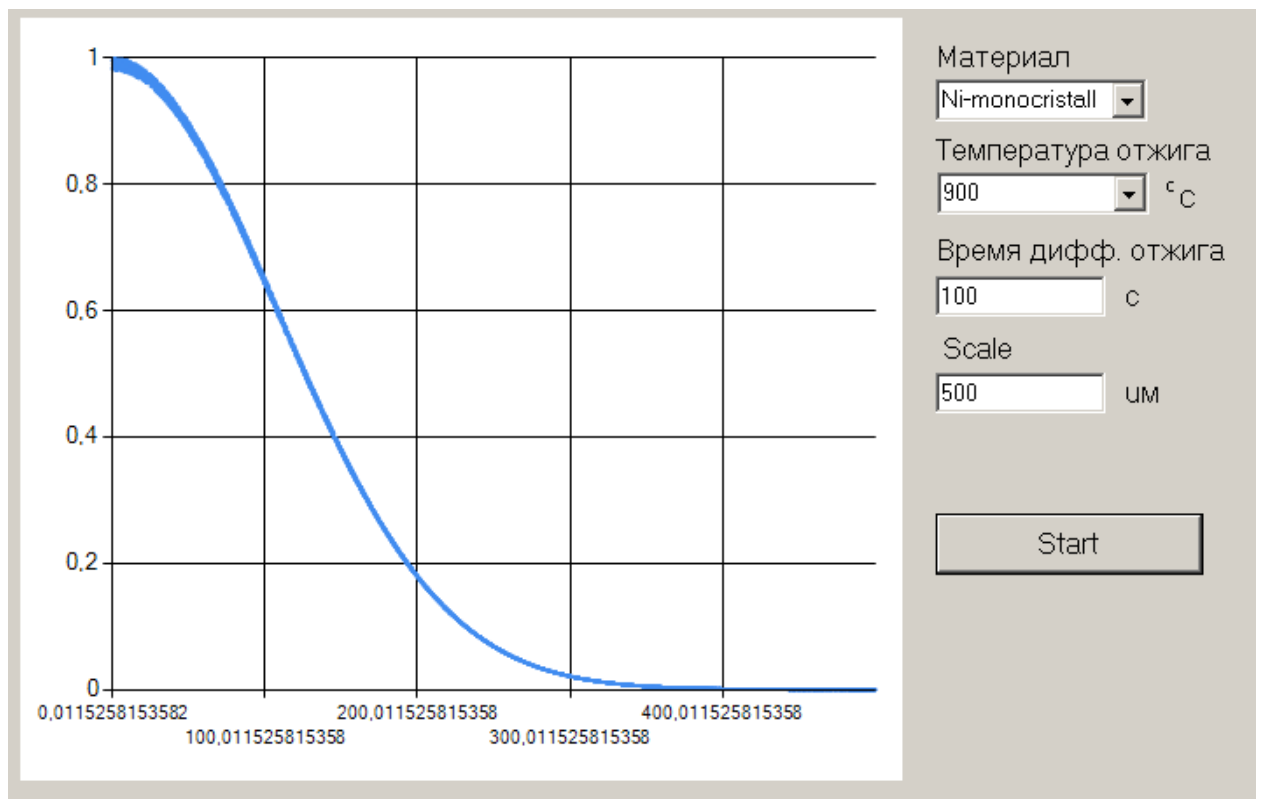


Рис. 2.2.2. Зависимость концентрации диффузанта от глубины проникновения.

По расчетной кривой, зная, что:

$$C(x,t) = C(0,0) \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (2.6)$$

где  $x$  – глубина диффузии,  $D$  – коэффициент диффузии при данной температуре диффузионного отжига,  $t$  – время диффузионного отжига, была построена зависимость логарифма концентрации диффузанта от квадрата глубины диффузионного слоя (рис. 2.2.3).

Отсюда, зная, что

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{1}{4Dt}, \quad (2.7)$$

где  $t$  – это время диффузионного отжига, можно легко определить коэффициент диффузии  $D$  для данной температуры диффузионного отжига. Прделав такую операцию для нескольких температур диффузионного отжига, можно построить зависимость логарифма коэффициента диффузии от обратной температуры (рис. 2.2.4), которое вытекает из закона Аррениуса:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.8)$$

Отсюда, зная тангенс угла наклона графика, можно определить энергию активации диффузии  $E_a$  и предэкспоненциальный множитель  $D_0$ .

Для монокристалла никеля были получены следующие параметры:

$$E_a = 2.93 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль}, \quad D_0 = 2.6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}.$$

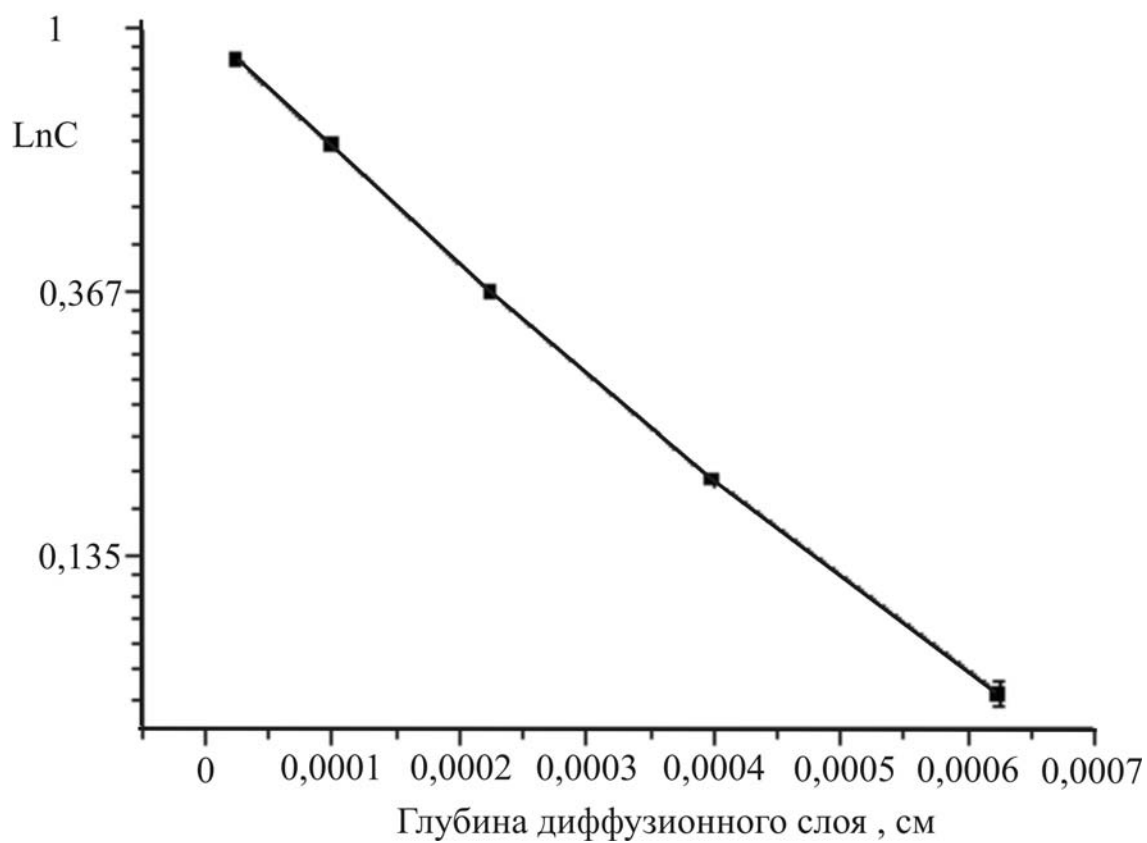


Рис. 2.2.3. Зависимость логарифма концентрации от квадрата глубины

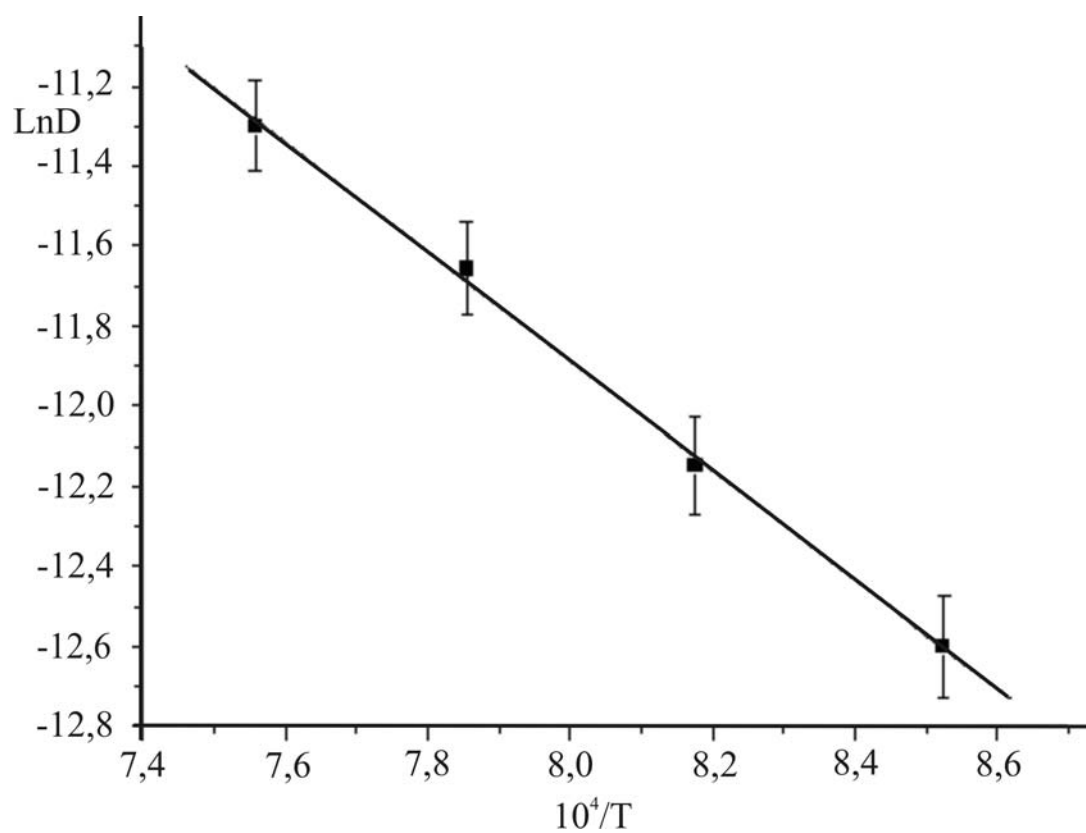


Рис. 2.2.4. Зависимость логарифма коэффициента диффузии от обратной температуры

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными и свидетельствуют об отсутствии необходимости дополнительной калибровки установки.

Следующей композицией, подвергнутой исследованию является Ni-Ni<sub>3</sub>B. Микроструктура сплава представлена на рис. 2.2.5.

Следует отметить, что сплав получен направленной кристаллизацией, микроструктура композита пластинчатая, объемная доля борида никеля в композите составляла 74,5%. С учетом термостабильности микроструктуры сплава выбраны режимы диффузионных отжигов образцов в интервале температур 950-1200К. Также, следует отметить, что поверхности образцов перед нанесением в вакууме тонкого слоя Ni<sup>63</sup> тщательно электрополировались.

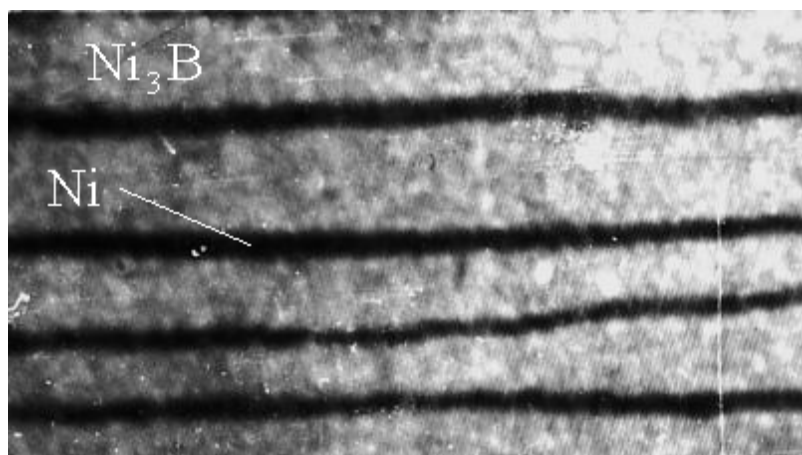


Рис 2.2.5. Микроструктура эвтектического сплава Ni-4 мас. %B, продольное сечение, увеличение 550

В результате проведенных измерений и последующих расчетов была восстановлена концентрационная кривая (рис. 2.2.6), и зависимость коэффициента диффузии от обратной температуры, вычислены предэкспоненциальный множитель и энергия активации.

Были получены следующие значения параметров диффузии:  $E_a=193$  кДж/моль,  $D_0=2.5 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>. Такому же исследованию был подвергнут сплав, также полученный направленной кристаллизацией.

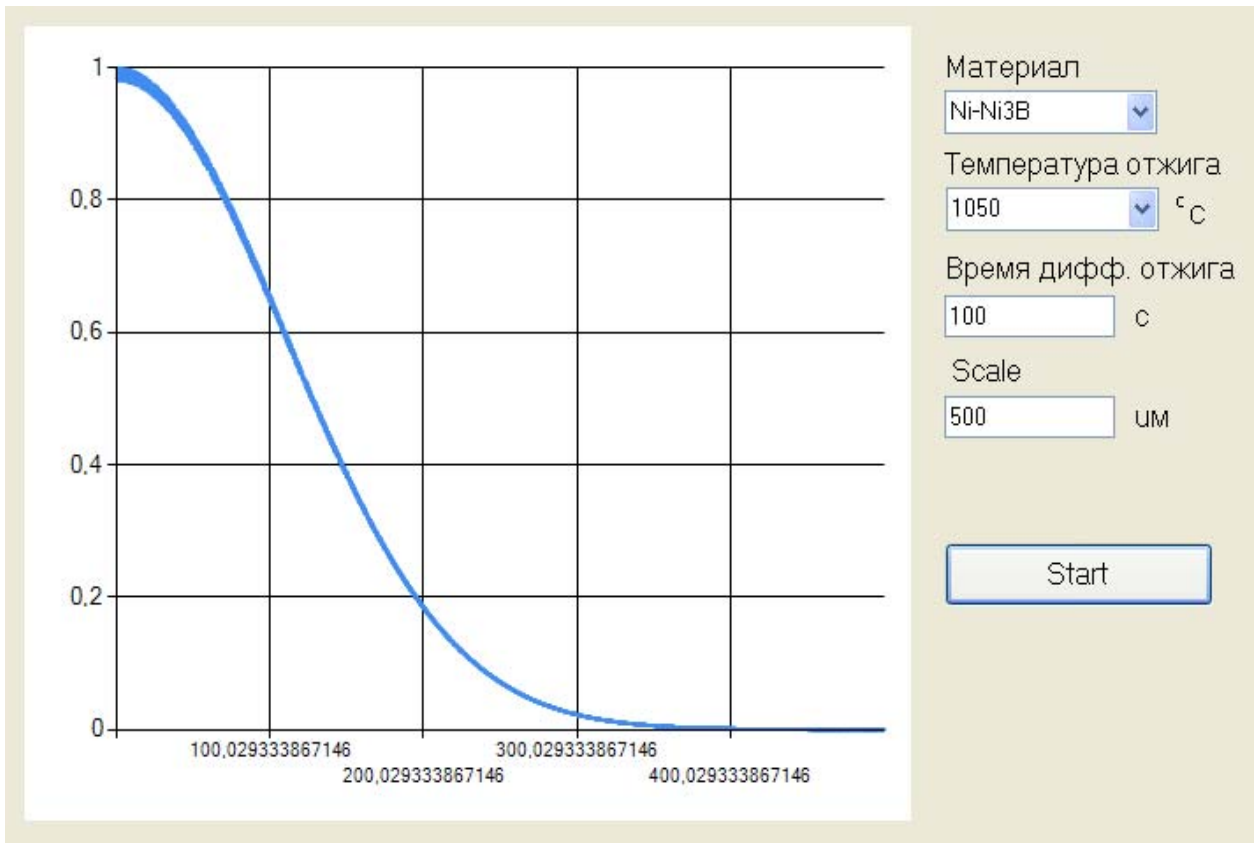


Рис. 2.2.6. Восстановленный концентрационный профиль диффузанта  $\text{Ni}^{63}$  в исследуемой композиции

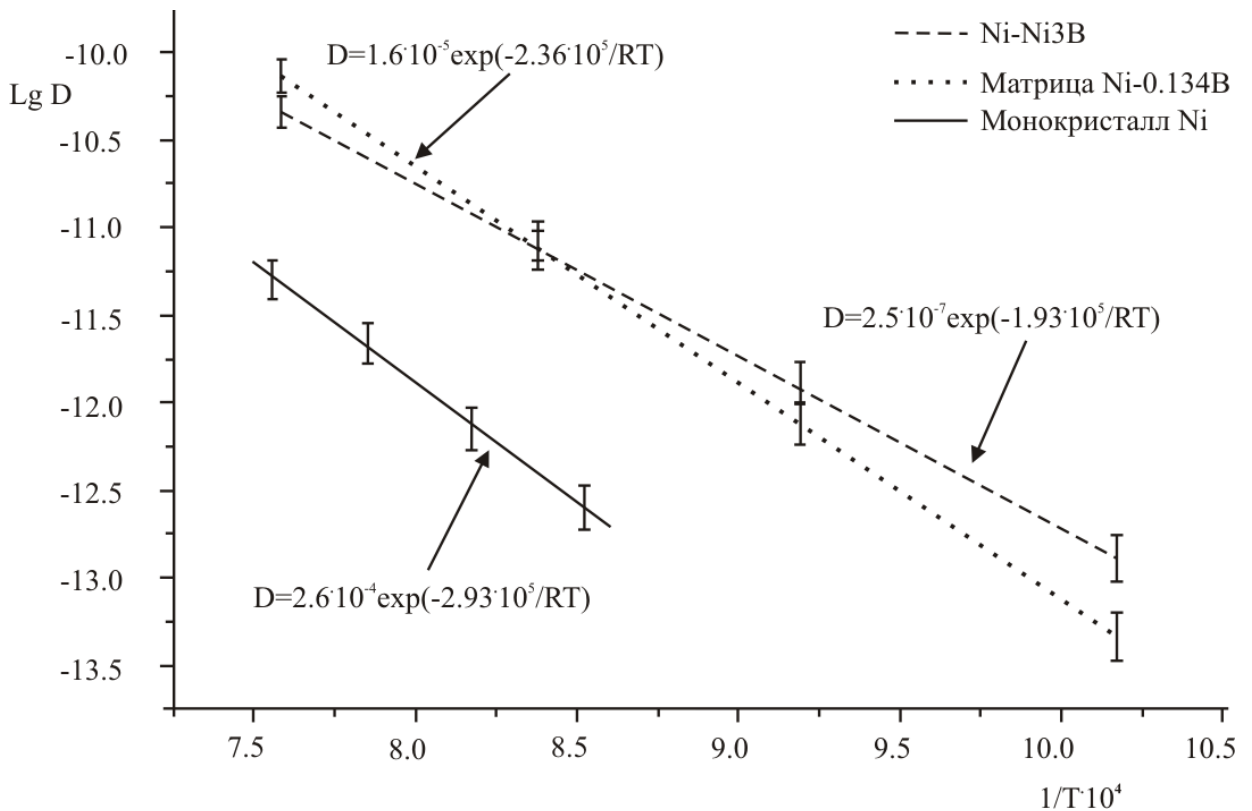


Рис. 2.2.7. Результаты эксперимента по исследованию диффузии  $\text{Ni}^{63}$  абсорбционным методом

Диффузионный отжиг проводился в интервале температур 700-1050 °С. Измеренная до и после диффузионного отжига активность изотопа  $Ni^{63}$  на поверхности исследуемого образца и дала возможность рассчитать коэффициент диффузии и также восстановить концентрационную кривую диффузанта внутри исследуемого образца. Были получены следующие значения параметров диффузии:  $E_a=236$  кДж/моль,  $D_0=1.6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ .

Полученные кривые зависимостей логарифма коэффициента диффузии от обратной температуры для сплавов монокристалла никеля, эвтектического сплава Ni-Ni<sub>3</sub>B и композиции Ni-0.134мас%B представлены на рис.2.2.7. Как видно, различная диффузионная проницаемость монокристаллического никеля, матрицы композиции Ni-Ni<sub>3</sub>B и эвтектической композиции объясняется следующим образом. При низких температурах (менее 1200К) наблюдается преимущественная диффузия по границам раздела фаз, которые в эвтектиках обычно являются полукогерентными, причем меньшая диффузионная проницаемость твердого раствора бора в никель объясняется тормозящим влиянием бора. При высоких температурах (более 1200К) наблюдается обратная тенденция : диффузия идет преимущественно по включениям бора, что объясняется высокой термостабильностью регулярной пластинчатой микроструктуры.

### **2.2.2. Эффекты усиления диффузионных процессов при циклических тепловых и радиационных воздействиях**

Гетерофазные материалы, которые используются как материал стенок реакторов, в процессе эксплуатации подвергаются длительным тепловым и радиационным нагрузкам. Для поддержания ядерной реакции деления регулировке подвергается коэффициент размножения нейтронов, что достигается путем изменения количества введенных замедляющих стержней. Это обеспечивает обратную связь с неким характерным временем, вследствие чего меняется интенсивность нейтронного потока, и корпус



реактора подвергается циклическим радиационной и термической нагрузке в окрестности какого-то постоянного значения ( $T \pm \Delta T$ , причем  $T \gg \Delta T$ ).

Эвтектические композиционные материалы сохраняют свою структурную стабильность вплоть до  $0.85 T_{пл}$ . Поэтому, если температура претерпевает циклические колебания в окрестности температуры  $T$  (рис. 2.2.8), которая ниже температуры плавления и  $T + \Delta T$  ниже температуры плавления и температуры фазовых переходов, коэффициент диффузии за полный период колебания температуры равен коэффициенту диффузии в данном материале при постоянной температуре, что подтверждается результатами моделирования и экспериментальными данными по исследованию параметров диффузии.

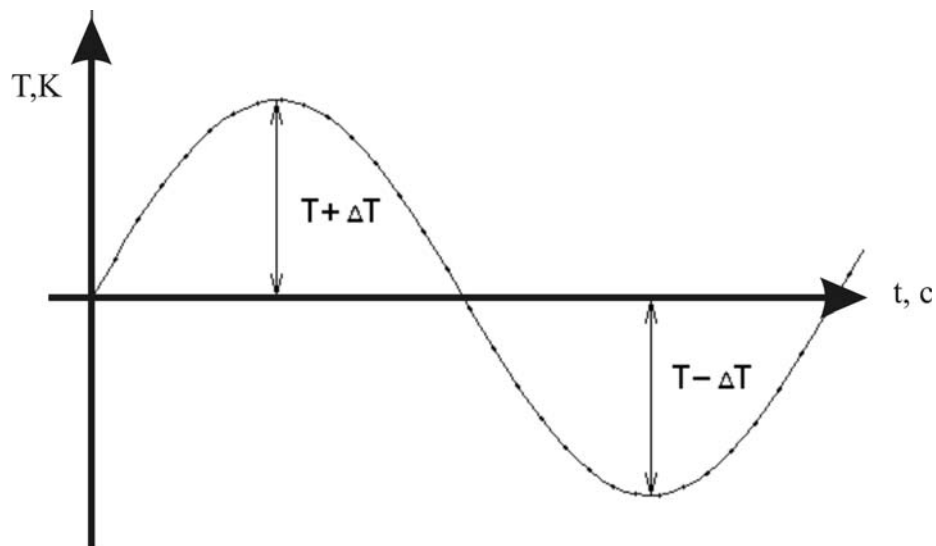


Рис. 2.2.8. Термическое циклирование вокруг температуры  $T$

Однако, если температура сплава находится вблизи температуры фазового превращения, то циклические колебания в окрестности этой температуры могут привести к необратимым последствиям. Если температура  $T + \Delta T$  будет больше температуры фазового перехода, то внутри сплава появляются центры рекристаллизации, что дает увеличение коэффициента диффузии.

### **2.3. Моделирование диффузионных процессов и экспериментальное определение параметров диффузии в конструкционных материалах с использованием радиоактивных изотопов**

Структурные изменения, происходящие в конструкционных материалах в процессе высокотемпературной эксплуатации, определяются кинетикой протекающих в них диффузионных процессов [106, 107]. 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 [108, 109]. Применение ЭКМ в качестве жаропрочных материалов обусловлено их высокой структурной стабильностью вплоть до предплавильных 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 [110, 111]. 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 [100]. Применен вариант определения коэффициентов диффузии в гетерофазных материалах с помощью изотопа  $^{63}\text{Ni}$  с мягким  $\beta$ -излучением, когда линейный коэффициент поглощения ( $\mu$ ) 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 тонок, тогда отношение активностей после и до диффузионных отжигов определяется:

$$\frac{J_t}{J_0} = \exp(z^2) \cdot \text{erf}(z) = \varphi(z), \quad (2.9)$$

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  $\sim 10$  мкм толщина радиоактивного слоя не должна превышать 0,5 мкм. Поэтому в процессе напыления контроль толщины диффузионного слоя изотопа  $^{63}\text{Ni}$  на поверхности исследуемых образцов (эвтектические сплавы Ni-NbC, Al-Al<sub>3</sub>Ni) осуществляли с помощью двуканального кварцевого измерителя толщины КИТ-2МК, специально разработанного для контроля толщины пленок, наносимых в вакууме [112].

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. 2.3.1.

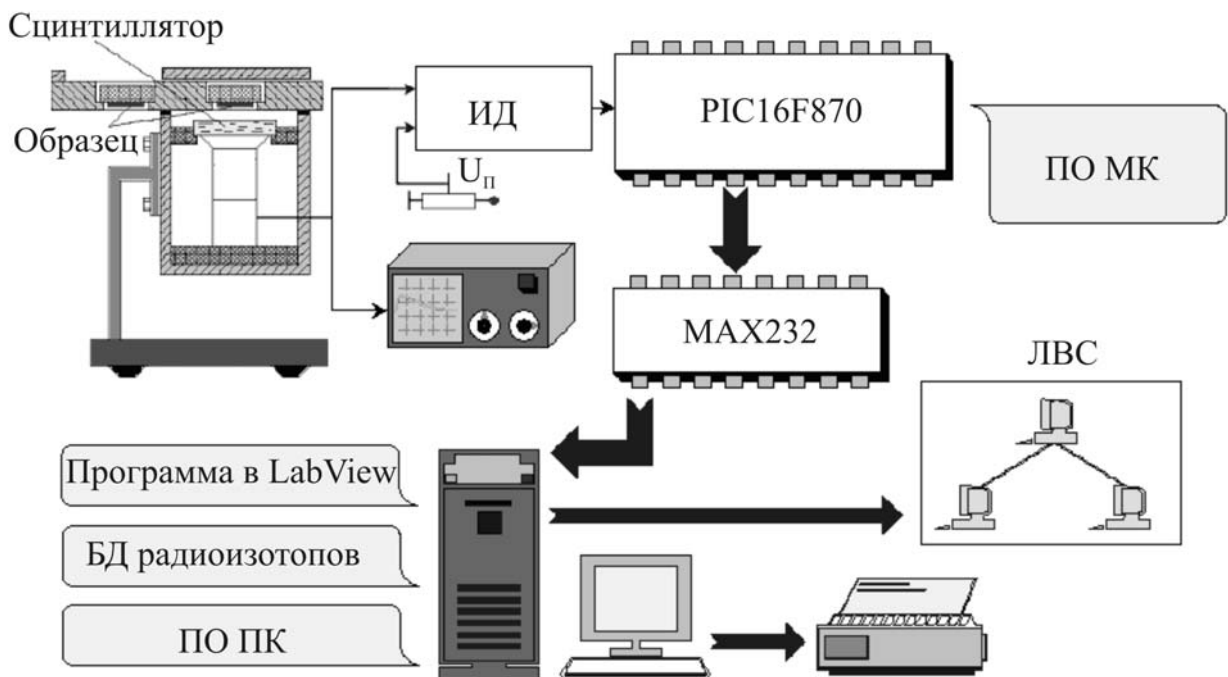


Рис. 2.3.1. Структурная схема установки

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 Lab VIEW и содержат также базы данных химических элементов и радиоизотопов. В качестве объекта исследования ЭКМ выбраны системы Al-Ni (модельная система) и Ni-NbC, которые в настоящее время используются как жаропрочный износостойкий материал [106, 113]. ЭКМ получены направленной кристаллизацией со скоростями (R)  $0,14...13,8 \cdot 10^5$  м/с, градиент температуры G составлял 70...120 град/см.

Микроструктура образцов с пространственно упорядоченным, регулярным расположением фаз приведена на рис. 2.3.2, 2.3.3.

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 трехлепестковой к стержневой. Период идентичности микроструктуры ( $\lambda$ ) 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 ( $\rho$ ) волокон (NbC,  $\text{Al}_3\text{Ni}$ ) и дисперсностью

$$\lambda = \left( \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{\rho} \right)^{1/2}.$$

В исследуемом диапазоне скоростей кристаллизации сплава  $\text{Al}_3\text{Ni}$  диаметр стержней составлял 6,54...0,93 мкм. Температурная зависимость параметров диффузии системы Al-Ni приведена на рис. 2.3.4,б,в.

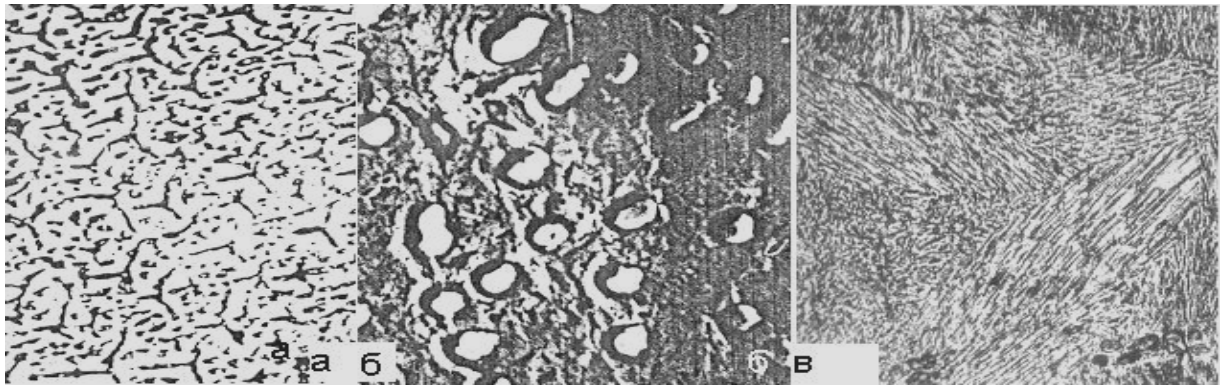


Рис. 2.3.2. Микроструктура эвтектической композиции Ni-NbC:  
 а –  $R=0,68 \cdot 10^{-5}$  м/с, попер.сеч;  $\times 500$ ; б –  $R=0,31 \cdot 10^{-5}$  м/с; попер. сеч;  $\times 16000$ ;  
 в – литая структура;  $\times 220$

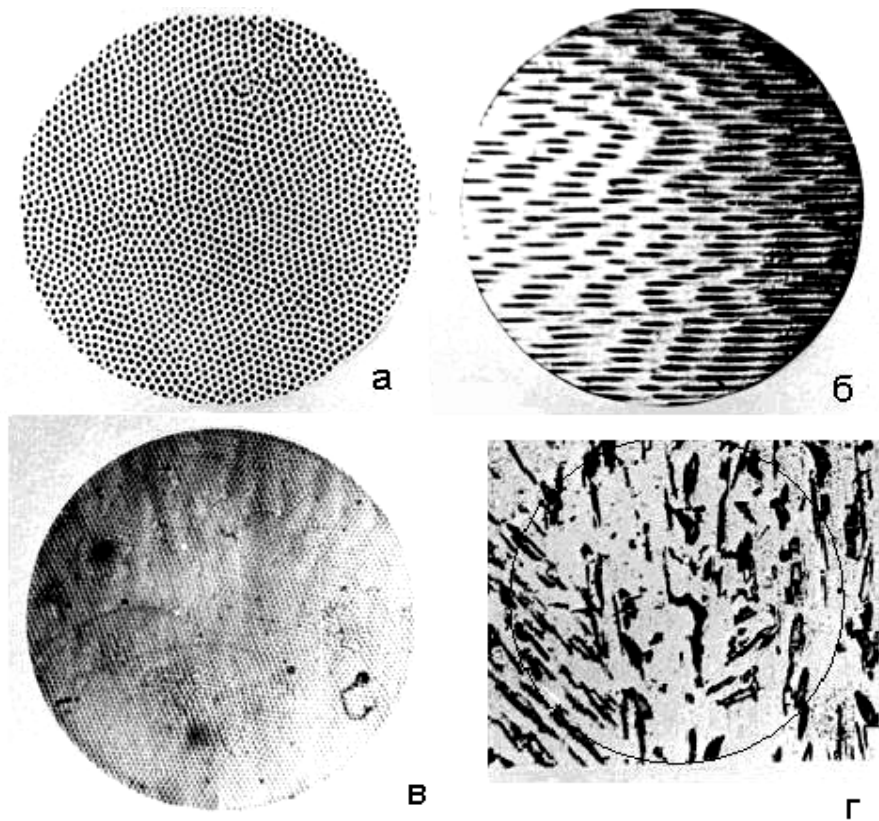


Рис. 2.3.3. Микроструктура композиции Al-Ni:  
 а –  $R=6,8 \cdot 10^{-5}$  м/с, попер. сеч;  $\times 650$ ; б –  $R=5,55 \cdot 10^{-5}$  м/с, прод. сеч;  $\times 600$ ;  
 в –  $R=13,8 \cdot 10^{-5}$  м/с, попер. сеч;  $\times 850$ ; г – литая структура;  $\times 250$

Как видно, обнаружено заметное изменение коэффициента диффузии от дисперсности и микроморфологии фаз.

Согласно модели независимых диффузионных потоков атомов коэффициент диффузии в композите

$$D_{\text{эвт}} = D_{\text{об}} + LD_{\text{зр}}, \quad (2.10)$$

где  $L$  – величина, связанная с протяженностью границы раздела (ГР) и зависящая от скорости кристаллизации, т.е.  $L = A \rho d$ , где  $A$  – константа;  $\rho$  – 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  $D_{\text{зр}}$  также остается постоянной в предположении, что структура межфазной границы не будет существенно зависеть от дисперсности армирующей фазы, что наиболее характерно для композита  $\text{Al}_3\text{Ni}$ .

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

$$D_{\text{эвт}} = D_{\text{об}} + CD_{\text{зр}}R^{1/2}, \quad (2.11)$$

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. 2.3.4, 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.

Определено, что направленно-закристаллизованные композиты отличаются высокой диффузионной проницаемостью по сравнению с чистой матрицей. Так для монокристаллической матрицы Al величина  $D_0=0,91 \cdot 10^{-3}$ ,  $D_0(\text{Al-Al}_3\text{Ni})=0,13 \cdot 10^{-4}$  (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 [111] 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;  $\delta$  – несоответствие параметров, т.е.  $\delta = \frac{2(d_1 - d_2)}{d_1 + d_2}$ .

В системе Al-Al<sub>3</sub>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.



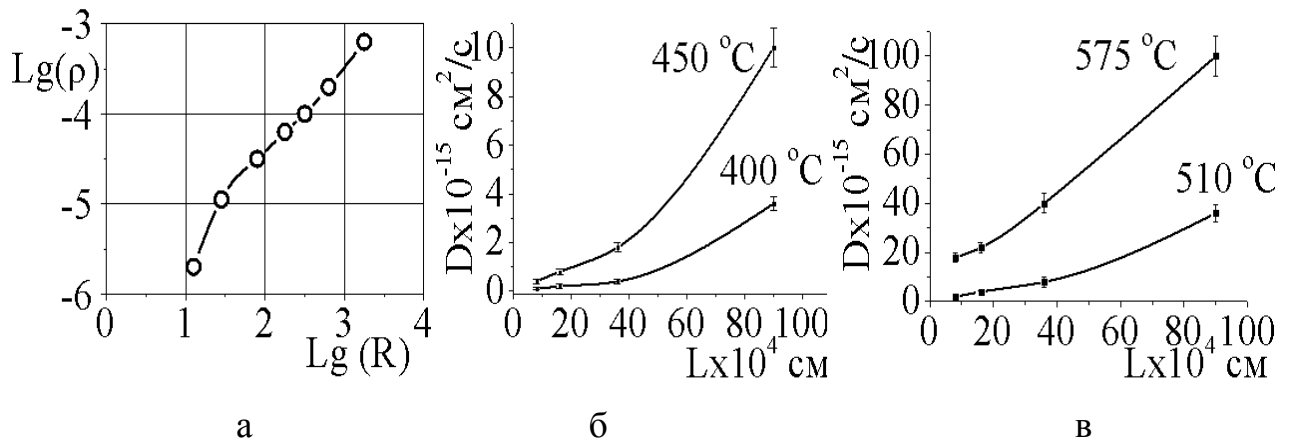


Рис. 2.3.4. Зависимость плотности волокон и параметров диффузии от скорости кристаллизации  $R$  (ЭК Al-Al<sub>3</sub>Ni):

а – зависимость плотности волокон  $\rho$  от скорости кристаллизации;  
 б, в – изменение коэффициента диффузии  $D$  от протяженности межфазных границ  $L$

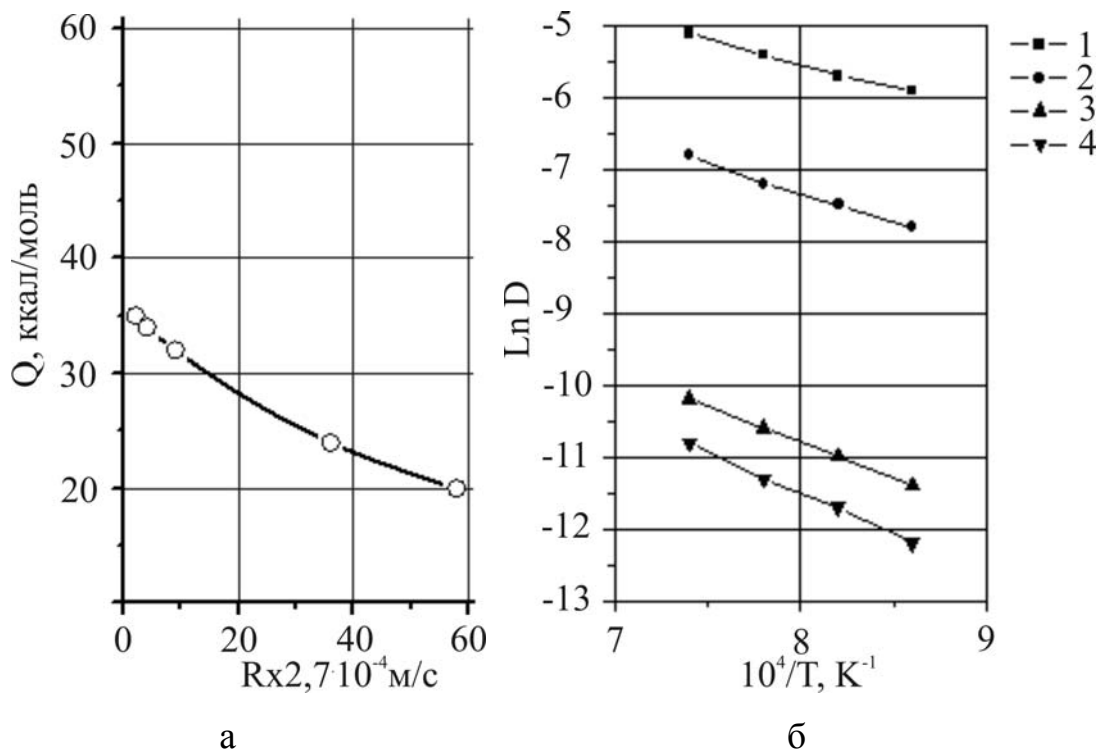


Рис. 2.3.5. Параметры диффузии эвтектических композитов:

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

Для системы Ni-NbC установлено следующее.

1. В объемно-закристаллизованном сплаве энергия активации  $Q$  близка к энергии активации в монокристаллическом Ni (рис. 2.3.5,а, б).

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. 2.3.5,б, кривые 1, 2). Это уменьшение согласуется с выводами модели [111], 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 [113]. 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

$$\sigma_{.м} = \frac{V_{\text{в}} E_{\text{в}} E_{.м} \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T}{V_{\text{в}} E_{\text{в}} + V_{.м} E_{.м}}, \quad (2.12)$$

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

## Выводы к разделу 2

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  $^{63}\text{Ni}$  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  $D_{эф}$  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 [114, 115].

### РАЗДЕЛ 3

## РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФФУЗИИ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ И РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Конструкционные материалы, которые эксплуатируются в условиях интенсивного радиационного воздействия, в большинстве случаев являются собой сложные композиционные сплавы. В процессе работы композиты могут подвергаться и различным механическим нагрузкам, вследствие чего внутри материалов могут возникать неоднородные напряжения. Поэтому, структурная стабильность таких сплавов зависит от физических свойств и структуры сплавов.

Стабильность структуры материала зависит от строения кристаллической решетки, атомных связей в ней, энергетических характеристик атомов в узлах. Что же касается структуры вещества, то большое влияние на нее оказывает частота прыжков атомов и частота образования дефектов структуры. Таким образом, внутренние процессы в сплавах можно контролировать, зная их параметры диффузии.

При воздействии ионизирующего излучения на композиционный материал часть энергии излучения передается кристаллической решетке. Некоторые атомы переходят на другие грани, образуя точечные дефекты. Анализ доступных литературных данных в области радиационных дефектов в твердых телах дает возможность утверждать об увеличении диффузивности в сплавах под радиационным воздействием. Некоторые авторы связывают ускорение процессов диффузии с радиационно-стимулированной диффузией. Поэтому в данной главе предпринимается попытка систематизировать и провести анализ известных теоретических и экспериментальных работ по радиационно-стимулированной диффузии в металлах и сплавах, рассмотреть влияние процесса образования дефектов под действием радиации на диффузионную подвижность в системе.

### **3.1. Образование дефектов при радиационном воздействии на металлы и сплавы.**

При воздействии ионизирующего излучения на сплав в нем образуются как первичные, так и вторичные дефекты. К первичным эффектам относится передача кинетической энергии атому в узле кристалла и передача дополнительной энергии свободным и связанным электронам. Если энергия излучения достаточна для того, чтобы выбить атом из узла решетки кристалла, он продолжает движение внутри кристалла, передавая часть своей кинетической энергии другим атомам, выталкивая их из своих узлов, образуя область повреждения. Так, результатом первичного радиационного воздействия является появление вакансий в решетке, а также появление межузельных атомов. То есть, первичное дефектообразование сводится к образованию парных дефектов Френкеля, концентрация и пространственное распределение которых зависит от атомного веса облучаемого материала, типа и энергии ионизирующего излучения.

Вторичные дефекты уже образуются за счет движения точечных дефектов Френкеля. Их образование напрямую связано с наличием таких неравномерностей решетки кристалла как примеси и дислокации.

При облучении вещества нейтронами смещение атомов происходит за счет самих нейтронов. При облучении  $\gamma$ -квантами, смещение вызывается уже вторичными электронами, причем вторичные электроны и  $\gamma$ -кванты могут вызвать лишь единичные смещения атомов, а нейтроны лавины дефектов. Наряду с образованием дефектов, ионизирующее излучение передает часть своей энергии электронам, находящимся в кристалле. Это приводит к тому, что свободная энергия системы повышается, а, соответственно, энергия активации скачков атомов понижается. Становятся возможными также и перемещения точечных и линейных дефектов.

Если во время упругого столкновения налетающей частицы с атомом кристаллической решетки, частица передает атому некоторую энергию  $E_p$ ,

которая может превышать энергию смещения  $E_d$ , то атом совершает переход на другое место в решетке. При этом, он проходит некоторое расстояние, пока не потеряет приобретенную кинетическую энергию и не остановится в междоузлии. При этом образуются вакансии и межузельный атом - дефект типа пара Френкеля. Типичные значения энергии смещения  $E_d$  для металлов 10-40 эВ (для создания такого дефекта термически обратимым путем необходимо всего 3-6 эВ). При  $E_p \sim E_d$ , то образуется одна пара Френкеля, если же  $E_p \gg E_d$ , то создается несколько или даже целый каскад подобного рода дефектов.

В случае облучения кристалла потоком тяжелых частиц, атомы вещества получают довольно большую энергию. Каждый первично выбитый атом проходит некоторое расстояние, которое в конце пути становится одного порядка с расстояниями между атомами в кристалле. Поэтому атомы, находящиеся на пути первично выбитого атома претерпевают малое смещение, вследствие чего образуется область, которая называется пиком смещения. Искажения кристаллической решетки вдоль трека такой частицы можно описать моделью, которая предполагает образование области высокой температуры вдоль траектории движения частицы, - область термического пика.

При больших потоках ионизирующих частиц может наблюдаться образование ассоциаций дефектов: вакансии, межузельные атомы, термические пики, петли дислокаций и т.д. Воздействие на кристалл высокоэнергетичного ионизирующего излучения большой интенсивности приводит к появлению большого количества элементарных повреждений кристаллической структуры [116].

На сегодняшний день не существует точного теоретического описания моделей радиационных повреждений<sup>1</sup>, однако с большой достоверностью можно оценить среднее число смещенных атомов и некоторые другие

---

<sup>1</sup> Задача трех тел до сих пор не разрешена.

коллективные процессы в решетки при помощи модели парных столкновений.

В зависимости от того, под каким углом происходит столкновение, налетающая частица передает атому решетки энергию от 0 при малых углах столкновений до  $E_{max}$  при лобовом соударении. Согласно модели бильiardных шаров,  $E_{max}$  определяется как:

$$E_{max} = \frac{4EMm}{(M + m)^2}, \quad (3.1)$$

где  $E$  и  $m$  – энергия и масса налетающей частицы,  $M$  – масса атома решетки.

Это уравнение применимо только для нерелятивистских частиц. Что касается электронов, то для энергий  $E \geq 1$  МэВ уже следует учитывать релятивистские эффекты, следовательно (5.1) трансформируется в

$$E_{max} = \frac{2E(E + 2mc^2)}{Mc^2}, \quad (3.2)$$

где  $m$  – масса электрона,  $c$  – скорость света.

При взаимодействии ионизирующей частицы с кристаллической решеткой происходит передача ее энергии газу свободных электронов и дальнейшее рассеяние этой энергии по всему объему кристалла (рис. 3.1.1). Величина этой энергии на несколько порядков больше, чем энергия смещения атомов. Чтобы вычислить полное количество смещений при радиационном воздействии необходимо знать не суммарную поглощенную энергию, а энергетический спектр ионизирующего излучения, однако с ее помощью можно оценить поведение дефектов, возникающих при радиационном воздействии. Известно, что энергия, передаваемая веществу при одинаковой плотности потока излучения, зависит от типа и энергии налетающей частицы.



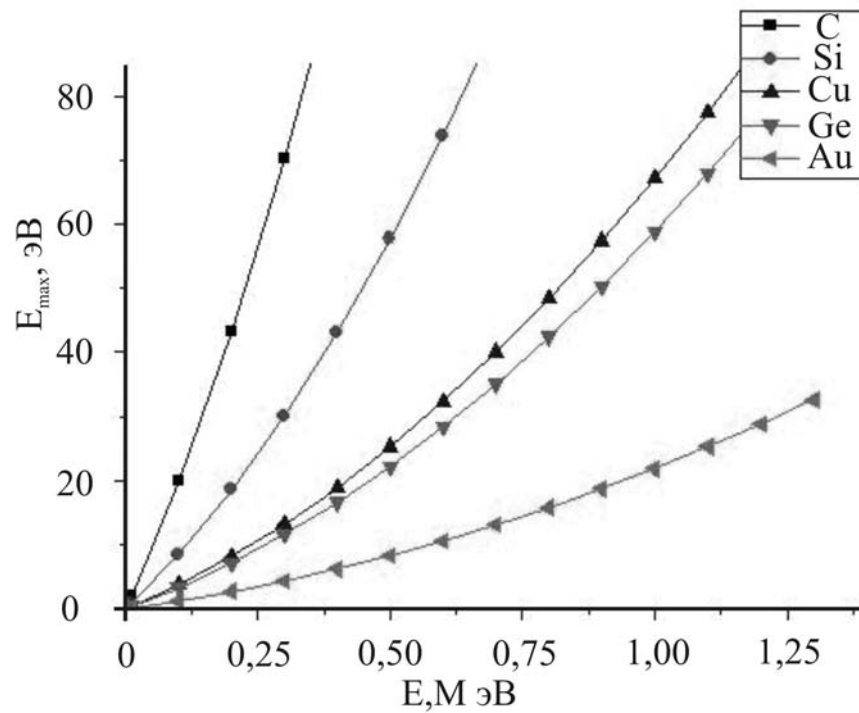


Рис. 3.1.1. Зависимость энергии атома отдачи от энергии налетающего электрона.

Заряженные частицы ионизируют атомы вещества, взаимодействуя с атомными электронами, поэтому вся их энергия поглощается, в основном, в приповерхностном слое вещества. При интенсивном воздействии энергия не успевает рассеиваться и поверхность металла может оплавиться. Нейтроны и гамма-кванты равномерно передают свою энергию по объему кристалла, в случае гамма-квантов возможны 3 типа передачи энергии: рождение электрон-позитронных пар, Комптон-эффект и фотоэффект. Следует отметить, что ионизацию вещества при торможении вызывают, в основном, вторичные заряженные частицы. Фотоэффект преобладает при низких энергиях гамма-квантов, Комптон-эффект – при энергиях 1-5 МэВ, при энергиях выше 1.022 МэВ начинается рождение электрон-позитронных пар.

При фотоэффекте электрон получает кинетическую энергию  $E$ ,

$$E = E_{\gamma} - B, \quad (3.3)$$

где  $B$  – энергия связи электрона.

Комптон-эффект предполагает упругое взаимодействие гамма-квантов с электронами вещества, без учета их энергий связи. В этом случае электрон приобретает энергию  $E_{max}$ , которая в последствии передается другим электронам и атомам вещества. Им можно пренебречь лишь в области энергий  $>10\text{МэВ}$ , где становится существенным эффект образования электрон-позитронных пар. В этом случае баланс энергии имеет следующий вид:

$$E_{\gamma} = 2m_e c^2 + E_{e^-} + E_{e^+}, \quad (3.4)$$

где  $E_{e^-}$  и  $E_{e^+}$  – кинетические энергии электрона и позитрона.

В случае эффекта образования электрон-позитронных пар энергия первичного фотона преобразуется в кинетическую энергию электрона и позитрона и в энергию аннигиляционного излучения. Если через  $\chi$  обозначить линейный коэффициент эффекта образования пар, то часть коэффициента  $\chi_k$ , характеризующая преобразование энергии первичного фотона в кинетическую энергию электрона и позитрона, определяется соотношением :

$$\chi_k = \frac{(E_{\gamma} - 1.022)\chi}{E_{\gamma}}. \quad (3.5)$$

В металлических кристаллах можно использовать коэффициент поглощения излучения веществом  $\mu$  для расчетов величины поглощенной энергии.

Если налетающая частица- нейтрон, то следует рассматривать 4 типа взаимодействия:

1. Упругое рассеяние;
2. Неупругое рассеяние;
3. Радиационный захват;
4. Ядерные реакции с образованием новых частиц.

Металлы и сплавы в условиях жесткого радиационного воздействия (например, стенки реактора), подвергаются интенсивной бомбардировке нейтронами и  $\gamma$ -квантами, поэтому поглощенная доза разделяется на две составляющих: нейтронная ( $D_n$ ) и гамма ( $D_\gamma$ ). Чтобы получить значение обеих составляющих, необходимо решить систему уравнений для нескольких материалов:

$$\begin{cases} D_1 = D_1^\gamma + D_1^n \\ D_2 = D_2^\gamma + D_2^n \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} D_1 = D_1^\gamma + D_1^n \\ D_2 = \alpha D_1^\gamma + \beta D_1^n \end{cases},$$

где  $\alpha = \frac{\mu_2^{eff} \cdot \rho_1}{\mu_1^{eff} \cdot \rho_2}$ ,  $\beta = \frac{\xi_2 \cdot \Sigma_2^{eff} \cdot \rho_1}{\xi_1 \cdot \Sigma_1^{eff} \cdot \rho_2}$ ,  $\mu^{eff}$  – эффективный массовый

коэффициент поглощения фотонной энергии,  $\Sigma^{eff}$  – эффективное сечение рассеяния быстрых нейтронов,  $\rho$  – плотность. Эффективное сечение и коэффициент поглощения рассчитываются по спектру нейтронов и гамма-квантов соответственно. Как вариант, поглощенная доза в образцах с атомным номером больше 50 может быть измерена калориметрическим методом, в этом случае нейтронная компонента ничтожно мала и из этих данных можно получить такие данные как: интенсивность излучения, зависимость массового коэффициента поглощения от атомного номера. Для легких материалов (с атомным номером меньше 10) нейтронная компонента определяется как разница между поглощенной дозой и расчетной дозой для гамма-компонента. Для материала с любым атомным номером:

$$D_x^n = (D_H - D_H^\gamma) \frac{f_x \xi_x \Sigma_x^{eff}}{\xi_H \Sigma_H}, \quad (3.6)$$

где  $D_H$  и  $D_H^\gamma$  – это соответственно измеренная и расчетная поглощенная доза в водороде,  $f$  – поправка на анизотропию рассеяния (в водородной

среде  $f = 1$ ). В данном выражении не учитывается вклад ядерных реакций и продуктов деления, поэтому, в случае, если он существенный, то поглощенная доза от ядерных реакций:

$$D_x^{nr} = D_x - \left[ D_x^\gamma + (D_H - D_H^\gamma) \frac{f_x \xi_x \Sigma_x^{eff}}{\xi_H \Sigma_H} \right]. \quad (3.7)$$

При наличии смещений атомов в кристаллической решетке под воздействием радиации нельзя строго определить коэффициент пропорциональности между поглощенной дозой и степенью повреждения кристалла.

Поглощение фотонов и быстрых нейтронов материалом можно описать экспоненциальным законом:

$$\Phi = \Phi_0 \exp(-\mu x), \quad (3.8)$$

где  $\Phi_0$  – поток налетающих частиц,  $\Phi$  – поток, ослабленный веществом,  $\mu$  – коэффициент поглощения излучения материалом,  $x$  – толщина материала. Проинтегрировав данное уравнение по толщине, получим поглощенную энергию:

$$\Delta E = \Phi_0 S (1 - \exp(-\mu x)), \quad (3.9)$$

где  $S$  – облучаемая площадь. В таком случае, средняя поглощенная энергия на один атом вещества:

$$\frac{\langle \Delta E \rangle}{N} = E_0 \frac{1 - \exp(-\mu x)}{nV}, \quad (3.10)$$

где  $V$  – объем облучаемого вещества,  $n$  – концентрация атомов вещества,  $N$  – количество атомов облучаемого вещества. Известно, что потоки фотонов в реакторе достигают  $10^{18} \text{ с}^{-1}$ . Оценив среднюю поглощенную энергию на один атом, получим энергию меньше 1 эВ для  $Z < 10$  и энергию порядка 10 эВ для тяжелых металлов. Средняя поглощенная энергия меньше в несколько раз, энергия смещения атома, однако, она уже сравнима с энергией активации самодиффузии. Тем не менее, поглощенная энергия не передается непосредственно атомам кристаллической решетки металла, а равномерно распределяется в кристалле и расходуется на возбуждение электронного газа.

Когда ионизирующая частица влетает в кристаллическую решетку металла, она начинает передавать часть своей кинетической энергии атомам в узлах, создавая на своем пути трек из областей высокой температуры – термические пики, что может вызвать диффузию атомов как при высокотемпературном отжиге. Коэффициент диффузии в такой области имеет вид:

$$\bar{D} = \frac{\pi^2}{3} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) \frac{D_{a\varphi}}{D_T} \left(\frac{kQ}{E_a c \rho}\right), \quad (3.11)$$

где  $\varphi$  – мощность дозы излучения,  $D_T$  – коэффициент термодиффузии,  $c$  – теплоемкость материала,  $\rho$  – плотность материала,  $D_a$  – предэкспоненциальный множитель в уравнении термодиффузии,  $\Gamma$  – гамма функция.

Существуют теории, согласно которым, при длительном облучении сплава тяжелыми частицами высоких энергий происходит полное выравнивание концентраций его составляющих (гомогенизация). При бомбардировке металлов частицами низких энергий, нарушения кристаллической структуры также имеют место, но радиационные повреждения происходят в сравнительно тонких приповерхностных слоях.

Что касается тяжелых незаряженных частиц (нейтронов), то энергии порядка нескольких МэВ достаточно для того, чтобы выбить атом из узла кристаллической решетки. Следует отметить, что для нерелятивистских нейтронов, в основном, характерны упругие столкновения, в то время как протоны протоны (и другие заряженные частицы) теряют часть своей энергии на серию неупругих столкновений с атомными электронами, близлежащими к траектории частицы.

Рассмотрим монокристалл элемента с порядковым номером  $Z$  и атомной (а соответственно и молярной) массой  $A$ . Число электронов в объеме монокристалла массой 1 г равно  $N_a \cdot Z / A$ , где  $N_a$  – число Авогадро. Полное поперечное сечение всех электронов будет  $\pi \cdot r_0 \cdot N_a \cdot Z / A$ , где  $r_0$  – это классический радиус электрона, равный  $e^2 / m_0 c^2$ . Поперечное сечение на 1 см равно  $\rho \cdot \pi \cdot r_0 N_a \cdot Z / A$ , где  $\rho$  – это плотность кристалла.

Согласно формуле Бете-Блоха, потеря энергии частицей массой  $m$  в кристалле на 1 см пробега равна:

$$-\frac{dE}{dx} = 4\pi r_0 N_a \frac{Z}{A} \frac{m c^2 Z^2}{\beta^2} \left[ \lg \frac{2m c^2 \beta^2}{ZI(1-\beta^2)} - \beta^2 \right], \quad (3.12)$$

где  $I$  – это средняя энергия возбуждения на атом.

В конце пробега частицы потери увеличиваются за счет появления упругих соударений. При энергиях  $E \gg m c^2$  существенным становится вклад тормозного излучения. Существует эмпирическая формула, которая отображает потерю энергии частицы массой  $M$  на тормозное излучение на единицу длины пробега в веществе с концентрацией  $n$ :  $\frac{n \cdot m_0 Z^2}{M \sqrt{1-\beta}} 2.5 \text{ МэВ/см}$ ,

где  $m_0$  – масса электрона. В металлах при прохождении быстрой частицы

образуются также электроны за счет ионизации, однако они не являются долгоживущими.

При прохождении заряженных частиц через вещество при отсутствии ядерных реакций, идущих с образованием новых элементов, хотелось бы выделить следующие процессы:

1. передача энергии частицы в тепловые колебания системы (нагрев кристалла);
2. возбуждение атомов за счет неупругих столкновений;
3. ионизация за счет взаимодействия частицы с атомными электронами;
4. преобразование энергии частицы налетающей частицы в тормозное излучение.

Ионизация заключается в том, что электрон оказывается выбитым с атомной орбиты. В результате такого соударения образуется ион и вторичный электрон. Если энергии вторичного электрона не достаточно для дальнейшей ионизации, то он замедляется до теплового, однако, в противном случае он может вызвать лавину вторичных электронов ионизации.

Допустим, заряженная частица теряет в веществе энергию  $E$ , при этом она расходует часть энергии на ионизацию  $E_{ion}$ , а часть на характеристическое и тормозное излучение  $E_c$ :

$$E = E_{ion} + E_c. \quad (3.13)$$

Если за время ионизации рождается  $N$  пар ионов, то легко вычислить энергию  $E_p$ , которая расходуется на образование 1 пары ионов:

$$E_p = \frac{E}{N} = \frac{E_{ion} + E_c}{N} \text{ или } E_p = eV \left(1 + \frac{E_c}{N}\right), \text{ где } e - \text{заряд иона, а } V - \text{потенциал}$$

ионизации. Из данного выражения следует, что энергия ионизации одной пары ионов состоит из энергии возбуждения и энергии ионизации.

Согласно Зейтцу, основная доля энергетических потерь заряженной частицы в веществе расходуется на ионизацию при энергии налетающей частицы  $E > \frac{1}{8} \frac{M}{m} E_F$ , где  $M$  и  $m$  массы налетающей частицы и электрона,  $E_F$  – энергия Ферми. При энергиях меньше  $E$  основные энергетические потери приходятся уже на передачу тепловой энергии атомам кристаллической решетки и образование дефектов Френкеля.

Таким образом, основная физическая величина, которая может нести информацию о поврежденности сплава это переданная ему энергия. В случае радиационного воздействия энергия пропорциональна поглощенной дозе и на практике может быть измерена, например, калометрическим способом.

### **3.2. Стационарный механизм радиационно-стимулированной диффузии**

В результате облучения материала в кристаллической решетке возникают как структурные изменения, так и изменения энергетических параметров. В результате наработки точечных дефектов в объеме возникает увеличение интенсивности протекания диффузионных процессов [117]. Также интенсивное облучение может вызвать повышение температуры сплава, вследствие чего скорости образования и отжига дефектов сравниваются. Это приводит к тому, что число дефектов структуры будет постоянным и в кристалле установится стационарная диффузия. Тем не менее коэффициент диффузии должен возрасти из-за постоянно нарабатываемых дефектов. Таким образом, интересной является задача оценки вероятности радиационного ускорения диффузии.

Допустим, за время  $\tau$  межузельный атом совершает  $i$  переходов, тогда:

$$i = Y \cdot \tau = c_0 \cdot \nu \cdot \tau, \quad (3.14)$$



где  $Y$  – частота атомных переходов,  $\nu$  – частота переходов вакансии,  $c_0$  – равновесная концентрация вакансий. Зная, что:

$$\begin{aligned}\nu &= A_M \omega_D \exp(-M / RT) \\ c_0 &= A_F \exp(-F / RT),\end{aligned}$$

где  $A$  – энтропийный фактор,  $F$  и  $M$  – соответственно энергия образования и перемещения вакансий,  $\omega_D$  – дебаевская частота. Положив  $Q = F + M$  и  $A = A_F \cdot A_M$ , можно записать:

$$i = \tau \cdot A \cdot \omega_D \exp(-Q / RT). \quad (3.15)$$

Тогда можно оценить наименьшую температуру, при которой протекает диффузия:

$$RT = \frac{Q}{\ln \frac{A \omega_D \tau}{i}}. \quad (3.16)$$

Концентрация вакансий при этом составит:

$$c_0 = A_F \exp\left(-\frac{F}{Q} \ln \frac{A \omega_D \tau}{i}\right). \quad (3.17)$$

Известно, что коэффициент диффузии связан с частотой перескоков выражением:  $D = \frac{l^2 Y}{6}$ , где  $l$  – параметр решетки. Подставив сюда выражение для числа переходов, получим выражение:

$$Dt = \frac{l^2 i}{6}. \quad (3.18)$$

Расстояние, на которое диффундирующий элемент проникнет вглубь металла будет  $x = \sqrt{4Dt}$ .

Таким образом число переходов  $i = 1.5 \left( \frac{x}{l} \right)^2$ . Легко видеть, что для того, чтобы частица продиффундировала на глубину порядка микрона, ей необходимо совершить порядка  $10^8$  соударений. Теперь можно также оценить и равновесную концентрацию дефектов. Для оценки можно взять значения  $A$ ,  $F$  и  $Q$ , которые встречаются в литературе ( $A_F \sim 1$ ,  $A \approx 10$  для металлов,  $\frac{F}{Q} = 0.55$  для металлов с гцк-решеткой и  $\frac{F}{Q} = 0.7$  для металлов с оцк-решеткой). Тогда равновесная концентрация вакансий составит  $c_0 = \exp(-0.55 \cdot \ln[10^6 \cdot \tau])$  для гцк-решеток и  $c_0 = \exp(-0.7 \cdot \ln[10^6 \cdot \tau])$  для оцк-решеток. Допустим, образец подвергается облучению порядка  $10^5$  с. Легко видеть, что за это время равновесная концентрация вакансий для оцк-решеток составит примерно  $2 \cdot 10^8$ , тогда как для гцк-решеток концентрация достигнет  $8.9 \cdot 10^7$ . Таким образом скорость диффузии для металлов с решеткой типа оцк выше, чем для металлов с решеткой типа гцк. Известно [118], что для стационарной диффузии при наличии стоков вакансий с концентрацией  $\beta$  при радиационном воздействии на металл, избыточная концентрация вакансий имеет вид:

$$c = -\frac{1}{2}(\beta + c_0) + \frac{1}{2} \left[ (\beta + c_0)^2 + \frac{4k}{\nu} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.19)$$

где  $k$  – скорость наработки точечных дефектов (электросопротивление).

Помножив левую и правую часть уравнения на 2 и перенеся первое слагаемое в левую сторону, возведя в квадрат обе части, получим:

$$4c^2 + 4c \cdot (\beta + c_0) + (\beta + c_0)^2 = (\beta + c_0)^2 + \frac{4k}{\nu}.$$

Приведя подобные, получим:

$$(c^2 + c(\beta + c_0))\nu = k. \quad (3.20)$$

Для  $c = c_0$  (избыточная концентрация равна равновесной концентрации вакансий) получим выражение:

$$k = \nu(c\beta + 2c^2) = c_0\nu(\beta + 2c_0) = Y(\beta + 2c_0). \quad (3.21)$$

Используя выражение для  $c_0$  можно найти значение  $k$ , при котором будет заметна диффузия под радиационным воздействием.

$$k = \frac{1}{t} \left( \beta + 2A_F \exp\left(-\frac{F}{Q} \ln \frac{A\omega_D\tau}{i}\right) \right). \quad (3.22)$$

Интересно оценить величину поправки к  $\beta$ , для ОЦК и ГЦК решеток.

$$k = \frac{1}{t} (\beta + 10^{-7}) \text{ для ГЦК решетки.}$$

$$k = \frac{1}{t} (\beta + 10^{-9}) \text{ для ОЦК решетки.}$$

Зная, что скорость наработки точечных дефектов  $k = \sigma\varphi$ , можно оценить величину  $k$  для нейтронного потока внутри реактора ( $\varphi = 10^{11}$ ). При среднем сечении столкновений для нейтронов  $\sigma = 10^{-19} \text{ см}^2$ ,  $k \approx 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ . Таким образом радиационное ускорение диффузии посредством образования точечных дефектов можно наблюдать только для ОЦК решеток, тогда как для ГЦК-решеток этого сделать нельзя. Также данный формализм не может быть применим к неравновесным системам, так как в подобного рода материалах протекание радиационно-стимулированной диффузии в большой мере зависит от состояния кристаллической решетки материала.

При облучении материала следует брать во внимание тот факт, что не вся энергия налетающей частицы идет на образование пар дефектов структуры. Часть энергии переходит в энергию колебаний атомов в узлах кристаллической решетки, часть переходит в тепло, тем самым повышая свободную энергию системы. Это может привести к изменению диффузионной картины, так как уменьшается энергия активации диффузии точечных дефектов, а, соответственно, и энергии активации диффузии. Во время радиационного воздействия меняются и физические свойства, такие как структура сплава, дальний и ближний порядок. Налетающие частицы могут также продуцировать и разрушения границ раздела и устойчивых кластеров внутри кристаллической решетки. Таким образом, радиация не только приводит к изменению структуры кристалла, но и способствует развитию изменений структуры.

В литературе встречается несколько типов облучения материалов: при низкой температуре (когда внутренняя энергия кристалла достаточно низкая для протекания диффузионных процессов), при комнатных температурах (подвижность атомов уже достаточна для протекания диффузии), при высоких температурах (вклад радиационно-стимулированной диффузии оценить невозможно из-за высокого вклада термической диффузии) [119]. Данный формализм применим к интервалу температур порядка комнатных. В этом случае свободная энергия вакансий и межузельных атомов,

образованных под действием радиации, достаточна для их движения к стокам и рекомбинации.

Допустим, что в определенный момент времени наступает термодинамическое равновесие и число дефектов, движущихся к стокам постоянно. Можно записать систему дифференциальных уравнений, которая описывает зависимость изменения концентрации дефектов от времени.

$$\frac{dv}{dt} = k - k_v v,$$

$$\frac{di}{dt} = k - k_i i,$$

где  $k$  – скорость образования точечных дефектов при радиационном воздействии,  $k_i$  – константа, которая связана со стоками межузельных атомов в данном веществе,  $k_v$  – константа, которая связана со стоками вакансий в данном веществе,  $i$  и  $v$  молярный процент дефектов данного типа в веществе.

В стационарном случае ( $\frac{dv}{dt} = \frac{di}{dt} = 0$ ), можно записать выражения для  $i$

$$\text{и } v: i = \frac{k}{k_i}, \quad v = \frac{k}{k_v}.$$

Величины  $k_v$  и  $k_i$  можно описать следующим образом:

$$k_v = a_v \nu_v \lambda^2, \quad k_i = a_i \nu_i \lambda^2,$$

где  $\nu_v$  и  $\nu_i$  частоты скачков дефектов, а  $\lambda$  – расстояние диффузии дефекта,  $a_{i,v}$  – концентрации стоков дефектов.

Последнюю величину можно оценить в случае, когда сток дефектов происходит только на дислокациях. В макроскопическом объеме обычно одинаковое количество вакансий и межузельных атомов, поэтому:

$$a = a_i = a_v = \frac{2\pi N_0}{\ln\left(\frac{r_1}{r_0}\right)}, \quad (3.23)$$

где  $N_0$  – плотность дислокаций в  $\frac{1}{\text{см}}$ ,  $r_0$  – эффективный радиус дислокации,  $r_1$  – эффективный радиус точечного дефекта.

В приближении, когда диффузия обусловлена только скачками точечных дефектов, можно записать коэффициент диффузии дефекта  $D = (v + c_0)\lambda^2\nu$ , где  $c$  – концентрация дефектов, или  $D = \frac{k}{a} + D_T$ .  $D_T$  в данной ситуации является коэффициентом диффузии, отражающим только вклад термических процессов.

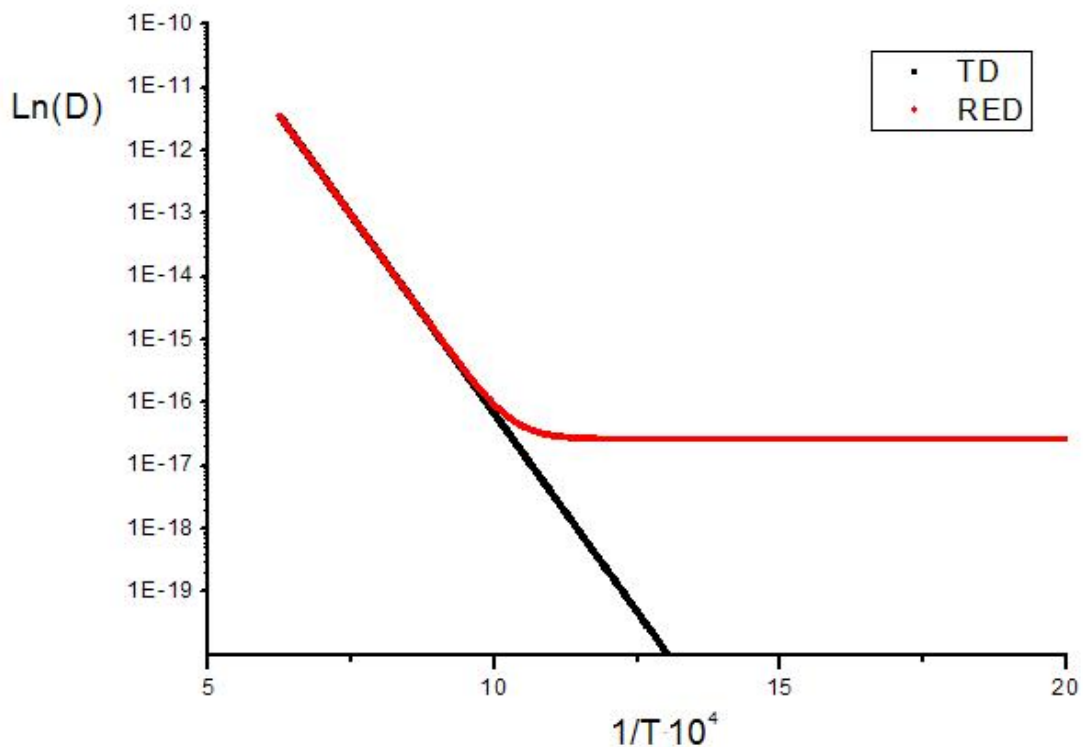


Рис. 3.2.1. Температурная и радиационно-стимулирования зависимость диффузии

Данный механизм расчета коэффициента термической диффузии с учетом некоторых усовершенствований встречается и в работах [118] и [119]. В последней работе приведен результат расчета коэффициента РСД изотопа  $Ni^{63}$  в никель при облучении ионами  $Ni^{58}$  с энергией 300 keV. Слагаемое, отвечающее радиационно-стимулированной диффузии имеет следующий вид:

$$I\sigma\tau \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (3.24)$$

На рис. 3.2.1 приведен график, отражающий вклад радиационно-стимулированной диффузии.

### **3.3. Феноменологическая модель механизма ускорения диффузии при радиационном воздействии**

Наиболее вероятным механизмом, определяющим диффузию в металлах и сплавах, является процесс миграции атомов по дефектам из одного положения в другое в результате тепловых флуктуаций. Энергетически более выгодным дефектом является образование вакансии, поэтому, как отмечалось выше, в металлах и сплавах преимущественно наблюдается вакансионный механизм диффузии.

Исходя из этого, можно предположить, что если подвергнуть сплав интенсивному радиационному воздействию, то скорость диффузии существенно возрастет из-за образования дополнительных вакансий и областей температурных пиков. При импульсных упругих деформациях меняется свободная энергия  $F$  такой системы, а, следовательно, если в металле существуют избыточные вакансии, то их подвижность должна существенно возрастать. Вероятность миграции вакансии при тепловом

равновесии можно выразить как  $\exp\left(-\frac{Ea}{kT}\right)$ . Если в кристалл вносится разупорядочение, то возрастает энтропия  $\Delta S$  такой системы, а следовательно уменьшается ее свободная энергия  $\Delta F = U - T\Delta S$ . Если такое утверждение справедливо, то коэффициент диффузии должен возрасти в  $\exp\left(-\frac{\Delta S}{kT}\right)$  раз.

Действительно, если рассмотреть кристаллическую решетку как термодинамическую систему, то при постоянных температуре и объеме для ее описания можно ввести свободную энергию:  $F = U - TS$ . При наличии дефектов в кристалле растет разупорядочивание решетки, то есть растет энтропия  $\Delta S$ .

$$\Delta S = k \ln W = k \ln \left( \frac{N!}{(N-n)!n!} \right), \quad (3.25)$$

где  $N$  – полное число атомов в кристалле,  $n$  – число дефектов в кристалле,  $W$  – число способов, которым можно удалить вакансии из глубины кристалла на поверхность.

$$F = nE - kT \ln \left( \frac{N!}{(N-n)!n!} \right) \quad \text{– свободная энергия системы. Для}$$

упрощения можно воспользоваться формулой Стирлинга:  $N! = N \ln N - N$ . В

$$\text{этом случае: } \ln \left( \frac{N!}{(N-n)!n!} \right) = N \ln N - N - [(N-n) \ln(N-n) + n \ln n - n]$$

Для системы с постоянным объемом в состоянии теплового равновесия характерен минимум свободной энергии, т.е.  $\frac{dF}{dn} = E - kt \ln \frac{(N-n)}{n} = 0$ .

Отсюда находим:  $\frac{E}{kT} = \ln \left( \frac{N-n}{n} \right)$ . При  $N \gg n$  это выражение преобразуется

в:



$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (3.26)$$

Если рассматривать коэффициент диффузии, то в состоянии термодинамического равновесия, когда все миграции вакансий осуществляются только за счет хаотического теплового движения, он равняется:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = D_0 \frac{n}{N}, \quad (3.27)$$

где  $n$  – равновесная концентрация вакансий,  $N$  – полное число атомов.

При наличии источника неравновесных дефектов полный коэффициент диффузии будет состоять из суммы равновесного и неравновесного потоков:

$$D = \frac{D_0}{N}(n + n_u), \quad (3.28)$$

где  $n_u$  – концентрация индуцированных дефектов. Это выражение можно переписать:

$$D = D_0 \frac{n}{N} \left(1 + \frac{n_u}{n}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left(1 + \frac{n_u}{n}\right) = D_T \left(1 + \frac{n_u}{n}\right), \quad (3.29)$$

где  $D_T$  – коэффициент термической диффузии. Можно оценить величину  $\frac{n_u}{n}$ . Если умножить и числитель и знаменатель на общее число атомов  $N$ , то получим  $(n_u / N) / (n / N)$ . Отношение, стоящее в знаменателе в данном случае является не что иное как вероятность термической диффузии, которая

равняется  $\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$ , где  $E$  – энергия активации термической диффузии.

В этом случае формула для коэффициента диффузии будет иметь вид:

$$D = D_T \left( 1 + \frac{n_u}{n} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \right) . \quad (3.30)$$

Величина, стоящая перед экспонентой является собой отношение числа образованных дефектов к полному числу атомов и зависит только от параметров радиационного воздействия. В работе [119] было показано, что эту величину можно приближенно оценить как  $K\tau$ , где  $\tau$  – время термализации колебаний атомов (порядка  $10^{-12}$  с.).  $K = I\sigma$  – скорость наработки точечных дефектов, где  $\sigma$  – сечение взаимодействия (при облучении ионами  $\sigma(n, \gamma) \approx 10^{-19}$  см<sup>2</sup>),  $I$  – интенсивность внешнего воздействия.

$$D = D_T \left( 1 + I\sigma\tau \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \right) . \quad (3.31)$$

Так, для параметров самодиффузии в монокристалле никеля:  $D_1 = 1.9 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{285000}{8.31 \cdot T}\right)$  [100, 120], согласно предыдущей формуле, будет наблюдаться ускорение диффузии в  $\left( 1 + I\sigma\tau \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \right)$  раз. При облучении образца монокристалла никеля, потоком ионов с энергией 100 кэВ и током пучка 100 мкА/см<sup>2</sup> (параметры экспериментального ускорителя – имплантера [121]), получим интенсивность бомбардировки:

$$J = \frac{100 \cdot 10^{-6}}{1.6 \cdot 10^{-19}} = 6.25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2},$$

при сечении взаимодействия:  $\sigma = 10^{-19} \text{ см}^2$ ,  $\tau = 10^{-12} \text{ с}$ , коэффициент  $\alpha = J\sigma\tau = 6.25 \cdot 10^{-17}$ . Получаем коэффициент диффузии не зависящий от времени облучения, а только лишь от интенсивности облучения:

$$D2 = D1 \cdot \left( 1 + \alpha \exp\left(\frac{285000}{8.31 \cdot T}\right) \right) \text{ или}$$

$$D2 = 1.9 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{285000}{8.31 \cdot T}\right) \cdot \left( 1 + 6.25 \cdot 10^{-17} \exp\left(\frac{285000}{8.31 \cdot T}\right) \right) \quad (3.32)$$

Однако, этот подход не отражает развития каскадов дефектов. Коэффициент  $\alpha$  должен учитывать также время облучения. Как было показано выше, он должен равняться отношению концентрации индуцированных дефектов к полному числу атомов в объеме.

Допустим, образец имеет объем  $1 \text{ см}^3$ . В этом случае в нем содержится  $N_0$  атомов. Плотность никеля:  $\rho = 8.9 \text{ г/см}^3$ , молярная масса:  $\mu = 58 \text{ г/моль}$ , число Авогадро:  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль}$ .

Тогда, число атомов в образце будет равняться:  $N_0 = \frac{\rho \cdot N_A}{\mu} = 9.24066 \cdot 10^{22}$ . При бомбардировке, например, ионами Азота с энергией  $E_0$  и с массой  $m_1$  атому решетки  $m_2$  передается энергия  $E_{max}$ , при этом минимальная энергия сдвига атома равна  $E_d$ . Энергии приведены в эВ:  $E_d = 20$ ,  $E_0 = 100000$ , массы в а.е.м.:  $m_1 = 14$ ,  $m_2 = 58$ ,

$$E_{max} = \frac{4 \cdot E_0 \cdot m_1 \cdot m_2}{2 \cdot (m_1 + m_2)} = 62654.3 \text{ эВ}$$

Средняя энергия, передаваемая атому решетки, равняется:  $T_{cp} = \sqrt{E_d \cdot E_{max}} = 1119.41 \text{ эВ}$ . В этом случае каскадная функция в модифицированной модели повреждений Кинчина-Пиза будет иметь вид:

$N(E) = \frac{T_{cp}}{2E_d} = 27.98$ . Скорость генерации дефектов под действием потока

излучения в этом случае будет равняться:  $V = J \cdot N(E) \cdot \sigma = 0.001749 \text{ с}^{-1}$ .

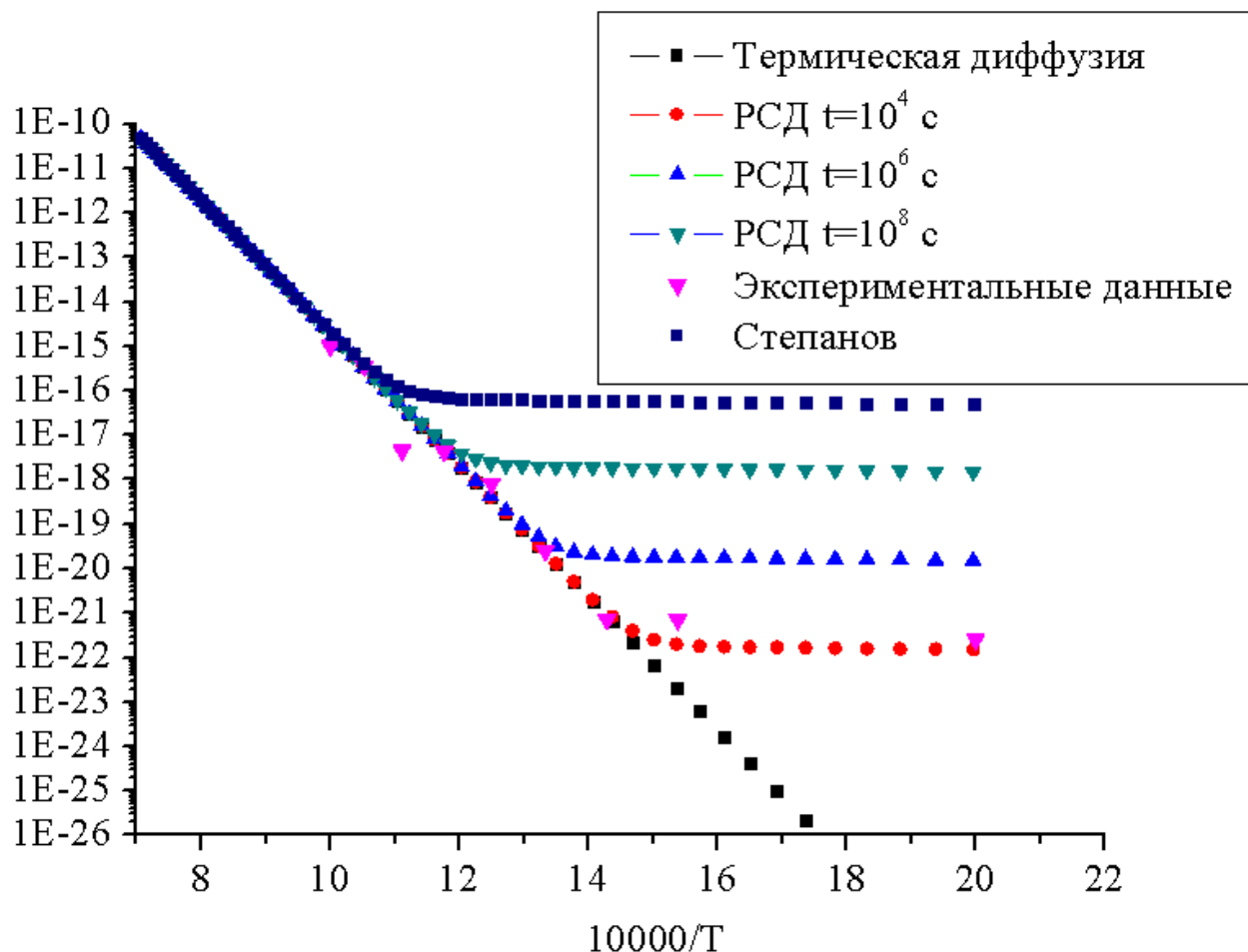


Рис. 3.3.1. Результат моделирования радиационно-стимулированной диффузии

Число индуцированных дефектов в единице объема  $n_u$  будет равняться произведению скорости генерации  $V$  на время облучения  $t$ . Для разных времен облучения ( $t_1=1 \cdot 10^4$  с,  $t_2=1 \cdot 10^6$  с,  $t_3=1 \cdot 10^8$  с) были получены коэффициенты радиационно - стимулированной диффузии ( $D_{RED1}$ ,  $D_{RED2}$  и  $D_{RED3}$  соответственно):

$$D_{REDi} = D1 \cdot \left( 1 + \frac{V \cdot t_i}{N_0} \exp\left[\frac{E_a}{RT}\right] \right), \quad i=1,2,3. \quad (3.33)$$

Результаты расчетов радиационно ускоренной самодиффузии никеля по этой формуле представлены на рис. 3.3.1. Результаты достаточно хорошо совпадают с экспериментальными данными [129].

### **3.4. Механизм ускорения диффузии при механическом воздействии.**

Существенное влияние на диффузию оказывают напряжения и неравновесные состояния, обусловленные действием внешней нагрузки, локальных фазовых превращений, а также неоднородность структуры.

В работе [124] сделан вывод о том, что если деформация и закалка приводят к возрастанию числа вакансий, то и коэффициент диффузии при этом должен возрастать. При исследовании разрушения металлов при высокой температуре предполагалось, что под влиянием приложенных напряжений и теплового движения происходит закономерное возрастание числа дефектов кристаллической структуры. Скорость такой реакции пропорциональна начальной концентрации вакансий  $n_0$  и зависит от приложенного напряжения.

$$\frac{dn}{dt} = 2n_0 \cdot \nu \cdot sh\left(\frac{\Delta W}{RT}\right), \quad (3.34)$$

где  $n_0$  – начальная концентрация вакансий,  $\nu$  – вероятность образования в объеме новой вакансии,  $T$  – температура.  $\Delta W = \frac{1}{2} q v_A \sigma_M$ , где  $q$  – коэффициент,  $v_A$  – атомный объем,  $\sigma_M$  – действующее механическое напряжение ( $\Delta W$  получается из закона Гука и энергии деформации твердого тела). Вероятность возникновения новой вакансии вследствие разупорядочения числа атомов  $m$  можно записать как:

$$v = Const \cdot \exp\left[-\frac{mL}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{Tm}\right)\right] \quad (3.35)$$

где  $m$  – число атомов,  $L$  – теплота плавления на атом,  $Tm$  – температура плавления,  $Const$  – константа. Указанное утверждение было подтверждено экспериментально [122]. Так как напряжение является причиной возрастания числа вакансий, то скорость диффузии должна возрасти, если в процессе эксперимента образец подвергается нагружению. Следовательно, энергию активации диффузии можно разделить на две компоненты:  $E_a = E_0 + E_m$ . Коэффициент диффузии без нагружения в этом случае равен:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) = D_0 n_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right), \quad (3.36)$$

где  $E_0$  – энергия активации в равновесном случае, а  $E_m$  – энергия активации миграции вакансий.

При постоянной скорости диффузии число дефектов структуры изменяется со временем, поэтому коэффициент диффузии  $D_\sigma$  при нагружении :

$$D_\sigma = D'_0 n \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right). \quad (3.37)$$

Отношение коэффициентов диффузии можно найти, приравняв:

$$\frac{D_\sigma}{D} = \frac{D'_0}{D_0} \frac{n}{n_0}. \quad \text{Проинтегрировав выражение для скорости нарастания}$$

дефектов, получим выражение:

$$n = n_0 (1 + v t e^{\alpha \sigma_m}) \quad (3.38)$$

Подставив, получим:  $\frac{D_\sigma}{D} = \frac{D'_0}{D_0}(1 + \nu t e^{\alpha \sigma_M})$ , где  $\alpha = \frac{1}{2} q \frac{v_A}{RT}$ . Величины

$D'_0$  и  $D_0$  примерно совпадают, поэтому можно записать:

$$D_\sigma = D(1 + \nu t e^{\alpha \sigma_M}). \quad (3.39)$$

Если рассматривать коэффициент диффузии только как миграции вакансий за счет хаотического теплового движения, то он равняется

$$D_\sigma = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = D_0 \frac{n}{N}, \quad (3.40)$$

где  $n$  – равновесная концентрация вакансий,  $N$  – полное число атомов.

При наличии механической нагрузки  $\sigma_M$ , приложенной к образцу, вклад в полный коэффициент диффузии будет давать и поток индуцированных вакансий:  $D_\sigma = \frac{D_0}{N}(n + n_u)$ , где  $n_u$  – концентрация индуцированных дефектов, или:

$$D_\sigma = D_T \left(1 + \frac{n_u}{n}\right), \quad (3.41)$$

где  $D_T$  – коэффициент термической диффузии. Если умножить числитель и знаменатель второго слагаемого на общее число атомов  $N$ , то получим  $(n_u/N)/(n/N)$ . Отношение, стоящее в знаменателе в данном случае равняется  $\frac{n}{N} \exp\left(-\frac{\Delta W}{RT}\right)$ , где  $\Delta W$  – изменение энергии системы за счет

механического сжатия:  $\Delta W = \frac{G \cdot \Delta l^2}{2}$ . Или  $\Delta W = \frac{\gamma \sigma_M v_A}{2}$ , где  $v_a$  – атомный

объем, а  $\gamma$  – коэффициент. Коэффициент диффузии можно записать как:

$$D_{\sigma} = D_T \left( 1 + \frac{n_u}{N} \left( \frac{\gamma \cdot v_A}{2RT} \sigma_M \right) \right). \quad (3.42)$$

Величина, стоящая перед экспонентой является отношением числа образованных дефектов к полному числу атомов и является произведением скорости образования вакансий вследствие разупорядочивания атомов  $\nu$  на время внешнего воздействия  $t$ :  $\frac{n_u}{N} = \nu \cdot t$ , где:

$$\nu = K \exp \left( - \frac{L}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{пл}} \right) \right), \quad (3.43)$$

где  $L$  – удельная теплота плавления,  $T$  и  $T_{пл}$  температура отжига и температура плавления соответственно,  $K$  – коэффициент. Отсюда, получаем закон изменения диффузии:

$$D_{\sigma} = D_T \left( 1 + \nu \cdot t \cdot \left( \frac{\gamma \cdot v_A}{2RT} \sigma_M \right) \right). \quad (3.44)$$

Для экспериментальной проверки формулы (20) проведены измерения параметров самодиффузии в монокристалле никеля при приложенной механической нагрузке. Оказалось, что скорость самодиффузии никеля действительно изменяется по аналогичному закону, причем коэффициенты равняются:

$$D_{\sigma} = D \left( 1 + 0.06 e^{0.004 \cdot \sigma_M} \right). \quad (3.45)$$

Самодиффузия изучалась абсорбционным методом, с использованием радиоизотопа  $Ni^{63}$  при температуре  $900^{\circ}C$ , при различных нагрузках и



постоянном времени 3 часа. Пользуясь этими данными, а также выражением для самодиффузии в монокристалле никеля:  $D = 1.9 \exp\left(-\frac{285000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{с}$ , можно оценить используемые коэффициенты. Для никеля  $Const \approx 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , а  $\gamma \approx 1200$ . Полученные экспериментальные величины согласуются с работами [124-128], имеют аналогичный порядок для алюминия, железа, меди и серебра.

На рис. 3.4.1 показана экспериментальная зависимость увеличения скорости диффузии от величины приложенной механической нагрузки.

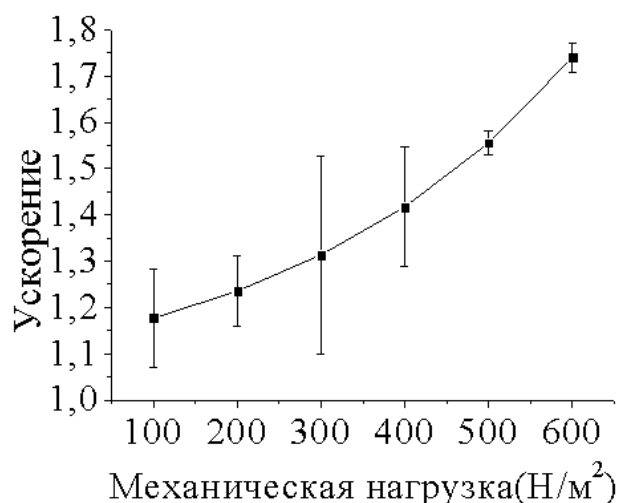


Рис.3.4.1. Зависимость ускорения диффузии от нагрузки

### 3.5. Информационно-измерительный комплекс для исследования диффузии

Информационно-измерительный комплекс для исследования диффузии, включает в себя ускоритель – имплантер с энергией однозарядных газовых ионов  $E = 30 \dots 100 \text{ КэВ}$  для радиационного воздействия на исследуемые материалы [121], радиометр-спектрометр для измерения параметров диффузии радиоизотопными методами и стенд для создания механических нагрузок.

### 3.6. Радиометр-спектрометр

Одним из наиболее информативных и чувствительных методов исследования диффузии и самодиффузии является радиоизотопный. Разработанный измерительно-информационный комплекс, включает в себя аппаратную составляющую – установку, содержащую сцинтилляционный радиометр-спектрометр, систему питания и стабилизации измерительного тракта, микроконтроллерный модуль управления и обмена данными с компьютером, – и программную составляющую. Программное обеспечение комплекса содержит драйверы обмена данными и пользовательские программы, которые позволяют в диалоговом режиме измерять активность  $J$  образцов с учетом энергетического спектра используемых радионуклидов, задавать время экспозиции  $T_{экс}$  с необходимой статистической точностью измерений, вычислять энергию активации диффузии  $Q$ , предэкспоненциальный множитель  $D_0$ , представлять данные эксперимента в табличном или графическом виде. Программная часть содержит также базы данных радиоизотопов, коэффициентов диффузии, коэффициентов поглощения излучений веществом, таблицы значений основных функций, методические руководства и указания по проведению измерений и вычислений параметров диффузии.

Структурная схема установки для измерения изменения активности радионуклидов на поверхности образца в результате диффузии приведена на рис. 3.6.1. Данная установка является дальнейшей модификацией лабораторных установок [100, 130] и состоит из измерительного модуля, регистрирующего ионизирующее излучение, электронного микроконтроллерного блока для усиления и преобразования сигналов и управляющего компьютера. Установка работает в нескольких основных режимах, реализующих различные методы измерения параметров диффузии.

В первом счетном режиме излучение с исследуемого образца регистрируется одним сцинтиллятором и фотоэлектронным множителем

(ФЭУ1). После усиления в предварительном усилителе (ПУ1) сигналы, представляющие собой совокупность полезной информации и шумовых импульсов фотоэлектронного умножителя, подаются на интегральный дискриминатор (ИД1), на второй вход которого подается пороговое напряжение  $U_{п1}$ . На выходе интегрального дискриминатора формируются стандартные счетные импульсы, если амплитуда входных сигналов превышает установленный порог срабатывания дискриминатора. Счетные импульсы для определения активности образца  $J$  подсчитываются электронным счетчиком, программно встроенным в микроконтроллер (МК). В микроконтроллере также программно реализован таймер, задающий время экспозиции  $T_{экс}$ . Данные об активности образца через устройство согласования (СУ) в стандарте USB передаются в управляющий компьютер.

Порог срабатывания дискриминатора подбирается экспериментально для максимального устранения шумовых импульсов ФЭУ. При этом, естественно, теряется и часть полезной информации. Однако потерянные данные восстанавливаются расчетным путем, по форме кривой энергетического распределения излучения используемого изотопа и по величине установленного порога дискриминации.

В описанном режиме работы установки реализуются измерения параметров диффузии всеми разновидностями метода снятия слоев и методами поглощения (абсорбционными) с известным коэффициентом поглощения изученного материала матрицы.

### **3.7. Стенд для создания механических нагрузок**

Схема стенда для лабораторного моделирования процесса диффузии при механических нагрузках, представляющего собой устройство механического и термического нагружения работающего под управлением информационно – измерительной системы, приведена на рис. 3.7.1.

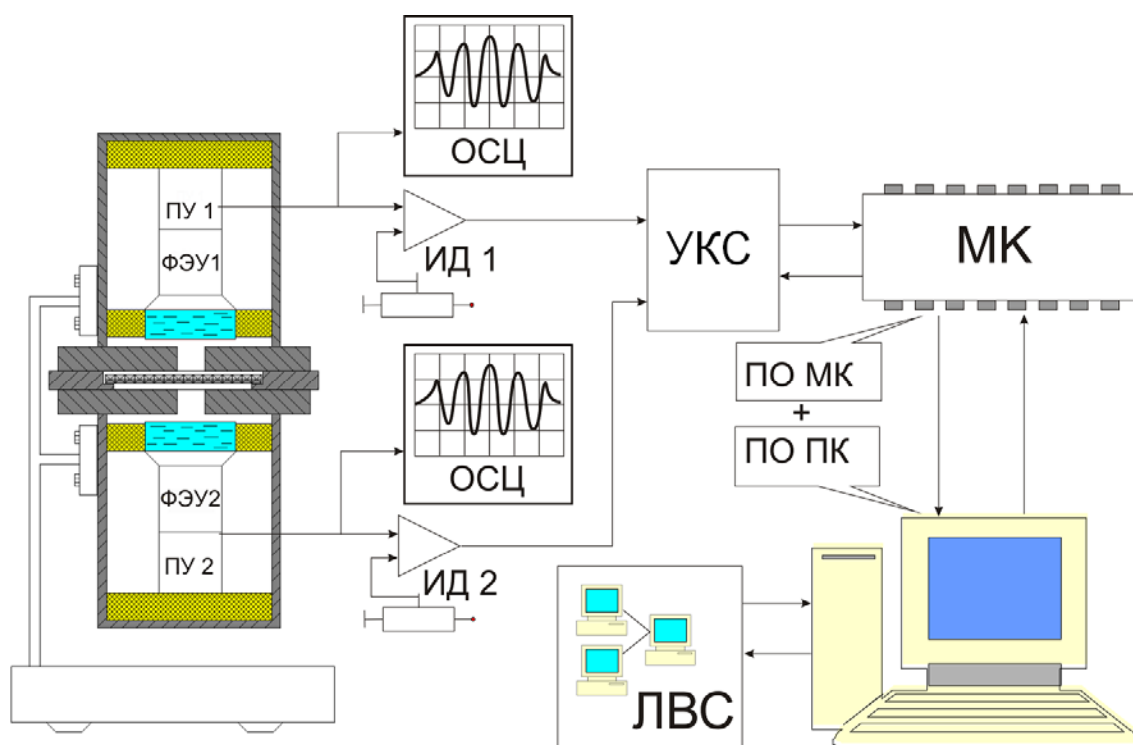


Рис. 3.6.1. Структурная схема информационно-аналитической системы измерения активности радионуклидов.

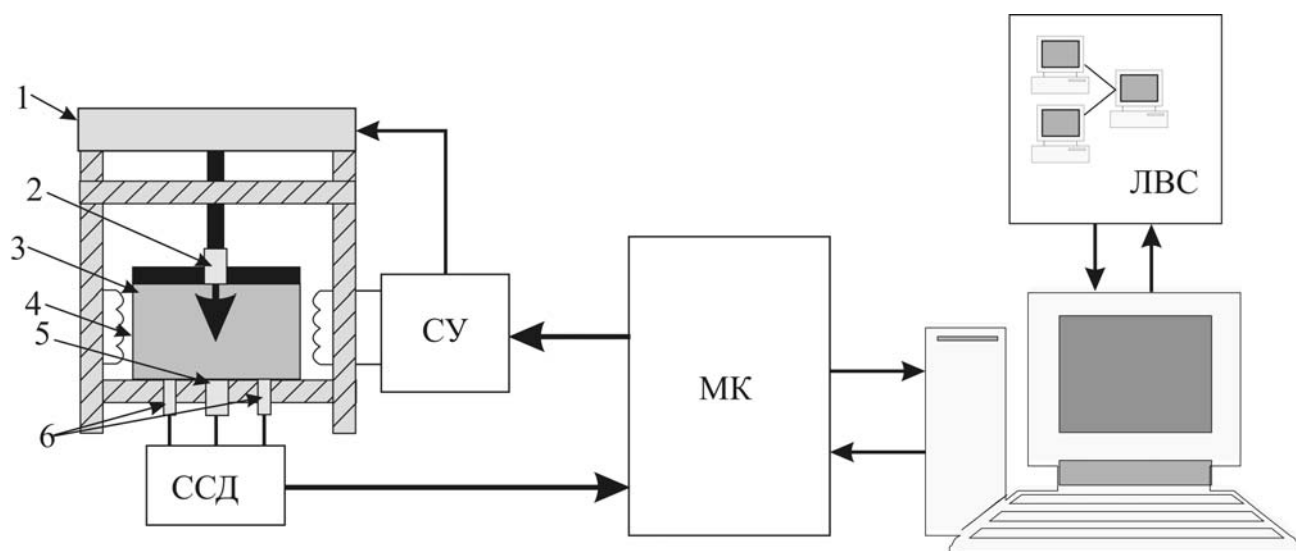


Рис. 3.7.1. Стенд для изучения механического воздействия на образец.

1 – Механический пресс, 2 – датчик давления, 3 – исследуемый образец, 4 – нагрев образца, 5 – акустический датчик, 6 – датчики температуры, ССД – система сбора данных, СУ – система управления, МК – микроконтроллер, ЛВС – локальная вычислительная сеть

### Выводы к разделу 3

Радиационные и механические нагрузки существенным образом влияют на параметры диффузии. Из общих термодинамических предпосылок оценено увеличение скорости диффузии металлах и сплавах в области относительно низких температур ( $< 0.8$  Тпл). Радиационно – и деформационно – ускоренная диффузия описывается выражениями: (3.33) и (3.44), соответственно.

Для экспериментов по исследованию механизмов ускорения диффузии создан информационно – измерительный комплекс в состав которого входит ускоритель – имплантер с энергией однозарядных газовых ионов  $E = 30 \dots 100$  КэВ для радиационного воздействия на исследуемые материалы, стенд для создания механических нагрузок и радиометр – спектрометр для измерения параметров диффузии радиоизотопными методами. Программное обеспечение комплекса включает в себя кроме функций управления экспериментом, сбора и обработки данных такие блоки как базы данных радиоизотопов, коэффициентов диффузии и взаимодиффузии, программы статистической обработки и компьютерного моделирования процессов диффузии [131].

## РАЗДЕЛ 4

### ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФФУЗИИ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Исследования диффузии в металлах и сплавах очень важны для понимания физических процессов, протекающих в материалах при термических, радиационных и механических импульсных нагрузках. Обычно, для определения параметров диффузии – предэкспоненциального множителя и энергии активации, необходимо найти концентрации продиффундировавшего вещества на различных расстояниях от границ раздела соответствующих компонентов [100,114-115]. Согласно [132], при сравнительно малых временах диффузионного отжига, концентрационный профиль в логарифмическом масштабе  $\log C$  является линейной функцией квадрата глубины проникновения  $x^2$ . Угол наклона кривой задается выражением:

$$\frac{\partial \ln C}{\partial x^2} = -\frac{1}{4Dt}, \quad (4.1)$$

где  $C$  – концентрация продиффундировавшего вещества. Зная время диффузионного отжига  $t$ , можно определить коэффициент диффузии в исследуемом образце  $D$  для данной температуры. Температурная зависимость коэффициента диффузии в большинстве случаев описывается законом Аррениуса:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.2),$$

где  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_a$  – энергия активации диффузии,  $T$  – абсолютная температура,  $R$  – постоянная Ридберга.

Значение энергии активации диффузии:

$$E_a = -R \frac{\partial \ln D}{\partial (1/T)} \quad (4.3)$$

является тангенсом угла наклона кривой на диаграмме Аррениуса. Отрезок, отсекаемый на координатной оси ординат экстраполированной кривой Аррениуса, при  $T^{-1} \Rightarrow 0$  дает значение предэкспоненциальный множитель.

#### 4.1. Постановка задачи

Предлагаемый эксперимент заключается в том, что на исследуемый образец наносится слой диффузанта и слой исследуемого материала, имеющий переменную толщину. В перпендикулярном направлении в образце создается градиент температуры  $dT/dx$  (рис. 4.1.1). Образец подвергается диффузионному отжигу в течение заданного времени  $t$ . В результате, некоторое количество вещества, диффузия которого изучается, пройдет через исследуемый материал. При этом распределение концентрации на противоположной поверхности будет зависеть от локальной температуры и толщины образца [133].

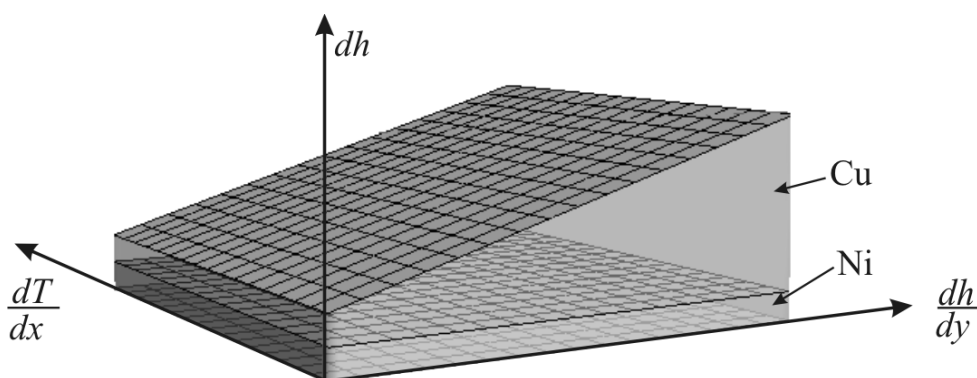


Рис. 4.1.1. Исследуемая система с переменной толщиной образца: диффузانت – Ni, металл, который подвергается исследованию параметров диффузии – Cu.

При наличии переменной толщины пленки и градиента температуры после диффузионного отжига концентрации атомов диффундирующего элемента максимальна в точке, где толщина образца наименьшая, а температура наибольшая и наоборот.

Количественный анализ концентрации исследуемых материалов на поверхности может проводиться любым из известных методов [138-139]. В предлагаемом варианте информационно – аналитической системы этот анализ проводится методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). РФЭС обладает высокой поверхностной чувствительностью и большим диапазоном измерения концентрации вещества. По амплитуде сигналов, которые пропорциональны концентрации материала в точке измерения, строится концентрационная поверхность, вид которой показанная на рис. 4.1.2а.

Для вычисления параметров диффузии при обработке данных исследуется участок поверхности, на котором концентрация изменяется практически линейно (рис. 4.1.2б). Получаемые данные являют собой набор параметров  $C_{i,j}$ ,  $T_j$ ,  $x_i^2$ . Для каждого параметра  $T_j$  существует соответствующий параметр  $C_{i,j}$ , который связан с коэффициентом диффузии

как  $D_j = \frac{x_{i+1}^2 - x_i^2}{4t \ln\left(\frac{C_{i,j}}{C_{i+1,j}}\right)}$ . Далее, из пары параметров  $D_j$  и  $T_j$  легко можно

получить такие параметры диффузии, как энергия активации:

$E_a = \frac{RT_j T_{j+1} \ln\left(\frac{D_{j+1}}{D_j}\right)}{(T_{j+1} - T_j)}$  и предэкспоненциальный множитель:

$D_0 = D_j \exp\left(\frac{E_a}{RT_j}\right)$  (оба параметра берутся из графика зависимости

логарифма коэффициента диффузии от обратной температуры  $\ln D_j \left(\frac{1}{T_j}\right)$ ).



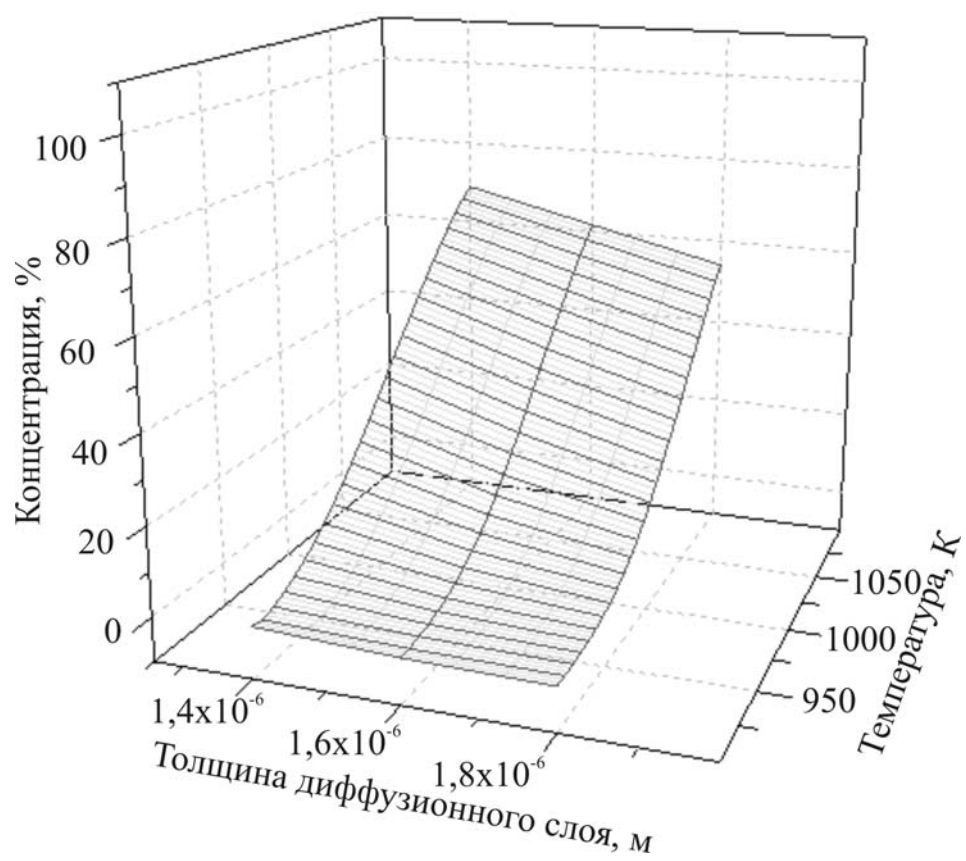
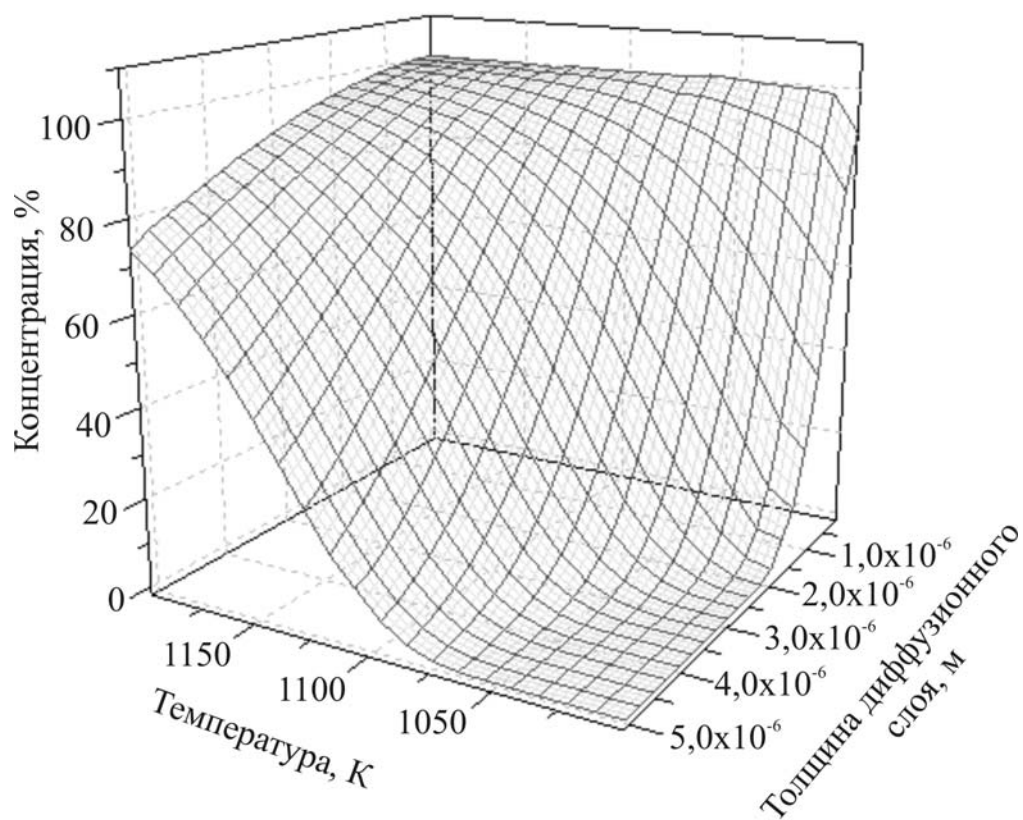


Рис.4.1.2. Зависимость концентрации диффузанта на поверхности образца от толщины диффузионного слоя и температуры.

Точность измерений можно повысить, проведя  $n$  измерений и взяв среднее значение. Конечный вариант для энергии активации будет:

$$E_a = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{RT_j T_{j+1} \ln\left(\frac{D_{j+1}}{D_j}\right)}{(T_{j+1} - T_j)} \quad (4.4),$$

для предэкспоненциального множителя:

$$D_0 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n D_j \exp\left(\frac{E_a}{RT_j}\right). \quad (4.5).$$

Таким образом, за один эксперимент (одну экспозицию) можно получить все данные по основным параметрам диффузии в исследуемых материалах.

## 4.2. Экспериментальная проверка метода

Для определения параметров диффузии, подготовленный образец помещается в вакуумную камеру для отжига (рис.4.1.3). Градиент температуры создавался путем нагрева образца с одной стороны и отвода тепла с противоположной стороны. Контроль температуры осуществлялся микротермопарными датчиками. Программный нагрев, стабилизация температуры и охлаждение образца задавались подсистемой микроконтроллерного управления температурными режимами (МУТР).

По истечении времени диффузионного отжига, поверхность образца подвергается количественному элементному анализу методом РФЭС. Использовалось рентгеновское излучение  $K_\alpha$  линии алюминия с энергией излучения 1486 эВ. Для локализации концентрационных измерений был применен анализатор вторичных электронов с малым углом обзора (АВЭ).

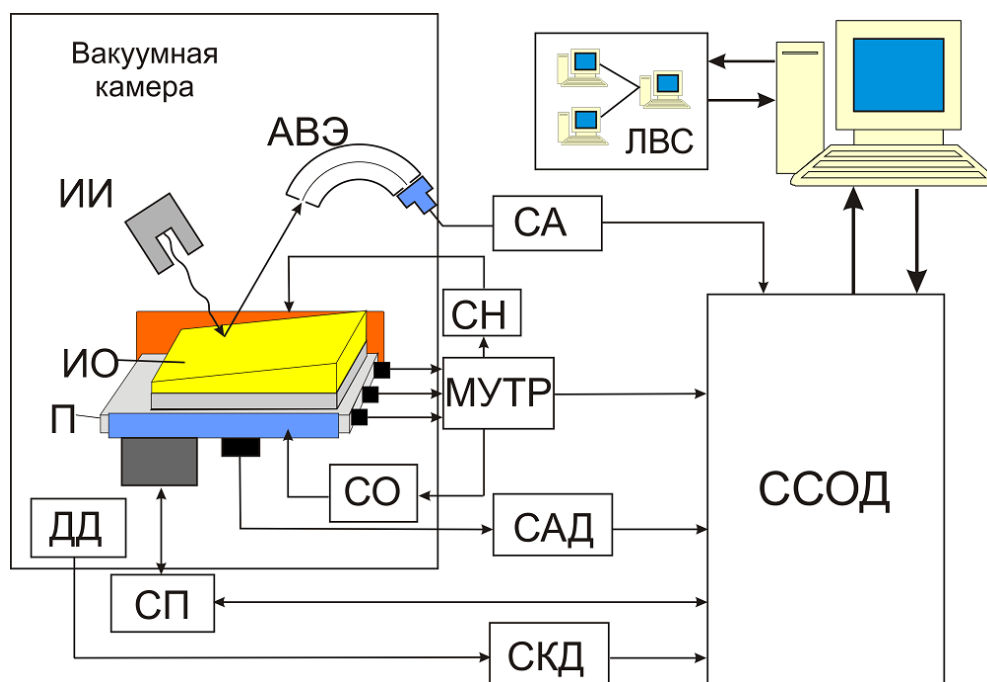


Рис. 4.1.3. Структурная схема информационно-аналитической системы: ИИ – источник рентгеновского излучения, ИО – исследуемый объект, П – подложка, ДД – датчик давления, СА – спектроанализатор, СН – система нагрева, МУТР – подсистема микроконтроллерного управления температурными режимами, СО – система охлаждения, АВЭ – анализатор вторичных электронов, СКД – система контроля давления, СП – система позиционирования, ССОД – система сбора и обработки данных.

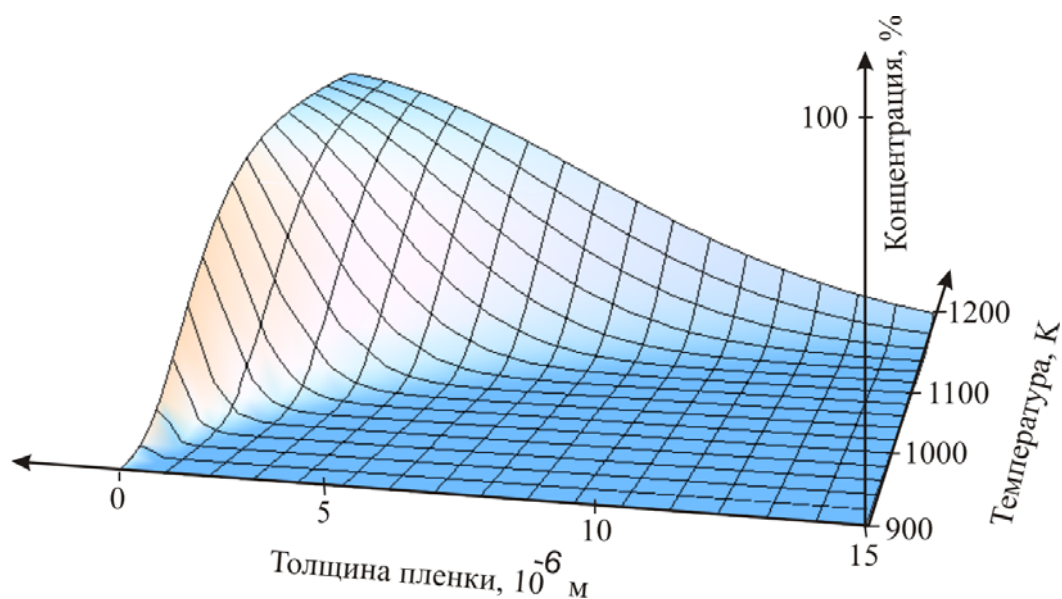


Рис. 4.2.1. Концентрационная поверхность Ni при диффузии в медную матрицу

Данные с анализатора спектра передаются в программируемый логический контроллер, который является ядром системы сбора и предварительной обработки данных (ССОД) [134]. В системе также предусмотрен контроль парциальных давлений в вакуумной камере (СКД).

Для построения концентрационной поверхности в системе предусмотрена подсистема позиционирования (СП) образца. Синхронным перемещением подложки с помощью шаговых двигателей осуществляется сканирование площади поверхности образца.

Спектрометрические данные, после набора заданного количества событий, сохраняются в файл для дальнейшей обработки и вычисления параметров диффузии.

При обработке полученных данных проводится интерполяция и строится концентрационная поверхность, представленная для случая диффузии никеля в медь на рис.4.2.1.

Для проверки реализованного в информационно-аналитической системе метода измерения параметров диффузии в качестве модельной системы были выбраны хорошо известные пары материалов Ni – Cu и Au – Cu. Для данных пар были измерены параметры диффузии и получены выражения для коэффициентов диффузии:

$$D_{Ni \rightarrow Cu} = (1.94 \pm 0.4) \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{235000}{RT}\right) \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$$

$$D_{Au \rightarrow Cu} = (0.94 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{210000}{RT}\right) \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}.$$

Эти значения хорошо согласуются с известными литературными данными о параметрах диффузии Ni и Au в Cu [135-136].

По полученным данным были рассчитаны и построены концентрационные профили глубинного распределения диффундирующих элементов. На рис.4.2.2. приведены эти распределения для различного

времени диффузионного отжига (500, 1000, 2000, 3600 с) – диффузия никеля в медь при температуре 1000 К (рис. 4.2.2 а), никеля в медь при температуре 1200 К (рис. 4.2.2 б), золота в медь при температуре 1000 К (рис.4.2.2 в) и золота в медь при температуре 1200 К (рис.5г). Рассчитанные распределения достаточно хорошо совпадают с данными, полученными методом снятия слоев [137].

### 4.3. Модернизированный абсорбционный метод

В основу предлагаемого способа измерений взят классический абсорбционный метод определения параметров диффузии с помощью радиоактивных изотопов [132]. Образец для исследования изготавливается в виде прямоугольной пластины, толщина которой  $l$  много больше наносимого тонкого слоя диффундирующего элемента  $h$ , ( $h \ll l$ ), а длина определяется количеством точек измерения, эквивалентным количеству образцов при классических измерениях в заданном диапазоне температур. В образце делаются прорезы, делящие поверхность образца на прямоугольные элементы, по площади, совпадающие с апертурным окном детектора излучения. Через маску вакуумным напылением наносится слой радиоактивного изотопа. Площадь отверстий в маске меньше площади прямоугольных элементов для исключения влияния на точность последующих измерений возможной поверхностной диффузии. После нанесения изотопа измеряется его начальная активность  $J_0$  на установке, схема которой аналогична [100]. При правильно подобранных режимах напыления и on-line контроле толщины наносимой пленки поверхностная активность по всей длине образца с точностью до статистической погрешности одинакова. На следующем этапе исследования образец подвергается диффузионному отжигу при наличии градиента температуры вдоль образца. На рис. 4.3.1 схематично приведен способ диффузионного отжига в таком режиме.

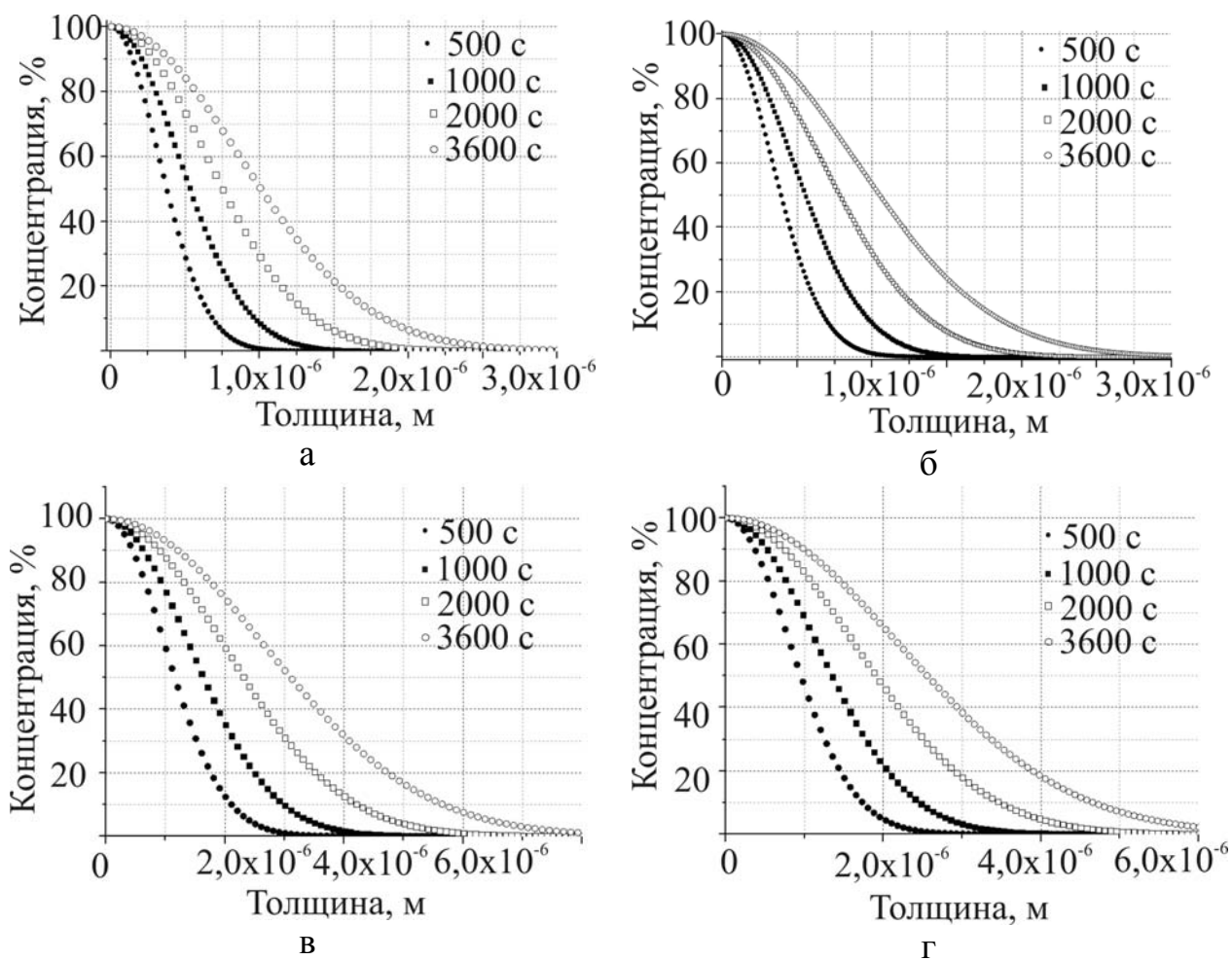


Рис.4.2.2. Зависимость концентрации диффузанта от глубины диффузионного шара при диффузии Ni в Si: а) при температуре 1000 K, б) при температуре 1200 K; Au в Si: в) при температуре 1000 K, г) при температуре 1200 K.

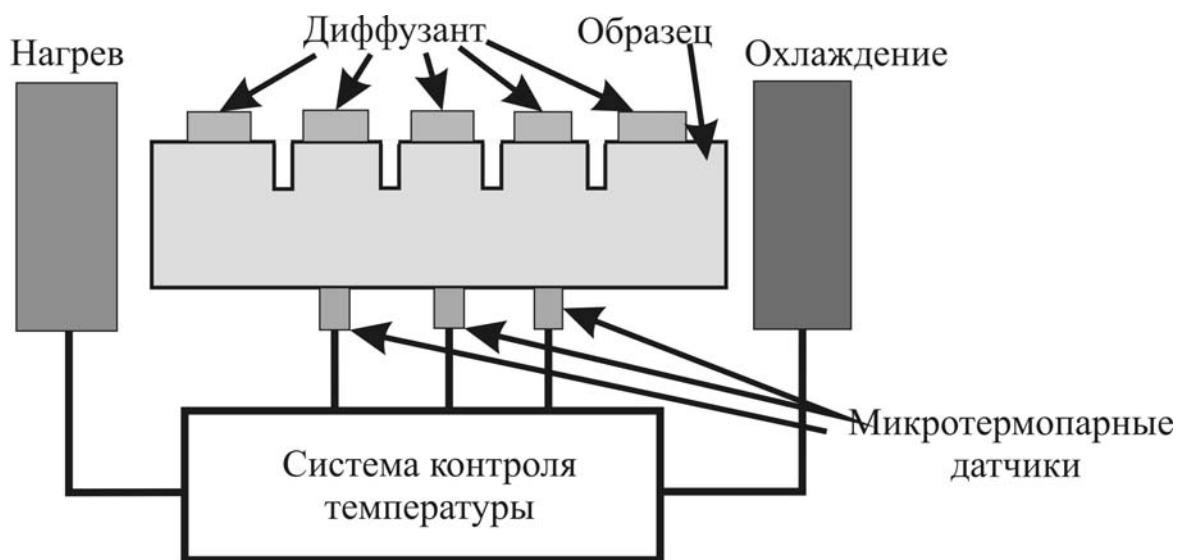


Рис.4.3.1. Схема диффузионного отжига при наличии градиента температуры

Один конец образца подвергается нагреву, в то время как второй охлаждается проточной водой до комнатной температуры. При этом осуществляется непрерывный контроль распределения температуры вдоль образца с помощью многоканальной системы микротермопарного контроля температуры. Различная температура отдельных участков образца является причиной различий коэффициентов диффузии и различной скорости проникновения диффундирующего элемента вглубь образца, причем скорость протекания диффузии будет тем больше, чем выше температура диффузионного отжига в локальном месте. При взаимной двухкомпонентной диффузии наблюдается как диффузия компонента А (радиоактивный диффузانت) в компонент Б (материал матрицы), так и диффузия компонента Б в компонент А. Но так как слой радиоактивного компонента достаточно тонок, то изменением активности за счет диффузии атомов исследуемого образца можно пренебречь, также, как и самопоглощением излучения в радиоактивном слое.

После диффузионного отжига проводится повторное измерение активности  $J$  на поверхности. При этом охлаждаемый конец пластины используется как контрольный образец, практически не подвергнутый диффузионному отжигу.

Модифицированная схема комплекса для измерения активности на поверхности аналогична рис. 3.6.1. Получаемые данные об активности после предварительной обработки передаются в персональный компьютер, где подвергаются дальнейшему анализу и выводятся на интерфейс программы пользователя в графическом и/или табличном виде.

Так как слой образца толщиной  $x$  ослабляет излучение в  $\exp(-\mu x)$  раз, отношение активностей на поверхности можно выразить [136] соотношением:

$$\frac{J_t}{J_0} = \exp(z^2)(1 - \operatorname{erf}(z)) \quad (4.6)$$

где  $z = \mu\sqrt{Dt}$ , а  $\mu$  - коэффициент поглощения излучения материалом матрицы.

По времени диффузионного отжига  $t$  и известному  $\mu$  находятся коэффициенты диффузии  $D$  для всех температурных участков образца. По измеренным значениям  $D$  строится график зависимости логарифма  $D$  от обратной температуры, что дает возможность получить численные значения энергии активации и предэкспоненциального множителя.

### 4.3.1. Экспериментальная проверка метода

Модифицированный метод определения параметров диффузии в металлах и сплавах был опробован на сплавах Al-Ni, полученных направленной кристаллизацией. В ходе контрольного исследования образец подвергся диффузионному отжигу, при котором создавался температурный градиент в интервале 30-570 °С.

Были измерены активности каждого участка пластины, по которым рассчитаны коэффициенты диффузии. Алгоритм измерения активности с циклическим измерением активности контрольного участка образца дал возможность повысить точность измерения исключением погрешности, вызванной нестабильностью электронной аппаратуры и за счет учета изменения активности при малой постоянной распада радиоактивного элемента (рис.4.3.2.).

Полученная зависимость (рис. 4.3.3.) согласуется с результатами, полученными в работе [114]. Температурная зависимость коэффициента диффузии при этом определяется следующим выражением:

$$D = (1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{98550 \pm 590}{RT}\right), (\text{см}^2\text{с}^{-1}).$$



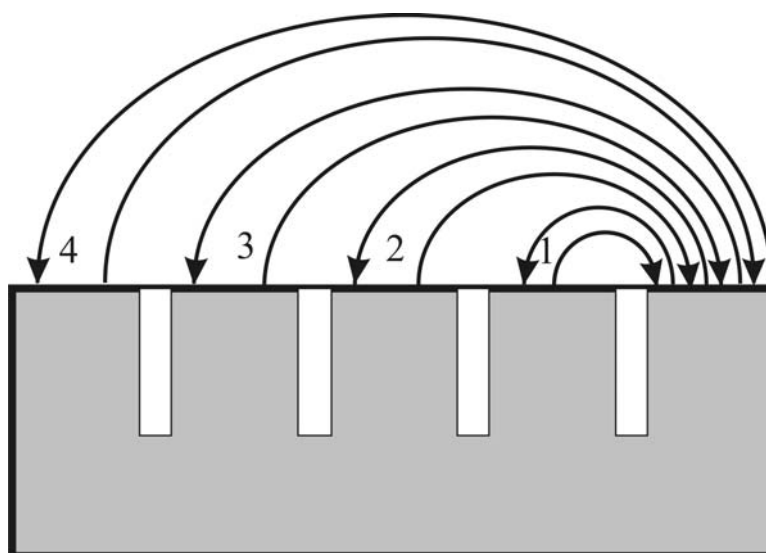


Рис.4.3.2. Использование контрольного образца

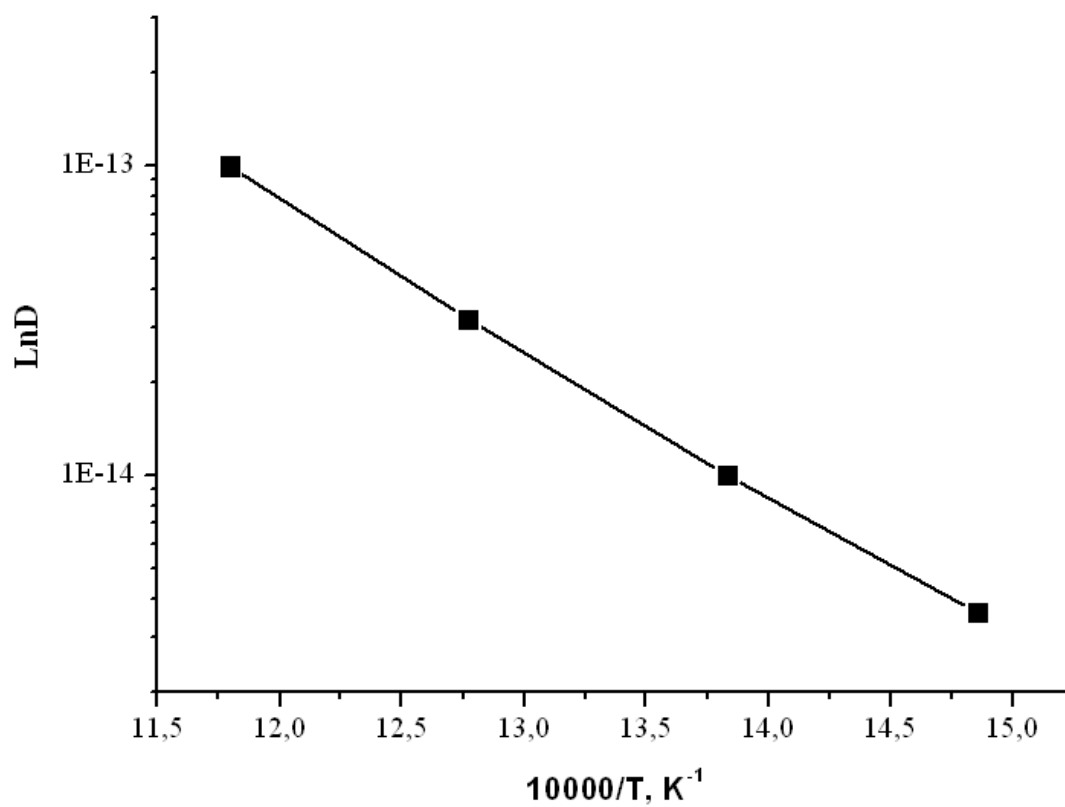


Рис.4.3.3. Зависимость коэффициента диффузии от обратной температуры

## Выводы к разделу 4

Созданная информационно – аналитическая система для определения параметров диффузии значительно ускоряет процесс исследования и определение параметров диффузии. Благодаря наличию сформированной переменной толщины образца и созданного градиента температуры при диффузионном отжиге, отсутствует необходимость проведения множественных экспериментов.

Модифицированный абсорбционный метод позволяет значительно снизить время определения энергии активации и предэкспоненциального множителя при исследовании температурной зависимости коэффициентов диффузии благодаря наличию градиента температуры, сформированного в образце во время диффузионного отжига.

Получение всех необходимых данных в течение одного эксперимента позволяет исключить погрешность, вносимую также другими внешними факторами, например, неидентичностью образцов, различным временем подъема температуры до температуры диффузионного отжига и, соответственно, различного времени охлаждения, погрешностью ее измерения, погрешностью измерения активности за счет распада радиоактивного элемента, и т.д.

Реализованный в системе градиентный метод измерения и алгоритмы построения концентрационных профилей позволяют, основываясь на данных измерения за одну экспозицию, построить расчетные кривые для любого заданного времени диффузионного отжига без проведения дополнительных экспериментов [140].

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате проведенного диссертационного исследования была решена научно-практическая задача разработки информационно-аналитической системы для исследования параметров диффузии в металлах и сплавах, в частности, в эвтектических композиционных материалах с металлической матрицей, а также для оценки структурной стабильности композиционных материалов.

Обобщая результаты работы, можно сформулировать основные выводы:

1. Создана система для определения параметров диффузии, которая значительно - на один - два порядка, ускоряет процесс исследования и определения параметров диффузии. Благодаря наличию сформированной переменной толщины образца и созданного градиента температуры при диффузионном отжиге, отсутствует необходимость проведения многочисленных экспериментов.

2. Разработаны алгоритмы расчета энергии активации и предэкспоненциального множителя. Реализованный в системе градиентный метод измерения и алгоритмы построения концентрационных профилей позволяют, основываясь на данных измерения за одну экспозицию, построить расчетные кривые для любого заданного времени диффузионного отжига без проведения дополнительных экспериментов.

3. Разработан новый градиентный метод исследования параметров диффузии в металлах и сплавах. Получение всех необходимых данных в течение одного эксперимента позволяет исключить погрешность, вносимую также другими внешними факторами, например: неидентичность образцов, разное время подъема температуры до температуры диффузионного отжига, погрешностью ее измерения и т.д.

4. Создана система обработки данных, которая реализует программные алгоритмы нагрева и охлаждения образца, а также контроль распределения температуры внутри образца во время диффузионного отжига.

5. Усовершенствован радиоизотопный метод определения параметров диффузии. Созданная система позиционирования образца позволяет строить топологическую поверхность концентрации диффундирующего материала по его локальной концентрации на поверхности исследуемого образца.

6. Предложены феноменологические модели ускорения диффузии при радиационных и механических нагрузках. Установлено, что они существенно влияют на параметры диффузии. Из общих термодинамических предпосылок оценено увеличение скорости диффузии в металлах и сплавах в области относительно низких температур ( $<0.8 T_{пл}$ ). Радиационно- и деформационно-ускоренная диффузия описывается выражениями: (3.33) и (3.44) соответственно.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ashby M.F. Engineering Materials: An Introduction to Properties, Applications and Design. Third Edition. / M.F. Ashby, D.R.H. Jones. – Butterworth-Heinemann, 2005. – 438 p. – (ISBN-10: 0750663804).
2. Труды XIX международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению [«XVII-ICPRP»]. / НАН Украины [и др.]; [гл. ред. В. Н. Воеводин]. – [Х.]:[ННЦ ХФТИ], 2010. – 488 с.
3. Дмитриев А.О. Информационно-измерительная система для определения реологических характеристик связующих при горячем прессовании композитов: дис. на соискание научн. степени канд. техн. наук: 05.11.16 / Дмитриев Андрей Олегович. – Тамбов, 2005. – 179 с.
4. Карзов Г.П. Материаловедческие аспекты новых принципов повышения эксплуатационных характеристик теплоустойчивых сталей для корпусов АЭУ и их практическая реализация / Г.П. Карзов, И.В. Теплухина // ВАНТ. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2011. – №2. (97), – С. 46-53.
5. Зубарев Є.М. Структура, дифузія і початкові стадії фазоутворення у нанорозмірних багаточастинкових системах метал - кремній при термічному і радіаційному впливі : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра фіз.-мат. наук: спец. 01.04.07 “Фізика твердого тіла” / Є.М. Зубарев. – Х., 2008. – 32 с.
6. Основы построения информационно-измерительных систем: пособие по системной интеграции / [Н.А. Виноградова, В.В. Гайдученко, А.И. Карякин и др.]; под ред. В.Г. Свиридова. – М.: МЭИ, 2004. – 268 с.
7. Информационно-измерительная техника и технологии: учебник для вузов / [В.И. Калашников, А.Б. Питулин, С.В. Нефедов и др.]; под ред. Г.Г. Раннева. – М.: Высшая школа, 2002. – 453 с.
8. Методы анализа и синтеза модульных информационно-управляющих систем / [Н.А. Кузнецов, В. В. Кульба, С. С. Ковалевский, С.А. Косяченко]. – М.: Физматлит, 2002. – 800 с.

9. Пытьев Ю.П. Методы математического моделирования измерительно-вычислительных систем. / Ю.П. Пытьев. – М.: Физматлит, 2002. – 383 с.

10. Микита Г.И. Измерительные информационные системы в технике: учеб. пособие для вузов / Г.И. Микита. – М.: Рос. гос. открытый техн. ун-т путей сообщения, 2002. – 72 с.

11. Матвейкин В.Г. Применение SCADA-систем при автоматизации технологических процессов: учеб. пособие / В.Г. Матвейкин, С.В. Фролов, М.Б. Шехтман. – М.: Машиностроение, 2000. – 176 с.

12. Автоматизированные производства изделий из композиционных материалов / [В.С. Балакирев, А. А. Большаков, А. В. Заев и др.]; под ред. В.С. Балакирева. – М.: Химия, 1990. – 240 с.

13. Новосёлов О.Н. Основы теории и расчёта информационно-измерительных систем / О.Н. Новосёлов, А.Ф. Фомин. – М.: Машиностроение, 1991. – 336 с.

14. Мищенко С.В. Автоматизированная система исследования процесса отверждения композиционных полимерных материалов / С.В. Мищенко, О.С. Дмитриев, Н.П. Пучков, А.В. Шаповалов // Промышленная теплотехника. – 1989. – Т.11, 5. – 79-83 с.

15. Малкин А.Я. Химическое формование полимеров / А.Я. Малкин, В.П. Бегишев. – М.: Химия, 1991. – 240 с.

16. Композиционные материалы, технология и автоматизация производства изделий / [К.В. Фролов, А.Г. Братухин, О.С. Сироткин]; под ред. К.В. Фролова. – М.: Истина и жизнь, 1997. – 547с.

17. Марин В.П. Новые технологии получения композиционных материалов, обеспечивающих повышенный ресурс / В.П. Марин, А.В. Власко, Н.И. Пчелинцева // Научно-технические ведомости СПбГПУ. - 2008. - Т. 9, № 10. – С.4-9.

18. Барашков Н.Н. Полимерные композиты: Получение, свойства, применение. Н.Н. Барашков. М.: Наука, 1984. – 128 с.

- 19.Цыплаков О.Г. Конструирование изделий из композиционно-волоконистых материалов / О.Г. Цыплаков.– Л.:Машиностроение, 1984.–140 с.
- 20.Композиционные материалы / [В.В. Васильев, В.Д. Протасов, В.В. Болотин и др.]. – М.: Машиностроение, 1990.–512 с.
- 21.Ханин М.В. изнашивание и разрушение полимерных композиционных материалов / М.В. Ханин, Г.П. Зайцев. М.: Химия, 1990. – 253 с.
- 22.Мэттьюз Ф. Композитные материалы. Механика и технология: учебник для вузов / Ф. Мэттьюз, Р. Ролингс; пер.с англ. Баженов Л. – М.: Техносфера, 2004.– 406 с.
- 23.Новые материалы / [В.Н. Анциферов, Ф.Ф. Бездудный, Л.Н. Белянчиков и др.]; под ред. Карабасов Ю.С.– М.: МИСИС, 2002.– 734 с.
- 24.Композиционные материалы в машиностроении / [Ю.Л. Пилиповский, Т.В. Грудина, А.Б. Сапожникова и др.]. К: Техника, 1990.– 141 с.
- 25.Братухин А.Г. Современные авиационные материалы: технологические и функциональные особенности / А.Г. Братухин.– М.: АвиаТехИнформ XXI век, 2001.– 417 с. – (учеб. пособие для вузов).
- 26.Кардаш М.М. Влияние давления на кинетику отверждения связующего и его структуру / [М.М. Кардаш, В.Н. Студенцов, С.Е. Артеменко и др.] // Производство и переработка пластмасс и синтетических смол: науч.- техн. реф. сб. – М.: НИИТЭХИМ, 1983. – 1. – С. 32-36.
- 27.Брагинский В.А. Прессование / В.А. Брагинский. Л.: Химия, 1979.– 171с.
- 28.Платунов Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме / Е.С. Платунов. Л.: Энергия, 1973.– 144 с.
- 29.Платунов Е.С. Теплофизические измерения и приборы / [Е.С. Платунов, С.Е. Буравой, В.В. Курепин, Г.С. Петров]. – Л.: Машиностроение, 1986.– 256 с.

30. Курепин В.В. Автоматизированный прибор для измерения теплопроводности / [ В.В. Курепин, Е.С. Платунов, В.А. Самолетов и др. ]. – Вестник ТГТУ, Тамбов. 1998.– Т.4, 2-3.– 255-262.

31. Власов В.В. Теплофизические измерения: Справочное пособие по методам расчета полей, характеристик теплопереноса и автоматизации измерений / [В.В. Власов, Ю.С. Шаталов, Е.Н. Зотов и др.]. –Тамбов.: Изд. ВНИИРТМАШ, 1975.– 254 с.

32. Коршунов И.Г. Установка для измерения температуропроводности металлических образцов малых размеров с использованием лазерного нагрева / [И.Г. Коршунов, В.И. Горбатов, А.А. Старостин и др.]. – Вестник ТГТУ, Тамбов. 1998.– Т.4, 2-3.– С. 263-274.

33. Кищенко Т.А. Автоматизированная система идентификации теплофизических параметров на основе решения ОЗТ / Т.А. Кищенко, П.Г. Круковский // Инж. физ. журн. –1983. – Т.45, №5. – С. 825- 828.

34. Коздоба Л.А. Методы решения обратных задач теплопереноса / Л.А. Коздоба, П.Г. Круковский. – Киев: Наук, думка, 1982.– 360 с.

35. Бабак В.П. Система контроля композиционных материалов / В.П. Бабак, В.С. Еременко, О.С. Прикладовский //Техническая диагностика и неразрушающий контроль. – 1994. – №2. – С.37-42.

36. Куц Ю.В. Экспериментальная система неразрушающего контроля композиционных материалов / Ю.В. Куц, В.С. Еременко, Е.Ф. Суслов, А.В. Перееденко // Промышленные измерения, контроль, автоматизация, диагностика. – 2008.– №4. – С. 38-41.

37. Автоматизированная установка для исследования термодиффузии и взаимной диффузии газовых смесей / А.Г. Шашков, А.Ф. Золотухина, М.Ф. Ларанжейра [и др.] // Инж. физ. журн. – 1998.– Т.71, 1.– С. 182-188.

38. Мищенко С.В. Автоматизированный комплекс исследования и выбора оптимальных режимов отверждения / С.В. Мищенко, О.С. Дмитриев, А.В. Шаповалов // Химическое и нефтяное машиностроение. – 1993. – т3. – С. 31-33.



39. Кальве Э. Микрокалориметрия: пер. с англ. / Э. Кальве, А. Прат. – М.: Мир, 1973.–477 с.

40. Бенин А.И. Автоматизированная система научных исследований кинетики химических реакций на основе унифицированных решений / А.И. Бенин, Ю.В. Шарисов // Методы кибернетики хим.- технол. процессов: [тез. докл. Всесоюз. науч. конф.]. – М., 1984.– 154-155 с.

41. Мищенко С.В. Автоматизированная система научных исследований из стандартных компонентов / С.В. Мищенко, В.Е. Подольский, А.А. Чуриков // Пром. теплотехника. – 1988.– Т. 10, №5.– 101-103.

42. Дмитриев О.С. Математическое моделирование процесса отверждения изделия из полимерных композиционных материалов методом горячего прессования / О.С. Дмитриев, С.В. Мищенко, С.В. Пономарев // Вестник ТГТУ. – 1998.– Т.4, №4.– С 390-399.

43. Герцрикен Д.С. Влияние многократной электро-гидроимпульсной обработки на подвижность атомов в металлах / Д.С. Герцрикен, В.Ф. Мазанко, В.М. Фальченко // Доп. НАНУ. – 2000. – №7. – С. 100 - 104.

44. Прокопенко Г.И. Массоперенос и подвижность дефектов в металлах при ультразвуковой ударной обработке / Г.И. Прокопенко, Д.С. Герцрикен.– Киев, 1989. –№ 1 .– 90 с. – (Препр. АН УССР, Ин-т металлофизики).

45. Dupond O. Influence of stress corrosion crack morphology on ultrasonic examination performances / O. Dupond, V. Duwig, T. Fouquet // AIP Conf. Proc. – March 3, 2009. – V. 1096, – P. 89-96.

46. Prudnikov P.V. The influence of long-range correlated defects on critical ultrasound propagation in solids / P.V. Prudnikov, V.V. Prudnikov // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 80. – P. 1251-1257.

47. Миронов В.М. Само- и гетеродиффузия в металлах при действии магнитных полей и импульсных деформаций : автореферат диссертации на соиск. уч. ст. д.ф.-м.н.: специальность 01.04.07 «Физика твердого тела» / В.М. Миронов.– Самара, 2003.– 32 с.

48. Тышкевич В.М. Исследование миграции атомов поверхностных слоев металлов, стимулированной ионной бомбардировкой / В.М. Тышкевич, Д.С. Герцрикен, В.Н. Черников // Вістник Черкаського Держуніверситету. – 1999.–№1. – С. 5-15.

49. Гуревич М.Е. Структурные изменения поверхности алюминия, облученного низкоэнергетическими ионами гелия и водорода / М.Е. Гуревич, Л.Н. Ларииков, А.В. Рясный // Взаимодействие атомных частиц с твердым телом: Материалы 9 Всесоюзн. конф. Том 2: (Москва, 10 – 12 октября 1989 г.). – М.: МИФИ, 1989. – С. 46-47.

50. Гуревич М.Е. Кинетика структурных изменений в приповерхностном слое алюминия, облученного ионами аргона низких энергий / М.Е. Гуревич, А.Ф. Журавлев, Л.А. Крушинская, Л.Н. Ларииков // Металлофизика. — 1990. — 12, № 6. — С. 47-50.

51. Гуревич М.Е. Кинетический и диффузионный этапы проникновения гелия в металлы из низкотемпературной He - H газоразрядной плазмы / М.Е. Гуревич, А.Ф. Журавлев, Л.Н. Ларииков, А.В. Рясный // ВАНТ. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 1988. –вып. 4(46). – С. 53-57.

52. Ларииков Л.Н., Воздействие одновременной имплантации гелия и водорода на структуру и свойства алюминия / Л.Н. Ларииков, А.В. Рясный // Письма в ЖТФ. –1986. – 12, вып. 10. – С. 591 - 593.

53. Захаров СМ. Исследование массопереноса  $^{63}\text{Ni}$  при ударном сжатии никеля и циркония / СМ. Захаров, В.Ф. Мазанко, Р.Л. Межвинский // Металлофизика. –1993. –15, №6. – С. 18-24.

54. Арсенюк В.В. Дослідження фазового складу молибденових покриттів на залізі та сталі при електроіскровій обробці. / В.В. Арсенюк, Д.С. Герцрікен, В.Ф. Мазанко [та ін.] // Доповіді НАЛУ. – 2000. – № 11. – С. 139- 141.

55. Герцрикен Д.С. Влияние пластического деформирования в импульсном магнитном поле на миграцию атомов в металле /

Д.С. Герцрикен, В.М. Тышкевич, В.М. Фальченко // Физ. прочн.и пласт, матер., Самара:СГТУ. – 1995. – С. 493-495.

56.Герцрикен Д.С. Особенности взаимодействия железа и меди с различными элементами при импульсной деформации металлов / Д.С. Герцрикен, А.И. Игнатенко, В.Ф. Мазанко [и др.] // Металлофизика. – 1994. – 16, № 12. – С. 44 - 52.

57.Герцрикен Д.С. Особенности образования твердых растворов при импульсном нагружении металлов. / Д.С. Герцрикен, В.Ф. Мазанко В.М. Тышкевич, В.М. Фальченко // ДАН Украины. – 1995. – № 9. – С. 63- 65.

58.Герцрикен Д.С, Особливості фазоутворення при взаємодії металів під впливом імпульсних навантажень / Д.С Герцрікен, В.Ф. Мазанко, В.М. Тишкевич, В.М. Фальченко // Металознавство та обробка металів (МОМ). – 1997. –№2. –С 21-25.

59.Боднар О.Б. Определение коэффициента термической диффузии по динамике изменения поверхностной концентрации примеси / О.Б. Боднар // научные труды V международной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы приборостроения, информатики, экономики», Октябрь, 2002: тезисы докладов. – Сочи, 2002. –С. 191-196.

60. Боднар О.Б. Неразрушающие методы определения параметров диффузии примеси в твердом теле / О.Б. Боднар // Диагностика и контроль. – 2005 г. – №2 – С. 45-47.

61.Боднар О.Б. Неразрушающие методы определения параметров диффузии / О.Б. Боднар // X Межд. конф. «Моделирование электронных приборов и аппаратуры»: материалы конференции.– Севастополь.– 2003.– С. 49-61.

62.Захаров С.М., Исследование массопереноса  $^{63}\text{Ni}$  при ударном сжатии никеля и циркония / С.М. Захаров, В.Ф. Мазанко, Р.Л. Межвинский // Металлофизика. — 1993. —15, №6.–С. 18-24.

63.Duan J. Atomistic simulations of diffusion mechanisms in stoichiometric  $\text{Ni}_3\text{Al}$  / J. Duan // J. Phys.: Condens. Matter, –2006, –V. 18. –P. 1381–1394.

64. Karnthaler H. P. The influence of the fault energies on the anomalous mechanical behaviour of Ni<sub>3</sub>Al alloys / H. P. Karnthaler, E.T. Muhlbacher, C. Rentenberger // *Acta Mat.* – 1996. – V. 44. – P. 547-560.

65. Czeppe T. Structure and mechanical properties of NiAl and Ni<sub>3</sub>Al-based alloys / T. Czeppe, S. Wiezbinski // *International Journal of Mechanical Sciences.* – 2000, –V. 42. – P. 1499-1518.

66. Frank S. Fast diffusion of boron in the intermetallic compound Ni<sub>3</sub>Al / S. Frank, U. Sodervall, C. Herzig // *Intermet.* –1997, –V.5, Iss. 3. – P. 221-227.

67. Sun J. Theoretical and positron annihilation study of point defects in intermetallic compound Ni<sub>3</sub>Al / J. Sun, D. Lin, T.L. Lin // *Acta Metall. Mater.* –1994. –V. 42. –P. – 195.

68. Gao F. Computer simulation of threshold displacement events in alloys / F. Gao, D.J. Bacon, H. F. Deng // *Journal of Nuclear Materials*, –1993, –V. 205. –P. 84-91.

69. Hoshino K. Tracer diffusion in pure and boron-doped Ni<sub>3</sub>Al / K. Hoshino, S.J. Rothman, R.S. Averback // *Acta Met.* –1988. –V. 36. –P. 1271-1279.

70. Divinski S.V. Solute diffusion of Al-substituting elements in Ni<sub>3</sub>Al and the diffusion mechanism of the minority component / S.V. Divinski, S. Frank, U. Sodervall, C. Herzig // *Acta Mat.* –1998. – V. 46. – P. 4369-4380.

71. Koiwa M. Diffusion in Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>Ga and Ni<sub>3</sub>Ge / M. Koiwa, H. Numakura, T. Ikeda, H. Nakajima // *Materials Science and Engineering: A.* – 2001. –V. 312, Iss. 1-2. – P. 109-117.

72. Monti A.M. Computer simulation of surface-point defects interaction in hcp metals / A.M. Monti, M.I. Pascuet, R.C. Pasianot // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, –2001. –V. 167, Iss. 1-2. – P. 165-170.

73. Mishin Y. Atomistic simulation of point defects and diffusion in B2 NiAl / Y. Mishin, D. Farkas // *Scripta Mat.* –1998. –V. 39, Iss. 4-5. – P. 625-630.

74. Ikeda T. Single-phase interdiffusion in Ni<sub>3</sub>Al / T. Ikeda, A. Almazouzi, H. Numakura, M. Kowia, W. Sprengel, H. Nakajima // *Acta Mat.* –1998.– V. 46, Iss. 15. – P. 5369-5376.

75. Belova I. Diffusion in nickel-based intermetallic compounds taking the L12 structure / I. Belova, G.E. Murch // *Journal of Materials Processing Technology.* –2001. – V. 118, Iss. 1-3. – P. 82-87.

76. Belova I., A Lattice Monte Carlo analysis on coupled reaction and mass diffusion / T. Fiedler, I.V. Belova, G.E. Murch // *Computational Materials Science.* –2010. –V. 47, Iss. 3. – P. 826-831.

77. Cserhati C. Intrinsic diffusion in Ni<sub>3</sub>Al system / C. Cserhati, A. Paul, A.A. Kodentsov, M.J.H. van Dal, F.J.J. van Loo // *Intermetallics.* –2003. –V. 11. – P. 291–297.

78. Бахвалов Н.С. Численные методы. Н.С. Бахвалов, Н.П. Жидков, Г.М. Кобельков. –М.: Наука, 1987.– 600 с.

79. Попов Б.А., Равномерное приближение сплайнами. Б.А. Попов. – Киев: Наук, думка, 1989.– 272 с.

80. Касатонов И.С., Оценка поправок мощности теплового потока при определении теплофизических свойств / И.С. Касатонов, А.О. Дмитриев, С.В. Алексеев // VIII научная конф.: пленарные докл. и краткие тез. –Тамбов. – 2003.– Ч.1. – С.54-55.

81. Тейксейра С. Основные методы и технологии программирования / С. Тейксейра, К. Пачеко.–Вильямс. – 2000. – 832 с.

82. Трухан С.Н. Моделирование диффузии методом Монте-Карло. [Электронный ресурс] / С.Н. Трухан – Режим доступа к статье: <http://www.exponenta.ru/educat/systemat/truhan/truhan.asp>

83. Тюрин Ю.И. Имитационное моделирование диффузии атомов в кристаллической решетке методом Монте-Карло / Ю.И. Тюрин, Н.В. Чистякова // *Известия Томского политехнического университета.* –2009. – Т. 314. № 2. – С. 135-137.

84. Bulnes F.M. Collective surface diffusion: n-fold way kinetic Monte Carlo simulation / F.M. Bulnes, V.D. Pereyra, and J.L. Riccardo // Physical review: E. –1998. –V. 58, № 1. – P. 86-92.

85.Белащенко Д.К. Механизмы диффузии в неупорядоченных системах (компьютерное моделирование) / Д.К. Белащенко // Успехи физических наук. –1999. –Т. 169, №4. – С. 361-384.

86.Валикова И.В. Моделирование характеристик, определяющих влияние давления на концентрацию и диффузионную подвижность вакансий в ОЦК- металлах. Новый подход / И.В. Валикова, А.В. Назаров // Физика металлов и металловедение. –2008. –Т. 105, №6. – С. 578-586.

87.Гладких Н. П. Структура тонких пленок. – Х.: ХНУ, 2006. – 185 с.

88.Семененко В.Е. Некоторые физические аспекты холодно-осаждаемых пленок // Вопросы атомной науки и техн. – 1998. – Вып. 2(3), 3(4). – С. 85-98.

89.Pierson J. Thin solid films / J.Pierson, A.Billard // Non Crist. Solids. – 1999. – P. 79 - 84.

90.Азаренков Н.А. Исследовательский комплекс для изучения процессов диффузии в металлах и сплавах радиоактивным методом/ Н.А. Азаренков, В.Е. Семененко, Н.Г. Стервоедов, В.В. Подзолкова// ВАНТ, Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.– Х. , 2005. – Т.88, №5.– С.182 – 187.

91.Кузьмин А. В. Резонансный метод определения толщин вакуумно-осажденных тонких пленок / А.В. Кузьмин, А.С. Посухов, В.Е. Семененко, Н.Г. Стервоедов // Збірник наукових праць «Радіофізика та електроніка». – Х., 2008.–Т.13, № 2.– С. 214-217.

92.Семененко В.Е., Высокопрочные и износостойкие эвтектические композиты / В.Е. Семененко, А.С. Посухов, Н.Н. Пилипенко // "Сверхтвердые материалы", Серия «Получение, структура, свойства». –Киев, 2006.– №6. – С. 60-64.

93.Посухов А.С. Методика определения диффузионных параметров в гетерофазных материалах/ А.С. Посухов, В.Е. Семененко, Н.Г. Стервоедов // Збірник наукових праць «Радіофізика та електроніка». – 2007.– т.12, №3.– С. 563-566

94.Блинкин А.М. Экспериментальное исследование влияния дислокационной структуры на самодиффузию в железе, никеле и сплавах на их основе: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук: спец. 01.04.07 «Физика твердого тела» / А.М. Блинкин. –Донецк, 1977. – 21 с.

95.Семененко В.Е. Диффузия радиоактивного никеля в гетерофазных материалах с контролируемой микроструктурой / В.Е. Семененко, М.А. Тихоновский // ВАНТ. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. –Х., 1998.– Вып. 3(69) . – С.151-152.

96.Бородавка А.Е. Аппаратно-программный комплекс для исследования процессов диффузии в металлах и сплавах радиоактивным методом / А.Е. Бородавка, А.С. Посухов, В.Е. Семененко // Сборник тезисов IV международного форума [«Информационные технологии и кибернетика»], (Днепропетровск, 13-15 апреля 2005г). – С. 52.

97.Бородавка А.Е. Автоматизированное рабочее место для исследования диффузии радиоактивным методом / А.Е. Бородавка, А.С. Посухов // Сборник тезисов IV международного форума [«Информационные технологии и кибернетика»], (Днепропетровск, 15-16 апреля 2006г). – С. 60.

98.Вудраф Д., Современные методы исследования поверхности: пер. с англ. / Д. Вудраф, Т. Делчар // Пер. с англ. – М.: Мир, 1987.– 564 с.

99.Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / [Пер. с англ. под ред. Д. Бриггса и М.П.Сиха].– М.: Мир, 1987.– 600 с.

100. Бородавка А.Е. Компьютеризированный комплекс для исследования процессов диффузии в металлах и сплавах радиоактивным

методом / А.Е. Бородавка, А.С. Посухов, В.Е. Семененко, С.Н. Стервоедов // Радиофизика и электроника. – 2005. – т.10, №2. – С. 326 – 330.

101. D. Juve-Duc, D. Treheux, etc. Preparation et characterization par radiotraceurs ( $Fe^{59}$ ) D'une interface ferrite/austenite. // Acta Met.– 2002.– 47.– P. 1487-1495.

102. Криштал М.А. Механизм диффузии в железных сплавах / М.А. Криштал.– М.: Металлургия, 1972. –402с.

103. С.Д. Герцрикен С.Д. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе / С.Д. Герцрикен, И.Я. Дехтяр. – М.: Физматгиз, 1960.– 434 с.

104. Грановский В.А. Методы обработки экспериментальных данных при измерениях. / В.А. Грановский, Т.Н. Сирая.– Л.: Энергоатомиздат, 1990. –328 с.

105. Алексеев В.В. Практикум по вероятностным методам в измерительной технике: учеб. пособ. для вузов / [В.В. Алексеев, Р.В. Долидзе, Д.Д. Недосекин и др.]. – Петербург: Энергоатомиздат, 1993. –264 с.

106. Прогресивні матеріали і технології. Київ: Академперіодика, 2003. –т. 2.–652 с.

107. Fernandez J.R. Point defect diffusion in complex alloys / J.R. Fernandez, A.M. Monti // PM.–2004.–P. 184–189.

108. Azhaza V.M. Microstructure and hardness of natural composite materials / V.M. Azhaza, N.A. Azarenkov, V.E. Semenenko, V.V. Podzolkova //Materials Int. Conf. [Modern Materials Science: Achivements and Problems], (Sept., Kiev, 2005,) .– V. 1.– P. 15–17.

109. Семененко В.Е. Высокопрочные износостойкие композиты / В.Е. Семененко, Н.Н. Пилипенко. //Сверхтвердые материалы.– 2006.– №5.– С. 72–78.

110. Колобов Ю.Р. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / [Ю.Р. Колобов, Р.З. Валиев, Г.П. Грабовецкая и др.].–Новосибирск: Наука, 2001. –213 с.



111. Zitveld J.V. Diffusion in nickel alloys / J.V. Zitveld, H. Endo // *Non Crist. Solids.*– 2005.–V. 728.–P. 205–207.

112. Гугля А.Г. Система технологического контроля установки имплантационно-стимулированного осаждения покрытий и синтеза материалов / А.Г. Гугля, Ю.А. Марченко, М.Ю. Силкин, С.Н. Стервоедов // *Вісник Харків. ун-ту. Сер. фіз. Ядра, частинки, поля.*– 2001.–№510, Вип 1(13).– С. 94-98.

113. Тихоновский М.А.. Исследование направленных фазовых превращений и разработка микрокомпозитных материалов в ННЦ ХФТИ / М.А. Тихоновский // *ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники».*–2004.–№6.– С. 115–127.

114. Азаренков Н.А. Моделирование диффузионных процессов и экспериментальное определение параметров диффузии в конструкционных материалах с использованием радиоактивных изотопов / Н.А. Азаренков, С.В. Литовченко, В.Е. Семенов, Н.Г. Стервоедов, А.С. Посухов // *ВАНТ, Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение* (88). – Х., 2007. – №5.– С.76 – 81.

115. Азаренков Н.А. Моделирование процессов диффузии в конструкционных материалах с использованием радиоактивных изотопов / Н.А. Азаренков, С.В. Литовченко, В.Е. Семенов, Н.Г. Стервоедов, А.С. Посухов // *Труды XVII международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению [«XVII-ICPRP»]*, (Алушта, 4-9 сентября, 2006г.). – С. 20.

116. Посухов А.С. Имитация диффузии под радиоактивным воздействием: [Электронный ресурс] / А.С. Посухов, А.Е. Бородавка, Н.А. Азаренков // *Сборник тезисов III молодежного форума [Комп'ютерний моніторинг та інформаційні технології]* . –Донецк, 2006.

117. Журавльов А. Х. Дифузія в радіаційно пошкоджених матеріалах / А. Х. Журавльов. –К., 2002. –58с.

118. Олійник О.В. Розрахунок коефіцієнта радіаційно стимульованої дифузії з урахуванням балістичних стрибків (методичні нотатки) / О.В. Олійник, М.О. Пасічний // Вісник Черкаського національного університету. Серія „Фізико-математичні науки”.–2008.–Вип.141.–С.116 -121.

119. Степанов В.А. Радиационно-стимулированная диффузия в твердых телах / В.А. Степанов // ЖТФ. – 1998. – Т. 68, №8. – С. 67 – 72.

120. Бородавка А.Е. Исследование диффузионных процессов с помощью аппаратно-программного комплекса: [Электронный ресурс] / А.Е. Бородавка, А.С. Посухов, Н.А. Азаренков // Сборник тезисов II молодежного форума [Комп’ютерний моніторинг та інформаційні технології].– Донецк, 2005.

121. Стервоедов С.Н. Монитор пучка установки ионной имплантации / С.Н. Стервоедов, Н.Г. Стервоедов, М.Ю. Силкин. // Вісник Харківського університету. Серія фізична. ”Ядра, частинки, поля”. –1999. – №453. – С.75-77.

122. Дехтяр И.Я. Дефекты кристаллического строения и некоторые свойства металлов и сплавов/ И.Я. Дехтяр// Успехи физических наук. –1957. – Т. 62. Вып. 2. – С. 99 – 128

123. Герцрикен Д.С., Массоперенос в металлах при низких температурах в условиях внешних воздействий / Д.С. Герцрикен, В.Ф. Мазанко, В.М. Тышкевич, В.М. Фальченко. – Киев: РИОИМФ.–1999. –435с.

124. Немошкаленко В.В. Общие закономерности массопереноса при различных видах импульсного нагружения. / В.В. Немошкаленко, В.В. Арсенюк, В.Ф. Мазанко [и др.] // Доп. НАН України. – 2002. – №10. – С. 76–79.

125. Савицкий А.В. К вопросу влияния напряжения и деформаций на самодиффузию. / А.В. Савицкий // ФММ. – 1960. – 10, вып. 4. – С. 564 – 571.

126. Герцрикен Д.С. Особенности массопереноса железа в молибдена при импульсном нагружении /Д.С. Герцрикен, А.И. Игнатенко,

Л.А. Савицкая, В.М. Тышкевич, В.М. Фальченко // *Металлофизика*. – 1980. – 2, № 4. – С. 98 - 102.

127. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов / И.И. Новиков. – Изд-во «Металлургия», 1975. – 208 с.

128. Миронов В.М. Массоперенос и фазообразование в металлах при импульсных воздействиях / В.М. Миронов, В.Ф. Мазанко, Д.С. Герцрикен, А.В. Филатов // Самара: Самарский ун-т, 2001. – 232 с.

129. Посухов А.С. Лабораторное моделирование диффузионных процессов в конструкционных материалах с контролируемой структурой // А.С. Посухов, В.Е. Семененко, Н.Г. Стервеедов // *Матеріали VI міжнародної науково-технічної конференції «Актуальные вопросы теоретической и прикладной биофизики, физики и химии» [БФФХ-2010]*, (Севастополь, 26–30 квітня). – 2010. – С. 58-60.

130. Посухов А.С. Методика определения диффузионных параметров в гетерофазных материалах / А.С. Посухов, В.Е. Семененко, Н.Г. Стервеедов // *Збірник анотацій VI Харківської конференції молодих науковців [«Радіофізика та електроніка»]*, (Харків, 12-14 грудня 2006 р.). – С.30.

131. Азаренков Н.А., Механизмы и феноменологическая модель процесса ускорения диффузии при механических и радиационных нагрузках / Н.А. Азаренков, А.С. Посухов, В.Е. Семененко, Н.Г. Стервеедов // *Системи управління, навігації та зв'язку*. – 2010. – т.4(16). – С. 38-44.

132. Mehrer H., *Diffusion in solids* / H. Mehrer. – Springer, 2007. – 651 p.

133. Галь Н.Р. Диффузия углерода между объемом и поверхностью (100) молибдена / Н.Р. Галь, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде // *ЖТФ*. – 2002. – Т.72, Вып. 4. – С. 113 – 119.

134. Деревянко А.В. Моделирование, алгоритмы работы и реализация микроконтроллерной системы управления процессом формирования ионного пучка для травления наноструктур / А.В. Деревянко, Н.Г. Стервеедов, Л.С. Сорока, А.В. Возный, Дж.Ю. Ям. // *Системи управління, навігації та зв'язку*. – 2010. – Вып. 1(13). – С.78-85

135. Говорун Т.П. Дифузійні процеси та фазовий склад плівок на основі Cu, Ni, і Co з тонким покриттям / Т.П. Говорун, С.І. Проценко, І.О. Шпетний, А.М. Черноус, А.І. Салтикова // Вісник СумДУ, серія «Фізика, математика, механіка».– 2008 .–№1.– С. 66 - 81.

136. Лариков Л.Н. Диффузия в металлах и сплавах / Л.Н. Лариков, В.И. Исайчев.– К: Наукова думка, 1987.–510 с.

137. Gupta D. Diffusion processes in advanced technological materials / D. Gupta.–William Andrew Publishing / Noyes.–2005.–541.

138. Стервоедов А.Н. Особенности применения рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для определения толщины ультратонких пленок / А.Н. Стервоедов, В.М. Береснев, Н.В. Сергеева // Физическая инженерия поверхности.–2010.–Т.8.,№1.–С.88-93.

139. Стервоедов А.Н. РФЭС исследование наноразмерных пленок  $TiN_xO_y$ , полученных методом ионно-лучевого распыления / А.Н. Стервоедов, В.М. Береснев // Вісник Харківського національного університету, серія фізична «Ядра, частинки, поля».–2010.– вип. 1 (45).– С.104-109.

140. Посухов А.С. Информационно-аналитическая система для исследования диффузии в металлах и сплавах / А.С. Посухов, Л.С. Сорока, В.Е. Семененко, Н.Г. Стервоедов // Системи обробки інформації.–2010. – вип. 6(87), –С.146-149.

141. Азаренков М.О., Сучасні конструкційні матеріали і композити / М.О.Азаренков, В.Є.Семененко, М.М. Пилипенко. – Х.: ХНУ, 2004. – 101 с.

142. Кирсанов В.В. Процессы радиационного дефектообразования в металлах. –М., 1985. –272с.

**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**

- 1\*.Посухов А.С. Информационно-аналитическая система для исследования диффузии в металлах и сплавах / А.С.Посухов, Л.С. Сорока, В.Е. Семенов, Н.Г.Стервиедов // Системи обробки інформації. – 2010. – вип. 6(87). – С.146-149.
- 2\*.Азаренков Н.А. Механизмы и феноменологическая модель процесса ускорения диффузии при механических и радиационных нагрузках / Н.А. Азаренков, А.С. Посухов, В.Е. Семенов, Н.Г. Стервиедов // Системи управління, навігації та зв'язку. – 2010. – Т.4(16). – С. 38-44.
- 3\*.Бородавка А.Е. Компьютеризированный комплекс для исследования процессов диффузии в металлах и сплавах радиоактивным методом / А.Е. Бородавка, А.С. Посухов, В.Е. Семенов, С.Н. Стервиедов // Радиофизика и электроника. – 2005. – Т.10, №2. – С. 326 - 330.
- 4\*.Семенов В.Е. Высокопрочные и износостойкие эвтектические композиты / В.Е. Семенов, А.С. Посухов, Н.Н. Пилипенко // Сверхтвердые материалы. Серия: Получение, структура, свойства. – 2006. – №5. – С. 60-64.
- 5\*. Азаренков Н.А. Моделирование диффузионных процессов и экспериментальное определение параметров диффузии в конструкционных материалах с использованием радиоактивных изотопов / Н.А. Азаренков, С.В. Литовченко, В.Е. Семенов, Н.Г. Стервиедов, А.С. Посухов // ВАНТ. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2007. – №5(88).– С.76 - 81.
- 6\*.Посухов А.С. Методика определения диффузионных параметров в гетерофазных материалах / А.С. Посухов, В.Е. Семенов, Н.Г. Стервиедов // Радіофізика та електроніка. – 2007, –Т.12, №3, –С. 563-566.
- 7\*.Кузьмин А.В. Резонансный метод определения толщин вакуумно-осажденных тонких пленок / А.В. Кузьмин, А.С. Посухов,

- В.Е. Семененко, Н.Г. Стервиедов // Радіофізика та електроніка. – 2008. –Т.13, № 2, –С. 214-217.
- 8\*.Посухов А.С. Модифицированный абсорбционный метод определения параметров диффузии / А.С. Посухов, В.Е. Семененко, Н.Г. Стервиедов, Т.А. Коваленко // Вісник Харківського національного університету. Серія фізична "Ядра, частинки, поля". – 2012. –Вип.2(54). – С.132-134.
- 9\*.Бородавка А.Е. Аппаратно-программный комплекс для исследования процессов диффузии в металлах и сплавах радиоактивным методом / А.Е. Бородавка, А.С. Посухов, В.Е. Семененко // Сборник тезисов III международного форума [«Информационные технологии и кибернетика»], (Днепропетровск, 27-28 апреля 2005г). – С. 34.
- 10\*. Азаренков Н.А. Моделирование процессов диффузии в конструкционных материалах с использованием радиоактивных изотопов / Н.А. Азаренков, С.В. Литовченко, В.Е. Семененко, Н.Г. Стервиедов, А.С. Посухов // Труды XVII международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению [«XVII-ICPRP»], (Алушта, 4-9 сентября, 2006г.). – С. 20.
- 11\*. Посухов А.С. Лабораторный стенд для исследования температурной и радиационной стойкости композиционных материалов / А.С. Посухов, В.Е. Семененко, Н.Г. Стервиедов // Збірник анотацій VII Харківської конференції молодих науковців [«Радіофізика та електроніка»], (Харків, 12-14 грудня 2007 р.). – С.67.
- 12\*. Посухов А.С. Лабораторное моделирование диффузионных процессов в конструкционных материалах с контролируемой структурой // А.С. Посухов, В.Е. Семененко, Н.Г. Стервиедов // Матеріали VI міжнародної науково-технічної конференції [«Актуальные вопросы теоретической и прикладной биофизики, физики и химии», БФФХ–2010], (Севастополь, 26-30 квітня 2010). – С. 58-60.