

УДК 539.219.3:548.4.01

©1994

ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ КОМПОНЕНТОВ И ИХ РАВНОВЕСНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ У ПОВЕРХНОСТЕЙ МИКРОДЕФЕКТОВ В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ

В.В.Слезов

Предложен единый подход вычисления химических потенциалов компонентов твердых растворов и равновесных концентраций для них у поверхностей различных макродефектов.

В едином подходе получены химические потенциалы компонентов твердых растворов и равновесные условия для них у поверхностей различных макродефектов. Результаты работы содержат как хорошо известные для простейших случаев выражения для химических потенциалов компонентов раствора и равновесных условий у поверхностей макродефектов, так и их обобщения на более сложные условия.

1. Химические потенциалы компонентов твердого раствора.

Для вычисления химических потенциалов вакансий и других примесей, присутствующих в кристаллической решетке пористого тела, и их равновесных значений, нужно знать свободную энергию либо какой-нибудь другой термодинамический потенциал такого тела [1].

Пористое тело представляет собой макроскопически неоднородную систему, состоящую из кристаллической решетки (матрицы), в которой могут находиться пустые поры, поры, наполненные газом, выделения фаз из примесей, содержащихся в матрице, дислокаций и дислокационных петель. Термодинамический потенциал такой неоднородной системы есть сумма термодинамических потенциалов всех вышеперечисленных подсистем. Таким образом, нужно знать термодинамические потенциалы всех макроскопических подсистем неоднородной системы, что дает возможность вычислить химические потенциалы атомов матрицы вакансий, междоузельных атомов, примесей, составляющих соответствующую подсистему, в заданной точке этой подсистемы. Здесь предполагается, что для рассматриваемых подсистем выполняются условия локального термодинамического равновесия. Это означает, что характерный размер неоднородности состава подсистем значительно больше атомных размеров, что, как правило, всегда выполняется. Времена релаксации установления термодинамического равновесия в областях с размерами, значительно меньшими этого размера, но содержащими большое число частиц, много меньше характерного

времени изменения внешних условий, что тоже обычно выполняется. Зная локальный химический потенциал какой-либо примеси, можно получить вид ее диффузионного потока.

Вычислив локальные химические потенциалы подсистем в условиях локального равновесия соприкасающихся подсистем с учетом возможного изменения площади соприкосновения и работы, которая при этом может совершаться, можно найти граничные концентрации в твердом растворе на граничной поверхности либо связать концентрации по обе стороны этой поверхности, если соприкасающиеся подсистемы — твердые растворы.

Начнем с нахождения химических потенциалов примесей в твердом растворе в напряженном состоянии. При этом будут получены в едином подходе химические потенциалы компонентов и их равновесные значения у поверхностей макродефектов как для простейших случаев, так и в более общих условиях. Если раствор слабый по всем примесям ($C_m \ll 1$ — концентрация примеси сорта m), то, обобщая результаты [1-3], можно получить термодинамический потенциал такого раствора в явном виде.

Построим сначала термодинамический потенциал слабого твердого раствора в ненапряженном состоянии, который совпадает с его свободной энергией. Так как средние расстояния между примесями достаточно велики, можно пренебречь непосредственным взаимодействием между примесями. Это означает, что вклад в изменение термодинамического потенциала такой матрицы $\Phi_0 = \int_V n \mu_0 dV$ (n — плотность

атомов матрицы, μ_0 — химический потенциал атома чистой матрицы) аддитивен по всем примесям. Добавку к термодинамическому потенциалу при внесении n_m атомов примеси сорта m можно записать как

$$\Delta \Phi_n = n_m \psi_m - T S_m, \quad S_m = k \ln \Delta \Gamma_m, \quad (1)$$

где ψ_m — изменение энергии при внесении примеси сорта m , S_m — возрастание энтропии системы при внесении n_m примесных атомов; $\Delta \Gamma_m$ — статистический вес данного уровня энергии или, другими словами, число состояний системы, в которых реализуется данный уровень энергий.

При вычислении статистического веса будем учитывать только его конфигурационную часть, пренебрегая колебательным и другими множителями, которые дают добавку, слабо зависящую от концентрации примесей, и соответственно малый вклад в химический потенциал примесей по сравнению с конфигурационной частью.

С точки зрения статистической физики, добавление в решетку примесей сорта m соответствует появлению в статистической сумме добавочного множителя

$$Z_m = Z_0 \exp \left(- \frac{n_m \psi_m}{kT} \right) \Delta \Gamma_m. \quad (2)$$

Другими словами, система состоит теперь из двух и более подсистем в зависимости от числа сортов примесей. Добавочная подсистема имеет среднюю энергию $n_m \psi_m$ со статистическим весом $\Delta \Gamma_m$. Соответственно для

$$\Delta F_m = \Delta \Phi_m = -kT \ln \frac{Z_m}{Z_0}$$

получим вышеприведенные результаты.

Вычислим конфигурационный статистический вес при условии $n \gg \sum_m n_m$, учитывая, что при перестановке двух одинаковых примесей получается эквивалентное состояние. Как известно, при подсчете числа состояний с данной энергией нужно учитывать только неэквивалентные состояния, так же как и в статистической сумме. В нашем случае $\Delta\Gamma_m = C_N^m$ есть число сочетаний из возможных N мест по n_m . Это выражение учитывает только неэквивалентные расположения атомов сорта m на возможных местах. С точностью до квадратичных членов по концентрации, которыми мы из-за слабости раствора пренебрегаем,

$$\Delta\Gamma_m = \frac{N^{n_m}}{n_m!}, \quad \ln n_m! = n_m \ln \frac{n_m}{e}, \quad (3)$$

где $N = n + \sum_m n_m$ для раствора замещения, $N = N_0$ для раствора внедрения.

Таким образом,

$$S_m = -kn_m \ln \frac{n_m}{Ne} \quad (4)$$

и, следовательно,

$$F_0 = \Phi_0 = \int N\varphi_0(\{C_m\}, T) dV, \quad (5)$$

где

$$\varphi_0 = \left(1 - \sum_m C_m\right) \mu_0 + \sum_m kTC_m \ln \frac{C_m}{e} + \sum_m C_m \psi_m$$

— термодинамический потенциал либо свободная энергия на узел решетки,

$$C_m = \frac{n_m}{N}, \quad n = N \left(1 - \sum_m C_m\right)$$

— плотность атомов матрицы,

$$C_m = \frac{n_m}{n + \sum_m n_m}.$$

В напряженном состоянии появляются новые переменные — тензор деформации u_{ik} либо тензор напряжений σ_{ik} , — которые связаны уравнением состояния системы — законом Гука. В этом случае свободная энергия слабого раствора и термодинамический потенциал отличаются, поскольку в первом случае независимой переменной служит тензор деформации, а во втором случае — тензор напряжений.

Следствием напряженного состояния твердого раствора являются добавки к свободной энергии или термодинамическому потенциалу. Эта добавка состоит из двух частей. Одна связана с взаимодействием примесей с полем напряжений, источником которого, кроме внешних условий, могут быть поры, выделения новых фаз, дислокации, сами примеси, создающие поле изображения вблизи поверхностей макродефектов. В изотропном случае эта энергия взаимодействия, называемая размерным взаимодействием, для примеси сорта m имеет вид [2]

$$\varepsilon_m = -\frac{1}{3}\Omega_m \sigma_{ii}, \quad \sigma_{ii} = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33} = S_p \sigma_i, \quad (6)$$

где Ω — релаксационный объем примеси сорта m в решетке матрицы. Вторая добавка — это упругая энергия на узел матрицы

$$\varepsilon^{el}(\{C_m\})\omega = \frac{1}{2}\sigma_{ik}u_{ik}\omega = \frac{1}{2}\lambda_{iklm}u_{ik}u_{lm}\omega, \quad (7)$$

ω — объем на узел решетки,

$$\lambda_{iklm}(\{C_m\}) = \lambda_{iklm}^0 + \sum_p \frac{\Omega_p}{\omega} C_p \tilde{\lambda}_{iklm} \quad (8)$$

— тензор упругих модулей для слабого раствора [2], C_p — концентрация примеси сорта p , λ_{iklm}^0 — тензор упругих модулей чистой решетки. Второй член — изменения упругих модулей из-за присутствия примесей, характеризуемые тензором $\tilde{\lambda}_{iklm}$ и безразмерным параметром Ω_p/ω , который часто близок к единице.

Выпишем теперь свободную энергию твердого раствора в напряженном состоянии

$$F_T = F_0 + \sum_m \int N C_m \varepsilon_m dV + \int \varepsilon^{el} dV, \quad (9)$$

$$\varepsilon^{el} = (1/2)\lambda_{iklm}u_{ik}u_{lm}$$

выражено через независимые деформации u_{ik} . При переходе от переменных u_{ik} к σ_{ik} , т.е. при переходе от свободной энергии к термодинамическому потенциалу по формуле

$$\Phi_T = F_T - \int \sigma_{ik}u_{ik}dV,$$

мы учитываем только энергию, связанную с деформацией тела и не учитываем член в энергии, связанный с первоначальным объемом тела. Отсутствие его приводит к уменьшению термодинамического потенциала с ростом сжимающих напряжений в теле, а не к его росту, как должно быть. Этот член представляет собой аналог потенциальной энергии и является линейным функционалом тензора напряжений

$$c\{\sigma_{ik}\} = - \int \sigma_{ik}P_{ik}dV,$$

где постоянный тензор $P_{ik} \approx 1$ характеризует кристалл $\text{Sp } P_{ik} = 1$. Таким образом,

$$\Phi_T = c\{\sigma_{ik}\} + F_T - \int \sigma_{ik}u_{ik}dV. \quad (10)$$

В однородно-напряженном состоянии изотропного тела, находящегося под давлением p , $\sigma_{ik} = -p\delta_{ik}$, получим

$$\Phi = \Phi_0 + pu_{ii}V_0 + c(p) = \Phi_0 + p(V - V_0) + c(p), \quad u_{ii}V_0 = V - V_0.$$

Как известно в термодинамике, $\Phi = \Phi_0 + pV$ — полный термодинамический потенциал в рассматриваемом случае, откуда $c(p) = pV_0$. С

учетом этого члена производная от плотности полного термодинамического потенциала теперь будет

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \sigma_{ik}} = -u_{ik} - P_{ik},$$

где постоянный тензор P_{ik} , если его привести с u_{ik} к диагональному виду, означает, что получается не деформация $(dl' - dl)/dl$, а dl'/dl , где dl', dl — расстояния между двумя точками после деформации и до нее. Так как обычно нужен только тензор деформации, то этот член для дифференциальных соотношений несуществен и его можно не учитывать.

Следовательно, можно пользоваться неполным термодинамическим потенциалом, который с ростом сжимающих напряжений растет (убывает полный термодинамический потенциал), так как он дает правильные дифференциальные соотношения. Этот потенциал имеет вид

$$\Phi_T = \Phi_0 + \sum_n \int N C_m \varepsilon_m dV - \int \varepsilon^{el} dV,$$

$$\varepsilon^{el} = \frac{\sigma_{ik} u_{ik}}{2} = \lambda_{iklm}^{-1} \{C_m\} \sigma_{ik} \sigma_{lm}, \quad (11)$$

λ_{iklm}^{-1} — тензор податливости или обратных упругих модулей [3]. Здесь независимой термодинамической переменной является σ_{ik} и нужно все величины выразить через него. Для примеси внедрения нужно в (5), (9) положить $N = N_0$ и $\mu_0 = 0$.

Найдем теперь из (9) химические потенциалы примесей в решетке тела, в том числе вакансий и междоузельных атомов. Для этого нужно найти изменение термодинамического потенциала или свободной энергии при добавлении соответствующей примеси в заданную точку решетки, которое и есть химический потенциал. Точка решетки подразумевается, естественно, макроскопической, т.е. эта область мала по сравнению с характерным масштабом изменения внешних условий, но содержит достаточно много атомов, чтобы к ним было применимо понятие локального термодинамического равновесия. Добавление одной примеси в заданную точку означает, что изменения плотности происходят в малой окрестности этой точки.

Вариация по соответствующей плотности подынтегрального выражения свободной энергии или термодинамического потенциала представляет собой производную подынтегрального выражения по соответствующей плотности, умноженную на изменения этой плотности. Так как изменение соответствующей концентрации происходит в малой окрестности, то эту производную можно вынести за знак интеграла. Множителем перед этой производной останется интеграл от δn_m , который, по определению, равен единице, поскольку вносится одна частица $\int \delta n_m dV = 1$. Такая производная называется вариационной по одной переменной при остальных неизменных и обозначается как $(\delta \Phi / \delta n_m)_{n_j \neq m, \sigma_{ik}}$, $(\delta F / \delta n_m)_{n_j \neq m, u_{ik}}$ с размерностью энергии, так как фактически — это производная от плотности термодинамического потенциала или свободной энергии по плотности соответствующих

частиц. Используя это правило и учитывая, что $\partial C_m / \partial n = -C_m / N$, получим

$$\frac{\partial C_j}{\partial n_m} = -\frac{C_j}{N} + \frac{\delta_{mj}}{N} \quad (12)$$

для примесей замещения (δ_{mj} — символ Кронекера) и

$$\frac{\partial C_j}{\partial n_m} = \frac{\delta_{mj}}{N} \quad (13)$$

для примесей внедрения [4,5].

Для нахождения химических потенциалов компонентов, составляющих твердое тело, нужно учесть, что в выражении для плотности упругой энергии ε^{el} от плотности атомов матрицы и концентрации компонентов зависят модули упругости $\lambda_{iklm} = \lambda_{iklm}\{C_m, n\}$ (или обратный тензор — модули податливости), которые и нужно варьировать. Для вариационной производной получим

$$\frac{\delta \lambda_{iklm}}{\delta n} = \frac{\lambda_{iklm}}{n}. \quad (14)$$

Действительно, при появлении в некоторой пустой области частиц, имеющих плотность n , и соответственно появление в этой области соответствующего модуля упругости, когда их начальные значения были нулевыми, т.е. приращения этих величин в этой области равны λ и n , их отношение дает значение этой вариационной производной. Знак у вариационной производной выбран положительным, так как модули упругости растут с ростом плотности частиц.

Для модулей податливости, учитывая их свойства

$$\lambda_{iklm} \lambda_{lmnp}^{-1} = \delta_{in} \delta_{kp}, \quad \lambda_{iklm} = \lambda_{lmik} = \lambda_{kilm} = \lambda_{ikml},$$

получим

$$\begin{aligned} \frac{\delta \lambda_{iklm}^{-1}}{\delta n} &= -\frac{\lambda_{iklm}^{-1}}{n}, \\ \frac{\partial \lambda_{\gamma\delta np}^{-1}}{\partial C_m} &= -\frac{\partial \lambda_{ik\alpha\beta}}{\partial C_m} \lambda_{\alpha\beta np}^{-1} \lambda_{ik\gamma\delta}^{-1} \end{aligned} \quad (15)$$

и соответственно

$$\left(\frac{\delta \varepsilon^{el}}{\delta n} \right)_{u_{ik}} = - \left(\frac{\delta \varepsilon^{el}}{\delta n} \right)_{\sigma_{ik}}, \quad \left(\frac{\partial \varepsilon^{el}}{\partial C_m} \right)_{u_{ik}} = - \left(\frac{\partial \varepsilon^{el}}{\partial C_m} \right)_{\sigma_{ik}} \quad (16)$$

Таким образом, для химических потенциалов получим одно и то же выражение независимо от выбора термодинамического потенциала.

Однако так как при нахождении напряженного состояния из соответствующих уравнений обычно находят тензор деформаций, то удобнее пользоваться свободной энергией. Выпишем теперь химические потенциалы, используя (9) и приведенные выше соотношения:

для раствора замещения

$$\mu = \left(\frac{\delta \Phi_T}{\delta n} \right)_{\sigma_{ik}} = \left(\frac{\delta F_T}{\delta n} \right)_{u_{ik}} = \varphi_0 + \varepsilon^{el} \omega - \sum_j C_j \frac{\partial \varphi_0}{\partial C_j} - \sum_j C_j \left(\frac{\partial \varepsilon^{el}}{\partial C_j} \right)_{u_{ik}}, \quad (17)$$

$$\mu_m = \left(\frac{\delta \Phi_T}{\delta n_m} \right)_{\sigma, ik} = \left(\frac{\delta F_T}{\delta n_m} \right)_{u, ik} =$$

$$= \varphi_0 + \varepsilon^{el} \omega + \varepsilon_m + \frac{\partial \varphi_0}{\partial C'_m} + \left(\frac{\partial \varepsilon^{el}}{\partial C'_m} \right)_{u, ik} \omega - \sum_j C'_j \frac{\partial \varphi_0}{\partial C'_j} - \sum_j C'_j \left(\frac{\partial \varepsilon^{el}}{\partial C'_j} \right)_{u, ik}, \quad (18)$$

для раствора внедрения

$$\mu_m = \left(\frac{\delta \Phi_T}{\delta n_m} \right)_{\sigma, ik} = \left(\frac{\delta F_T}{\delta n_m} \right)_{u, ik} = \frac{\partial \varphi_0}{\partial C'_m} + \varepsilon_m + \frac{\partial \varepsilon^{el}}{\partial C'_m} \omega, \quad \omega = \frac{1}{n}. \quad (19)$$

Отметим, что взаимодействие примеси с внешним полем напряжений можно выразить через тензор напряжений либо тензор деформаций в точке нахождения примеси.

Модули упругости при переходе от одного выражения к другому берутся не средние, зависящие от концентраций примесей, а для чистой решетки, так как примесь вносится в чистую решетку.

Получим теперь выражения для диффузионных потоков. Они, как известно, представляют собой первый член разложения по малым градиентам изменения термодинамического потенциала при замене в узле одного атома другим. Отсюда следует, что для примеси замещения ($\delta n = -\delta n_m$)

$$\mathbf{j}_m \sim \nabla \left(\frac{\delta F_T}{\delta n_m} - \frac{\delta F_T}{\delta n} \right) \sim \nabla (\mu_m - \mu),$$

а для примеси внедрения

$$\mathbf{j}_m \sim \nabla \mu_m.$$

Коэффициент в этих соотношениях должен выбираться так, чтобы для слабого раствора без напряжений они приводили к известному уравнению

$$\mathbf{j}_m = -\alpha \nabla (\mu_m^0 - \mu) = -\frac{D_m C'_m}{\omega kT} \nabla (\mu_m^0 - \mu) = -\frac{D_m}{\omega} \nabla C'_m.$$

Отсюда получим диффузионные потоки, используя (18), (19) и отбрасывая члены, квадратичные по малой концентрации.

Для примесей замещения и внедрения они выглядят одинаково, различаясь только коэффициентами диффузии

$$\mathbf{j}_m = -\frac{D_m}{\omega} \nabla C'_m - \frac{D_m C'_m}{\omega kT} \nabla \varepsilon_m - \frac{D_m C'_m}{kT} \nabla \left(\frac{\partial \varepsilon^{el}}{\partial C'_m} \right)_{u, ik}, \quad (20)$$

$\omega = 1/n$ — объем на узел решетки, $\varepsilon_m = -(1/3)\Omega_m \sigma_{el}$ — размерное взаимодействие с полем напряжений,

$$\left(\frac{\partial \varepsilon^{el}}{\partial C'_m} \right)_{u, ik} = \frac{\Omega_m}{\omega} \tilde{\lambda}_{iklm} u_{ik} u_{lm}$$

— так называемое модульное взаимодействие, связанное с изменением модулей упругости с концентрацией. Для изотропной среды

$$\frac{\Omega_m}{\omega} \tilde{\lambda}_{iklm} \cong \frac{dE}{dC'_m},$$

где E — модуль Юнга, а коэффициент пропорциональности определяется коэффициентом Пуассона, практически не зависящим от концентрации примесей.

Модульное взаимодействие, квадратичное по деформациям, как правило, значительно меньше размерного и его можно не учитывать, если существует размерное. Такая ситуация имеет место, если поле напряжений создается дислокациями. Для поля напряжений, создаваемого порами, порами с газом, выделениями новых фаз сферической формы в бесконечной изотропной среде, имеет место только сдвиговое поле напряжений и размерное взаимодействие отсутствует, а существует только модульное взаимодействие.

Во многих случаях модульное взаимодействие настолько мало, что его можно не учитывать.

2. Равновесные концентрации точечных дефектов (вакансий, междоузельных атомов, атомов примесей) у поверхности макродефектов (пор, пор с газом, выделений новой фазы, дислокаций)

Выпишем из (17), (18) химический потенциал в слабом растворе $C_j \rightarrow 0$, отбрасывая квадратичные члены для любой примеси, в том числе вакансий и междоузельных атомов:

для примеси замещения

$$\begin{aligned} \mu_m &= \varphi_0 + \frac{\partial \varphi_0}{\partial C_m} + \varepsilon_m + \left(\frac{\partial \varepsilon^{\text{el}}}{\partial C_m} \right)_{u_{ik}} \omega + \varepsilon^{\text{el}} \omega = \\ &= kT \ln C_m + \psi_m + \varepsilon_m + \left(\frac{\partial \varepsilon^{\text{el}}}{\partial C_m} \right)_{u_{ik}} \omega + \varepsilon^{\text{el}} \omega, \end{aligned} \quad (21)$$

для примеси внедрения

$$\mu_m = \frac{\partial \varphi_0}{\partial C_m} + \varepsilon_m + \left(\frac{\partial \varepsilon^{\text{el}}}{\partial C_m} \right)_{u_{ik}} \omega = kT \ln C_m + \psi_m + \varepsilon_m + \left(\frac{\partial \varepsilon^{\text{el}}}{\partial C_m} \right)_{u_{ik}} \omega. \quad (22)$$

Рассмотрим равновесные концентрации вакансий и междоузельных атомов у поверхности пустой поры в напряженном кристалле. Для этого нужно минимизировать полный термодинамический потенциал — твердый раствор с добавлением поверхностной энергии поры (R — размер поры, γ — энергия на единицу площади) — по отношению к периоду точечного дефекта через поверхность поры.

Минимизация полного термодинамического потенциала означает обращение в нуль изменения полного термодинамического потенциала при переносе некоторого количества примесей (в данном случае — вакансий) из твердого раствора в пору, и наоборот. Полное количество вакансий должно сохраняться

$$\int \delta n_V dV + \delta N_V = 0.$$

Здесь первый член — изменения вакансий в твердом растворе, второй член — изменение числа вакансий в поре. При этом без учета

упругих полей, создаваемых самой порой в силу их малости, и полей изображения, создаваемых у поверхности поры вакансии, получим

$$\delta(\Phi_T + 4\pi R^2\gamma) = \mu_V \int \delta n_V dV + \gamma \frac{\partial \cdot 4\pi R^2}{\partial V} \omega \delta N_V = 0. \quad (23)$$

Для сферической поры

$$\omega \frac{\partial \cdot 4\pi R^2}{\partial V} = \frac{2\omega}{R}.$$

Подставляя в (23) значение химического потенциала для вакансий из (18), при $\varepsilon_m = \varepsilon^{el} = 0$ имеем равновесную концентрацию вакансий у поверхности пустой поры

$$C_V = C_V^0 \exp \frac{2\gamma\omega}{kTR}, \quad (24)$$

$C_V^0 = \exp(-\psi_V/kT)$ — равновесная тепловая концентрация вакансий у плоской поверхности ($R \rightarrow \infty$).

Из (19) легко в тех же условиях равновесную концентрацию междоузельных атомов у поверхности поры. Для этого нужно учесть, что при выходе на поверхность поры междоузельный атом аннигилирует с вакансией и становится равноправным атомом, добавляя к твердому раствору один узел и соответственно уменьшая объем поры. Формально это можно обозначить как

$$\delta N_V = -\delta N_i, \quad \int \delta n_i \delta V + \delta N_i = \int \delta n_i dV - \delta N_V = 0.$$

В результате

$$\delta(\Phi_T + 4\pi R^2\gamma) = \mu_j \int \delta n_i dV + \gamma \frac{\partial 4\pi R^2}{\partial V} \omega - \frac{\delta N_V}{\delta N_i} \delta N_i = 0. \quad (25)$$

Отсюда получим равновесную концентрацию междоузельных атомов у пустой поры, используя (22) при $\varepsilon_m = \varepsilon^{el} = 0$

$$C_i = C_i^0 \exp \left(-\frac{2\gamma\omega}{kTR} \right), \quad (26)$$

$C_i^0 = \exp(-\psi_i/kT)$ — равновесная тепловая концентрация междоузельных атомов у плоской поверхности.

Отметим еще раз, что вариационную производную от термодинамического потенциала, т.е. химический потенциал, всегда можно вынести за знак интеграла, так как вариации δn_m примеси происходят в малой области, внутри которой химический потенциал не изменяется.

Найдем теперь равновесные концентрации вакансий и междоузельных атомов у поверхности поры, наполненной газом с давлением P_g . В этом случае нужно учесть, что в процессе возникновения или исчезновения вакансий либо междоузельных атомов (образование либо исчезновение узла в решетке твердого раствора) у поверхности поры изменяется объем твердого раствора. Это приводит к тому, что системой

совершается работа при увеличении объема (либо над системой совершается работа при уменьшении ее объема) приложенным к поверхности поры давлением. Соответственно термодинамический потенциал системы уменьшается при увеличении объема либо увеличивается при уменьшении объема. Следовательно, химический потенциал вакансий или междоузельных атомов при их возникновении в твердом растворе как функция концентрации (21) либо (22) равен соответствующей работе по изменению на один узел решетки твердого раствора

$$\mu_V = \frac{\delta\Phi}{\delta n_V} = \int \sigma_{nn} \delta u_n ds = \sigma_{nn} \omega = -P_g \omega, \quad (27)$$

$$\mu_i = \frac{\delta\Phi}{\delta n_i} = - \int \sigma_{nn} |\delta u_n| ds = P_g \omega, \quad \sigma_{nn} = -P_g, \quad (28)$$

где δu_n — проекция смещения поверхности в данной ее точке на нормаль к поверхности, направленной внутрь поры; $|\delta u_n|$ — модуль вектора смещения.

При образовании вакансии в твердом растворе при уменьшении объема поры смещение параллельно вектору нормали к поверхности поры. При образовании междоузельного атома вектор смещения антипараллелен вектору нормали. Естественно, что эти же результаты получаются, если убрать из твердого раствора (переводя в пору) вакансию либо междоузельный атом. Для того чтобы рассматривать и в этом случае вакансии и междоузельные атомы как обычные примеси, которые просто переходят, сохраняясь в числе, из твердого раствора в новую фазу — пору, — к термодинамическому потенциалу нужно добавить соответствующий член. Для междоузельных атомов с естественным условием, что переход их из одной фазы в другую (пору) приводит к уничтожению или рождению вакансии, $\delta N_i = -\delta N_V$, где δN_i , δN_V — изменение междоузельных атомов и соответственно вакансий в поре. Как легко видеть, для выполнения условий (27), (28) к термодинамическому потенциалу (9) или (11) нужно добавить в этом случае член $-P_g V_n$, где V_n — объем поры ($\delta V_n / \delta N_V = -\delta V_n / \delta N_i = \omega$).

В результате получим термодинамический потенциал для рассматриваемого случая с учетом поверхностной энергии, которая также изменяется при изменении узлов матрицы

$$\Phi = \Phi_T + 4\pi R^2 \gamma - P_g V_n. \quad (29)$$

Заметим, что в термодинамическом потенциале твердого раствора поля напряжений определяются не только внешними условиями, но и давлением газа в поре.

Минимизируя (29) по отношению к переходу вакансий или междоузельных атомов из твердого раствора в пору либо наоборот, получим

$$\delta\Phi_V = \mu_V \int \delta n_V dV + \left(\frac{2\gamma\omega}{R} - P_g \omega \right) \delta N_V = 0. \quad (30)$$

Так как

$$\int \delta n_V dV + \delta N_V = 0,$$

то

$$C_V = C_V^0 \exp \frac{1}{kT} \left[\frac{2\gamma\omega}{R} - P_g\omega - \varepsilon_V - \left(\frac{\partial \varepsilon^{el}}{\partial C_V} \right)_{u_{ik}} \omega - \varepsilon^{el}\omega \right],$$

$$\delta\Phi_i = \mu_i \int \delta n_i dV - \left(\frac{2\gamma\omega}{R} - P_g\omega \right) \delta N_i = 0,$$

$$\int \delta n_i dV + \delta N_i = 0,$$

$$C_i = C_i^0 \exp \frac{1}{kT} \left[-\frac{2\gamma\omega}{R} + P_g\omega - \varepsilon_i - \left(\frac{\partial \varepsilon^{el}}{\partial C_i} \right)_{u_{ik}} \omega \right]. \quad (31)$$

В этих формулах поле напряжений в ε и ε^{el} берется у поверхности поры.

Для нахождения равновесной концентрации примесей, образующих в поре газовую компоненту, нужно добавить к термодинамическому потенциалу (29) еще термодинамический потенциал новой подсистемы — газа в порах. Будем считать газ в поре идеальным (если это не так, то полученные результаты можно обобщить и на случай отклонения газа от идеальности). Тогда эта добавка будет иметь вид [1]

$$\Delta\Phi_g = \sum_s N_g^s \ln \frac{P_g^s W_0^s}{kT}, \quad (32)$$

где N_g^s — число газовых атомов или молекул сорта s в поре, P_g^s — парциальное давление газа сорта s ,

$$W_0^s = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_s kT} \right)^{3/2} Z_s^{-1},$$

m_s — масса атома или молекулы сорта s ,

$$Z_s = \sum_n \exp \left(-\frac{\varepsilon_n^s}{kT} \right) \simeq \exp \left(-\frac{\varepsilon_0^s}{kT} \right)$$

— статистическая сумма по внутренним уровням молекулы (для атомов $Z = 1$), $\varepsilon_0^s = -|\varepsilon_0^s|$ — основной уровень молекулы сорта s .

Найдем равновесную концентрацию примеси сорта s , образующей в поре одноатомный газ с парциальным давлением P_g^s . Для этого минимизируем термодинамический потенциал (29) с добавлением (32) по отношению к процессу переноса атома газа из твердого раствора в пору. Поскольку при этом размер поры не изменяется, получим с использованием (21) и (22)

$$\delta(\Phi_T + \Delta\Phi_g) = \mu_s \int \delta n_s dV + \ln \frac{P_g^s W_0^s}{kT} \delta N_s = 0, \quad (33)$$

$$\int \delta n_s dV + \delta N_s = 0,$$

$$C_g^s = \frac{P_g^s W_0^s}{kT} \delta^s,$$

$$\delta^s = \exp \left\{ -\frac{1}{iT} \left[\psi_s + \varepsilon_s + \left(\frac{\partial \varepsilon^{el}}{\partial C_s} \right)_{u_{ik}} + a \varepsilon^{el} \omega \right] \right\}, \quad (34)$$

$a = 1$, если s — атом замещения, и $a = 0$, если s — атом внедрения.

Найдем теперь соотношения для концентраций примесей, образующих многоатомную молекулу сорта s из атомов сортов i со стехиометрическими коэффициентами ν_i , минимизируя термодинамический потенциал по всем этим примесям по отношению к химической реакции образования молекулы сорта s на поверхности поры. Тогда с использованием (21), (22) получим

$$\delta(\Phi_T + \Delta\psi_g) = \sum_i \mu_i \int \delta n_i dV + \ln \frac{P_g^s W_0^s}{kT} \delta N_g^s = 0, \quad (35)$$

$$\int \delta n_i dV + \nu_i \delta N_g^s = 0,$$

так как для образования δN_g^s молекул нужно ν_i атомов сорта i . Отсюда

$$\prod_i C_i^{\nu_i} = \frac{P_g^s W_0^s}{kT} \delta^s, \quad (36)$$

$$\delta^s = \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left[\sum_i \nu_i \psi_i + \sum_i \nu_i \varepsilon_i + \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \varepsilon^{el}}{\partial C_i} \right)_{u_{ik}} \omega + a \varepsilon^{el} \omega \right] \right\},$$

где $a = \sum_i' \nu_i$ — сумма по всем стехиометрическим коэффициентам примесей замещения, входящих в молекулу сорта s . Если все примеси, составляющие молекулу, — примеси внедрения, то $a = 0$.

Если в состав молекулы сорта s входят атомы матрицы со стехиометрическим коэффициентом ν_0 , то в (35) нужно учесть слагаемое $(\mu_0 + \varepsilon^{el} \omega) \int \delta n dV$. В результате в (36) изменится только δ^s

$$\delta^s = \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left[\sum_i \nu_i \psi_i + \sum_i \nu_i \varepsilon_i + \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \varepsilon^{el}}{\partial C_i} \right)_{u_{ik}} \omega + (a + \nu_0) \varepsilon^{el} \omega + \nu_0 \mu_0 \right] \right\}. \quad (37)$$

Найдем равновесную концентрацию примеси, образующей в твердом растворе однородное выделение сорта s , с учетом изменения поверхностной энергии $4\pi R^2 \gamma^s$ и химического потенциала на атом выделения

$$\mu = \mu_s^0 + \varepsilon_s^{el} \omega, \quad \Phi^s = \mu N_s,$$

где N_s — число атомов, составляющих выделение; ε_s^{el} — плотность энергии напряжения в выделении; ω_s — объем на узел в выделении.

В результате минимизации по этой примеси термодинамического потенциала получим с учетом (21), (22)

$$\delta(\Phi_T + 4\pi R^2 \gamma^s + \Phi^s) = \mu_s \int \delta n_s dV + \frac{2\gamma\omega}{R} \delta N_s + (\mu_s^0 + \varepsilon_s^{el} \omega_s) \delta N_s = 0, \quad (38)$$

$$\int \delta n_s dV + \delta N_s = 0,$$

$$C_s = C_j^0 \exp \frac{1}{kT} \left[\frac{2\gamma\omega_s}{R} - \varepsilon_s - \left(\frac{\partial \varepsilon^{\text{el}}}{\partial C_s} \right)_{u_{ik}} \omega - \alpha \varepsilon^{\text{el}} \omega + \varepsilon_s^{\text{el}} \omega_s \right], \quad (39)$$

где

$$C_s^0 = \exp \left\{ - \frac{[\psi_s - \mu_s^0]}{kT} \right\}$$

— равновесная концентрация в ненапряженном кристалле у плоской границы выделения сорта s , $a = 0$ для примеси внедрения, $a = 1$ для примеси замещения.

Получим теперь соотношение между концентрациями в твердом растворе у поверхности стехиометрического соединения, образованного атомами сорта i со стехиометрическими коэффициентами ν_i , минимизируя термодинамический потенциал по всем этим примесям по отношению к химическому равновесию на поверхности выделения

$$\delta (\Phi_T + 4\pi R^2 \gamma^s + \Phi_s) = \sum_i \mu_i \int \delta n_i dV + \frac{2\gamma\omega_s}{R} \delta N_s + (\mu_0 + \varepsilon_s^{\text{el}} \omega_s) \delta N_s = 0, \quad (40)$$

$$\int \delta n_i dV + \nu_i \delta N_s = 0.$$

Отсюда

$$\prod_i C_i^{\nu_i} = K_\infty \exp \left[\frac{1}{kT} \left(\frac{2\gamma\omega_s}{R} - \sum_i \nu_i \varepsilon_i - \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \varepsilon^{\text{el}}}{\partial C_i} \right)_{u_{ik}} \omega - a \varepsilon^{\text{el}} \omega + \varepsilon_s^{\text{el}} \omega_s \right) \right],$$

$$K_\infty \simeq \exp \left[- \frac{1}{kT} \left(\sum_i \nu_i \psi_i - \mu_s^0 \right) \right], \quad (41)$$

$a = \sum_i \nu_i'$ — сумма по всем стехиометрическим коэффициентам примесей замещения, входящих в молекулу s ; ω_s — объем на молекулу в выделении.

Отметим, что если выделение не стехиометрического состава, то, как показано в [6], оно также образуется с определенными стехиометрическими коэффициентами. Отличие заключается в том, что их значения зависят от внешних условий. С учетом этого полученные результаты применимы и к этому случаю. Нахождение равновесных концентраций у линии краевой дислокации для вакансий или междоузельных атомов — задача у поверхности поры.

Имеются два типа призматических дислокационных петель. В одном случае такая петля ограничивает участок встроенной в кристалл лишней атомной плоскости, в другом случае — отсутствующей. Этим петлям можно приписать объем: в первом случае положительный, во втором случае — отрицательный. Величина этого объема равна произведению площади петли на модуль вектора Бюргерса [6]. Линии

этих дислокаций (так же как и краевые участки любой дислокации) обладают свойством источника или стока для вакансий и междоузельных атомов, которые, осев на этой линии, занимают место правильно расположенного атома. Таким образом, при добавлении вакансии объем вакансионной петли увеличивается, а при добавлении междоузельного атома — уменьшается. Для междоузельной петли соответствующие знаки будут обратными

$$\frac{\delta(\pi R^2 b)^v}{\delta N_V} = -\frac{\delta(\pi R^2 b)^v}{\delta N_i} = \frac{\delta(\pi R^2 b)^i}{\delta N_i} = -\frac{\delta(\pi R^2 b)^i}{\delta N_V} = \omega, \quad (42)$$

v — значок вакансионной, i — междоузельной петли.

Получим равновесные концентрации вакансий и междоузельных атомов у дислокационных петель в твердом растворе, в котором нет напряжений, кроме создаваемых самими дислокациями. Эти напряжения и дают ту избыточную энергию в термодинамический потенциал твердого раствора, в котором находится дислокационная петля. Для изотропного твердого тела эти напряжения и соответствующая энергия вычислены для круговой петли [7]. Эта энергия одинакова для петель любого типа

$$\begin{aligned} \varepsilon(R) &= 2\pi R\beta, \\ \beta &= \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \left(\ln \frac{R}{r_0} + \alpha \right), \end{aligned} \quad (43)$$

где G — модуль Юнга; ν — коэффициент Пуассона; r_0 — размер ядра дислокации ($r_0 \sim a$); α — постоянная, которая учитывает линейную энергию ядра дислокации, обусловленную тем, что атомы там находятся в особых условиях.

Таким образом, минимизация системы твердый раствор — дислокационная петля по отношению к исчезновению или возникновению вакансий или междоузельных атомов на ядре дислокации дает

$$\delta(\Phi_T + \varepsilon(R)) = \mu \int \delta n dV + \frac{d\varepsilon}{dN} \delta N = 0. \quad (44)$$

Здесь μ и δn относятся к вакансиям или междоузельным атомам, которые поглощаются или испускаются ядром дислокации.

Учитывая (42), получим для петель различного типа

$$\frac{\delta\varepsilon^v}{\delta N_V} = \frac{d\varepsilon}{dR} \frac{dR}{d(\pi R^2 b)} \frac{\delta(\pi R^2 b)^v}{\delta N_V} = \frac{\beta}{R} \frac{\omega}{b} = \frac{f}{b} \omega, \quad (45)$$

где $f = \beta/R$ — сила на единицу длины дислокации, и соответственно

$$\frac{\partial\varepsilon^v}{\partial N_V} = -\frac{\partial\varepsilon^v}{\partial N_i} = \frac{\partial\varepsilon^i}{\partial N_i} = -\frac{\partial\varepsilon^i}{\partial N_V} = \frac{f}{b} \omega. \quad (46)$$

Используя (46), из (44) получим

$$\mu_v = \pm \frac{f}{b} \omega, \quad \mu_i = \mp \frac{f}{b} \omega, \quad (47)$$

где верхний знак относится к вакансионным петлям, нижний — к междуузельным по отношению к равновесию вакансий и междуузельных атомов с ними. Таким образом, первая формула определяет равновесную концентрацию вакансий у вакансионной или междуузельной петли, а вторая формула — междуузельных атомов и вакансионной или междуузельной петли.

Подставляя в (24) выражение (21) или (22), получим равновесные концентрации вакансий у вакансионной и междуузельной петли и соответственно междуузлий

$$C_v = C_v^0 \exp \left[\frac{\Omega}{R} - \varepsilon_v - \left(\frac{\partial \varepsilon^{el}}{\partial C_v} \right)_{u_{ik}} \omega - \varepsilon^{el} \omega \right] \frac{1}{kT}, \quad (48)$$

$$C_v = C_v^0 \exp \left[-\frac{\Omega}{R} - \varepsilon_v - \left(\frac{\partial \varepsilon^{el}}{\partial C_v} \right)_{u_{ik}} \omega - \varepsilon^{el} \omega \right] \frac{1}{kT}, \quad (49)$$

$$C_i = C_i^0 \exp \left[-\frac{\Omega}{R} - \varepsilon_i - \left(\frac{\partial \varepsilon^{el}}{\partial C_i} \right)_{u_{ik}} \omega \right] \frac{1}{kT}, \quad (50)$$

$$C_i = C_i^0 \exp \left[\frac{\Omega}{R} - \varepsilon_i - \left(\frac{\partial \varepsilon^{el}}{\partial C_i} \right)_{u_{ik}} \omega \right] \frac{1}{kT}, \quad (51)$$

$$C_v^0 = \exp \left[-\frac{\psi_v}{kT} \right], \quad C_i^0 = \exp \left[-\frac{\psi_i}{kT} \right],$$

$$\Omega = b \frac{G\omega}{kT} \frac{1}{4\pi(1-\nu)} \left(\ln \frac{R}{r_0} + \alpha \right),$$

ε_v , ε_i — размерное взаимодействие с полем напряжений дислокации вакансии и междуузельного атома, ε^{el} — плотность упругого поля дислокации. Они должны быть взяты вблизи ядра дислокации. Для прямолинейной дислокации получим равновесные концентрации, полагая в этих формулах $R \rightarrow \infty$.

Рассмотрим теперь равновесные условия для вакансий и междуузельных атомов у дислокационной петли в напряженном кристалле. В этом случае нужно учитывать в термодинамическом потенциале системы кристалл-дислокационная петля еще и энергию взаимодействия дислокационной петли с полем напряжений, которое имеется в кристалле помимо ее собственного. Внешнее поле напряжений σ'_{ik} приводит к добавочной силе на единицу длины, направленной по радиусу для круговой петли или, что то же самое, к добавочной энергии, связанной с изменением площади петли s . В этом поле при добавлении одной частицы [8]

$$\delta u_{int} = -b_i \sigma'_{ik} \delta s R = -\frac{b_i \sigma'_{ik} b_k}{|b|} \delta s \frac{\mathbf{bn}}{|b|}. \quad (52)$$

Для призматических петель направления единичного вектора площади петли \mathbf{n} и ее вектора Бюргерса \mathbf{b} находятся в соответствии

$b\mathbf{n} < 0$ для вакансионной петли и $b\mathbf{n} > 0$ для междоузельной. При этом пользуются правилом обхода линии дислокации по правилу правого винта (ввинчиваясь по часовой стрелке в направлении касательной к линии дислокации в данной ее точке). Так как вектор \mathbf{b} — вектор аксиальный и его знак зависит от направления обхода линии дислокации, то важно следить за выполнением во всех вычислениях одинакового выбора соотношения между векторами \mathbf{b} и \mathbf{n} . Если для призматических петель выбрать вектор перпендикулярным к плоскости петли с направлением от нее, то для вакансионной петли в процессе релаксации происходит смещение материала против вектора \mathbf{n} на вектор \mathbf{b} , $\mathbf{n}\mathbf{b} < 0$. Для междоузельной петли релаксация происходит смещением материала по направлению \mathbf{n} на вектор \mathbf{b} , $\mathbf{n}\mathbf{b} > 0$. Следовательно, такой выбор соотношений между \mathbf{n} и \mathbf{b} можно в некотором смысле обосновать физически.

При добавлении к вакансионной петле вакансии увеличивается площадь $\delta s > 0$ и, следовательно, $\delta u_{\text{int}} > 0$ в случае растяжения σ_{ik}^i и $\delta u_{\text{int}} < 0$ в случае сжатия. Этот же результат получается, если заметить вакансионную петлю междоузельной (тогда при добавлении вакансии $\delta s < 0$) и учесть, что $\mathbf{n}\mathbf{b} > 0$. Физически эти результаты ясны — добавление вакансий в растянутую область дислокаций любого типа может только увеличить количество атомов, находящихся в сильно растянутом состоянии, если кристалл растянут. Если кристалл сжат, то добавление вакансий в сжатую область дислокаций уменьшает число атомов, находящихся в сильно сжатом состоянии. При добавлении междоузельных атомов в случаях, разобранных выше, соответственно изменяются знак у δs , согласно (42), и знак у δu_{int} согласно (52). При отбирании вакансий или междоузельных атомов нужно также изменить знак у δu_{int} в рассматриваемых условиях очевидным образом. В результате, используя (42), из (52) получим

$$\frac{\delta u_{\text{int}}^v}{\delta N_V} = \frac{\delta u_{\text{int}}^i}{\delta N_V} = -\frac{\delta u_{\text{int}}^v}{\delta N_i} - \frac{\delta u_{\text{int}}^i}{\delta N_i} = \frac{f^i}{b} \omega = \frac{b_i \sigma_{ik}^i b_k}{|b|} \omega, \quad (53)$$

где δu_{int}^v , δu_{int}^i — энергии взаимодействия вакансионных и междоузельных петель с внешним полем напряжений.

Как показано Виртманом (1966 г.) [2], при нахождении изменения полной энергии твердого раствора и дислокационной петли нужно еще учитывать изменение энергии кристалла, связанное с его дилатацией вблизи оси дислокации на величину, равную изменению объема этой дислокации. Это связано с тем, что сплошность кристалла в этих процессах не должна нарушаться. Учет этой дополнительной энергии [2] сведется к замене $\sigma_{ik}^i \rightarrow \sigma_{ik}^i = \sigma_{ik}^i - (1/3)\sigma_{ll}\delta_{ik}$ девиатором поля напряжений в силе f^i на единицу длины дислокации или, что то же самое, в энергии взаимодействия. Как видно из (53), f^i — сила натяжения на единицу длины дислокации, вызванная внешним полем напряжений. Ее также можно получить, проектируя силу, действующую на дислокацию в поле напряжений, на нормаль к плоскости скольжения.

Таким образом, в (44) нужно под ε понимать сумму собственной энергии $\varepsilon(R)$ (53) и энергии взаимодействия ε^i либо ε^v . В результате

(47) будет иметь вид

$$\mu_V = \pm \frac{f}{b} \omega + \frac{f^l}{b} \omega, \quad (54)$$

$$\mu_i = \mp \frac{f}{b} \omega - \frac{f^l}{b} \omega. \quad (55)$$

Отсюда равновесные концентрации у вакансионной или междоузельной дислокационных петель вакансий C_V и междоузлий C_i имеют вид

$$C_V = C_V^0 \exp \frac{1}{kT} \left[\frac{\Omega}{R} + \frac{b_i \sigma'_{ik} b_k}{b^2} \omega - \varepsilon_v - \left(\frac{\partial \varepsilon^{el}}{\partial C_V} \right)_{u_{ik}} \omega - \varepsilon^{el} \omega \right], \quad (56)$$

$$C_V = C_V^0 \exp \frac{1}{kT} \left[-\frac{\Omega}{R} + \frac{b_i \sigma'_{ik} b_k}{b^2} \omega - \varepsilon_v - \left(\frac{\partial \varepsilon^{el}}{\partial C_V} \right)_{u_{ik}} \omega - \varepsilon^{el} \omega \right], \quad (57)$$

$$C_i = C_i^0 \exp \frac{1}{kT} \left[-\frac{\Omega}{R} - \frac{b_i \sigma'_{ik} b_k}{b^2} \omega - \varepsilon_i - \left(\frac{\partial \varepsilon^{el}}{\partial C_i} \right)_{u_{ik}} \omega \right], \quad (58)$$

$$C_i = C_i^0 \exp \frac{1}{kT} \left[\frac{\Omega}{R} - \frac{b_i \sigma'_{ik} b_k}{b^2} \omega - \varepsilon_i - \left(\frac{\partial \varepsilon^{el}}{\partial C_i} \right)_{u_{ik}} \omega \right]. \quad (59)$$

Отметим, что все эти формулы годятся и для петель произвольной формы. Выписанные концентрации являются равновесными у участков петель с радиусом кривизны R .

3. Диффузионные процессы, когда матрицей для твердого раствора примесей является химическое соединение

В этом случае, как известно, примеси могут двигаться с различными коэффициентами диффузии по нескольким подрешеткам сразу с возможностью перескакивать из одной в другую. Если на границе с каким-либо макродефектом устанавливается локальное термодинамическое равновесие по отношению к некоторой химической реакции с участием примеси сорта m , растворенной в нескольких подрешетках, то это означает равенство их химических потенциалов в этих подрешетках

$$a_m^l + kT \ln \tilde{C}_m^l = a_m^{l'} + kT \ln \tilde{C}_m^{l'} = \dots, \quad (60)$$

где C_m^l — концентрация примеси сорта m в подрешетке типа l ,

$$a_m^l = \psi_m^l + \varepsilon_m^l + \frac{\partial \varepsilon^{el}}{\partial C_m^l} + \varepsilon^{el} \omega$$

для примеси замещения,

$$a_m^l = \psi_m^l + \varepsilon_m^l + \frac{\partial \varepsilon^{el}}{\partial C_m^l} \omega \quad (61)$$

для примеси внедрения, a_m^l — изменение энергии тела при добавлении примеси сорта m в подрешетку типа l , ω — объем на узел решетки. Отсюда следуют соотношения у границы макродефекта

$$\tilde{C}_m^l \exp \frac{a_m^l}{kT} = \tilde{C}_m^{l'} \exp \frac{a_m^{l'}}{kT}. \quad (62)$$

Уравнение для концентрации C_m^l с учетом перескоков из одной подрешетки в другую, в которых примесь сорта m может растворяться, принимает вид

$$\frac{\partial C_m^l}{\partial t} = \operatorname{div} \mathbf{j}_m^l - \sum_{j \neq l} (W_{lj}^m C_m^l - W_{jl}^m C_m^j), \quad (63)$$

где \mathbf{j}_m^l — поток в подрешетке типа l примеси сорта m

$$\mathbf{j}_m^l = -D_m^l \nabla C_m^l - \frac{D_m^l C_m^l}{kT} \nabla \varepsilon_m^l - \frac{D_m^l C_m^l}{kT} \nabla \left(\frac{\partial \varepsilon^{el}}{\partial C_m^l} \right) \omega, \quad (64)$$

W_{lj}^m — вероятность переноса примеси сорта m в единицу времени из подрешетки типа l в подрешетку типа j . Из условия равновесия имеем соотношение

$$W_{ij}^m \tilde{C}_m^l = W_{ji}^m \tilde{C}_m^j = W_0^m,$$

где \tilde{C}_m^l — равновесные концентрации. Используя это соотношение, перепишем

$$\frac{\partial C_m^l}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{j}_m^l - W_0^m \sum_j \left(\frac{C_m^l}{\tilde{C}_m^l} - \frac{C_m^j}{\tilde{C}_m^j} \right). \quad (65)$$

Если $W_0^m \gg L^2/D_m$ (L — характерный размер изменения концентрации примеси сорта m), что обычно выполняется для развитого диффузионного процесса, то

$$\frac{C_m^l}{\tilde{C}_m^l} - \frac{C_m^j}{\tilde{C}_m^j} \sim \frac{\operatorname{div} \mathbf{j}_m^l}{W_0^m} \rightarrow 0. \quad (66)$$

Таким образом, для текущих значений концентрации устанавливаются соотношения с большой точностью, такие же, как и для равновесных концентраций

$$\frac{C_m^l}{C_m^j} = \frac{\tilde{C}_m^l}{\tilde{C}_m^j} = \frac{\exp(-a_m^l/kT)}{\exp(-a_m^j/kT)}. \quad (67)$$

Используя это соотношение, можно выразить полный диффузионный поток через полную концентрацию примеси сорта m в произвольной точке пространства

$$C_m = \sum_{l'} C_m^{l'} = C_m^l \frac{\exp a_m^l/kT}{B_m^{-1}},$$

$$C_m^l = C_m \frac{\exp(-a_m^l/kT)}{\sum_{l'} \exp(-a_m^{l'}/kT)}, \quad B_m = \sum_{l'} \exp(-a_m^{l'}/kT). \quad (68)$$

Для получения уравнения для данного диффузионного потока просуммируем (65) по всем потокам в подрешетках. В результате с учетом (67) имеем

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = -\operatorname{div} \sum_l \mathbf{j}_m^l = -\operatorname{div} \mathbf{j}_m,$$

где с учетом градиентов a_m^l получим для $\mathbf{j}_m = \sum_l \mathbf{j}_m^l$

$$\mathbf{j}_m = -D_m \nabla C_m + a D_m C_m \nabla \varepsilon^{\text{el}} \omega + D_m C_m \frac{1}{B_m} \nabla B_m,$$

$$D_m = \sum_l D_m^l \frac{\exp(-a_m^l/kT)}{B_m},$$

$a = 1$ для раствора замещения и $a = 0$ для раствора внедрения.

Выражение для потока можно переписать, подставляя значение B и учитывая, что членами следующего порядка по ε пренебрегаем

$$\mathbf{j}_m = -D_m \nabla C_m - \frac{D_m C_m}{kT} \nabla \bar{\varepsilon}_m - \frac{D_m C_m}{kT} \nabla \left(\frac{\partial \varepsilon^{\text{el}}}{\partial C_m} \right) \omega,$$

где

$$\bar{\varepsilon}_m = \sum_l \varepsilon_m^l \frac{\exp(-a_m^l/kT)}{B_m},$$

$$\frac{\partial \varepsilon^{\text{el}}}{\partial C_m} = \sum_l \frac{\partial \varepsilon^{\text{el}}}{\partial C_m^l} \frac{\exp(-a_m^l/kT)}{B_m}.$$

Для размерного взаимодействия

$$\bar{\varepsilon}_m = -\frac{1}{3} \bar{\Omega}_m \sigma_{\text{el}},$$

где релаксационный объем есть

$$\bar{\Omega}_m = \sum_l \Omega_m^l \frac{\exp(-a_m^l/kT)}{B}$$

(взвешенный средний релаксационный объем по всем подрешеткам, где может растворяться и передвигаться примесь сорта m). Для модульного взаимодействия

$$\frac{\partial \varepsilon^{\text{el}}}{\partial C_m^l} = \left. \frac{\partial \varepsilon^{\text{el}}}{\partial C_m^l} \right|_{C_m^l \rightarrow 0}.$$

Поскольку все концентрации малы, то также получаем взвешенное изменение энергий по всем подрешеткам, где находится примесь сорта

m. Если примесь может растворяться и передвигаться только по одной подрешетке, то это частный случай (63), когда $W_{ij}^m = 0$. Таким образом, в случае быстрого прихода в каждом типе подрешетки к локальному равновесию уравнение для полной концентрации примеси сорта *m* такое же, как и в простой решетке. Отличие заключается в том, что параметры D_m , ε_m , $\partial\varepsilon^{el}/\partial C_m$ есть средние по всем подрешеткам, где может находиться примесь. Если времена релаксации прихода к локальному равновесию очень велики по сравнению с характерными временами рассматриваемых процессов, то полный поток примеси будет также суммой потоков по подрешеткам, но их нужно определять раздельно. Это означает, что, хотя на границе у макродефектов концентрации примеси в случае локального термодинамического равновесия подчиняются вышеприведенным равновесным соотношениям по подрешеткам, концентрации в любой точке по подрешеткам определяются только начальными условиями.

Выпишем локальные равновесные концентрации вакансий, междоузельных атомов и примесей у поверхности макродефектов в сложных кристаллических решетках химических соединений. Для поры с газом вариация полного термодинамического потенциала имеет вид

$$\delta (\Phi_T + 4\pi R^2\gamma - P_g V_n) = \delta \left[\sum_m \mu_m \sum_{l_m} \int \delta n_{l_m} dV + \left(\frac{2\gamma\omega}{R} - P_g w \right) \delta N \right] = 0, \quad (69)$$

w — объем элементарной ячейки соединения, который учитывает, что объем матрицы стехиометрического соединения может изменяться только на целое число элементарных ячеек δN ; l_m — количество подрешеток, внутри которых химические потенциалы вакансий равны между собой (60) $\mu_{l_{m_1}} = \mu_{l_{m_2}} = \dots = \mu_m$. Для вакансий как примесей замещения можно брать первое значение $a_m^{l_m}$ из (61).

Требования стехиометричности требуют выполнения условия

$$\frac{N_{m_1} + n_{m_1}}{\tilde{\nu}_1} = \frac{N_{m_2} + n_{m_2}}{\tilde{\nu}_2} = \dots = N, \quad (70)$$

где N_{m_1} — число атомов, а n_{m_1} — число вакансий в эквивалентных подрешетках, ν_i — соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Отсюда следуют соотношения

$$\sum_{l_m} \int \delta n_{l_m} dV + \nu_m \delta N = 0, \quad \sum_{l_m} \delta n_{l_m} = \delta n_m. \quad (71)$$

Выбирая в каждой из эквивалентных подрешеток любое μ_m , например l_{m_1} , получим из (69)

$$\prod_m (C_m^{l_{m_1}})^{\nu_m} = K_\infty \exp \left[\frac{1}{kT} \left(\frac{2\gamma\omega}{R} - P_g w \right) - \frac{1}{kT} \left(\sum_m \nu_m \varepsilon^{l_{m_1}} - \sum_m \nu_m \frac{\partial \varepsilon^{el}}{\partial C_m^{l_{m_1}}} w + \sum_m \nu_m \varepsilon^{el} \omega \right) \right], \quad (72)$$

$$K_{\infty} = \exp \left(-\frac{1}{kT} \sum_m \nu_m \psi_{l_m} \right), \quad \varepsilon^{l_{m_1}} = -\frac{1}{3} \Omega_{m_1}^{l_{m_1}} \sigma_{el},$$

$$\frac{\partial \varepsilon^{el}}{\partial C_m^{l_{m_1}}} = \frac{\tilde{\Omega}_m^{l_{m_1}}}{\omega} \tilde{\lambda}_{iklp} u_{ik} u_{lp},$$

$\varepsilon^{el} = \lambda_{iklp} U_{ik} u_{lp}$ — плотность упругой энергии, $\Omega_{m_1}^{l_{m_1}}$ — релаксационный объем в подрешетке l_{m_1} , $\psi_{l_{m_1}}$ — энергия изменения системы при внесении примеси в подрешетку l_{m_1} , $\tilde{\Omega}_m^{l_{m_1}}/\omega$ — соответствующая постоянная при внесении в подрешетку l_{m_1} .

Используя соотношения (68), из (72) получим окончательно

$$\prod_m (C_m)^{l_m} = \prod_m (B_m)^{\nu_m} \exp \frac{1}{kT} \left[\frac{2\gamma\omega}{R} - P_g w \right], \quad (73)$$

C_m — суммарная концентрация в эквивалентных подрешетках, в B_m нужно для $a_m^{l_m}$ взять значения из (61) для примесей замещения. Из (73) получаются все предельные случаи: когда имеется решетка одного типа либо когда имеется любое число одинаковых. Для равновесной концентрации примесей, образующих в поре газ сложного состава, легко получить выражение, похожее на (36), но с заменой

$$\delta^s \rightarrow \prod_{\nu_m} (B_m)^{\nu_m} \prod_{\nu_n} (B_n)^{\nu_n},$$

где B_m соответствуют примесям замещения, а B_n — примесям внедрения.

Для соединений сложного состава также вместо (41) получим

$$\prod_m (C_m)^{\nu_m} = \prod_{\nu_p} (B_p)^{\nu_p} \prod_{\nu_n} (B_n)^{\nu_n} \exp \left[-\frac{1}{kT} \left(\sum_i \nu_i \psi_i - \mu_s \right) \right] \exp \left(-\frac{1}{kT} \frac{2\gamma\omega}{R} \right), \quad (74)$$

где B_p соответствуют примесям замещения, а B_n — примесям внедрения, ν_i — полный набор стехиометрических коэффициентов.

В этих формулах существенно различаются примеси замещения и внедрения. Примеси замещения в соединениях могут выпадать, если во всех газах, наполняющих поры, или во всех сложных стехиометрических выделениях в матрице они равны целому числу элементарных ячеек соединения. Если соединение нестехиометрическое, то такое точное соотношение может и не выполняться. В этом случае [6] получаются также стехиометрические вещества, но стехиометрические коэффициенты уже определяются внешними условиями.

Для дислокаций вакансионного типа в таких стехиометрических соединениях получим соотношение типа (73) с заменой

$$\frac{2\gamma\omega}{R} - P_g w \rightarrow \pm \frac{\Omega}{R} + \frac{b_i \delta_{ik}^l b_k}{b^2}, \quad (75)$$

знак + для вакансий, знак - для междоузельных атомов.

Для дислокаций междоузельного типа

$$\frac{2\gamma\omega}{R} - P_g w \rightarrow \mp \frac{\Omega}{R} - \frac{b_i \delta_{ik}^l b_k}{b^2}, \quad (76)$$

знак $-$ берется для вакансий, знак $+$ для междоузлий, но B_m нужно брать, как для примесей внедрения.

Таким образом рассмотрены локальные условия равновесия на поверхностях различных макродефектов (которые в основном и определяют свойства твердых тел) во внешних условиях, встречающихся в экспериментах по диффузионным процессам в твердых телах. Получены и проклассифицированы равновесные граничные условия для точечных дефектов (вакансий, междоузельных атомов, примесей) для различных внешних условий (газ, напряженное состояние, химические реакции на поверхностях макродефектов) у разных макродефектов (пор, пор с газом, дислокаций, выделений как одноатомных, так и сложного состава).

Следовательно, при обработке и описании любого эксперимента по диффузионным процессам в твердых телах с макродефектами, кроме уравнения, описывающего этот процесс, необходимо выбирать и правильные граничные условия, соответствующие внешним условиям, в которых проводится эксперимент. Полученные химические потенциалы компонентов в различных внешних условиях позволяют получить и адекватные этим условиям уравнения, описывающие диффузионные процессы в твердых телах с макродефектами.

Список литературы

- [1] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
- [2] Косевич А.М. Физическая механика реальных кристаллов. Киев: Наукова думка, 1981.
- [3] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1965.
- [4] Slezov V.V. Bereznjak P.A. Physics of Radiation Effects in Crystals Elsevier Science Publishers. 1986. P. 575-620.
- [5] Лифшиц И.М., Слезов В.В. // ФТТ. 1959. Т. 1. № 9. С. 1401-1410.
- [6] Слезов В.В. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 9. С. 2556-2557.
- [7] Косевич А.М., Саралидзе З.К., Слезов В.В. // ФТТ. 1964. Т. 6. № 11. С. 3383-3393.
- [8] Косевич А.М., Саралидзе З.К., Слезов В.В. // ЖЭТФ. 1966. Т. 50. № 4. С. 958-1001.

Харьковский физико-технический
институт АН Украины

Поступило в Редакцию
8 февраля 1993 г.
В окончательной редакции
15 марта 1993 г.