КИНЕТИКА ЗАРОЖДЕНИЯ ВАКАНСИОННО-ГАЗОВЫХ ПОР

А. Л. Гайков

Исследуется кинетика зарождения вакансионно-газовых пор в твердом теле, в котором созданы пересыщения по вакансиям и газовым атомам. На основе известного выражения для работы образования поры с помощью метода Куни—Мелихова выводится квазистационарная скорость зарождения пор. Показано, что наличие газа резко увеличивает скорость зарождения по сравнению с чисто вакансионным случаем. Исследуется зависимость скорости порообразования от температуры, концентраций и подвижностей вакансий и газовых атомов.

Одним из видов дефектов кристаллической решетки твердого тела являются кластеры дефектов — вакансионные и газовые поры. Эти кластеры образуются в нем вследствие создания в матрице пересыщений по вакансиям и (или) газовым атомам при облучении [1] или при ударном нагружении [2]. Образование пор является ничем иным, как фазовым переходом первого рода. Последние изучались довольно интенсивно как в жидкостях [3-6], так и в твердых телах [7-14]. Задача образования чисто вакансионных пор в закрытой системе (без притока вакансий) почти полностью была исследована в работе [7]. Более поздние попытки [13] не внесли существенных изменений в этот вопрос.

Бинарная конденсация впервые рассматривается в [15] как общий случай зарождения в двухкомпонентной смеси газов. Роль межузельных атомов в теории гомогенного зарождения пор описывалась в [13]. Попытка учета влияния газа по методу [13] была предпринята в [10, 14], однако газовые атомы в этих работах предполагались неподвижными и поры росли при постоянном количестве газа в них. В дальнейшем стали появляться работы, которые пытались учесть неидеальность газа в порах: [8] (ван-дер-ваальсовское уравнение состояния), [9] (уравнение состояния «твердых фаз»). Все эти работы основаны на работах [11, 12, 15], в которых скорость зародышеобразования вычислялась в предположении идеальности газа. Очевидно, скорость зародышеобразования должна в отсутствие одной из конденсирующихся компонент переходить в аналогичную величину, получающуюся в хорошо развитой однокомпонентной теории [5]. К сожалению, этого нет в предыдущих работах [8, 9, 15, 16], где в отсутствие газа скорость порообразования стремится к нулю. По всей вероятности, это связано с тем, что нельзя рассматривать поток вдоль какого-то направления в пространстве размеров как вектор (что сделано в основополагающей работе [15], а следовательно, и во всех, основанных на ней) с компонентами вдоль осей. Как показано в [17], даже при простой линейной замене координат потоки преобразуются с помощью довольно нетривиального интегрального преобразования. В данной работе вычисляется скорость зарождения двухкомпонентных зародышей на основе регулярного метода Куни—Мелихова [17].

1. Кинетика образования вакансионно-газовых пор на начальном этапе

Фазовый переход первого рода, примером которого является образование пор, проходит определенным образом. Процессы в нем можно разделить по временам течения [5]. Выделим следующие области в пространстве размеров пор [5]: область от нулевого размера вдали от критической точки назовем докритической, область вблизи критической точки — прикритической, область вдали от нее в сторону увеличения размера — закритической. Из-за наличия иерархии временны́х масштабов [5, 18] процесс зародышеобразования можно рассматривать в каждой области отдельно. Для определения границы прикритической области необходимо знать работу образования зародыша размером $(x,\ n)$. Воспользуемся стандартной формулой [11, 19], считая газ в поре идеальным и отбрасывая (это можно сделать, как показано в [11]) члены, описывающие изменение упругой энергии твердого тела при создании в нем поры соответствующего размера

$$\Delta F(x,\ n) = -x\varphi_x - n\varphi_n - xkT\left[\ln C_x - \ln\left(\frac{x}{n}\frac{m_x T R_{\text{Б}}}{\Omega}\right)\right] -$$

$$-nkT\left(\ln C_n + \frac{x}{n}\right) + 4\pi\,({}^3/_4\,\pi)^{2/3}\,\sigma\Omega^{2/3}n^{2/3}. \qquad (1)$$

Здесь φ_α имеет физический смысл энергии растворения дефекта сорта α в матрице; m_x — масса атома газа, отнесенная к его молярной массе; Ω — объем, приходящийся на одну вакансию; $R_{\text{Б}}$ — универсальная газовая постоянная; σ — коэффициент поверхностного натяжения поры; T — температура среды; C_α — концентрация дефекта сорта α; k — постоянная Больцмана; x — число атомов газа в поре; n — число вакансий в ней. Граница прикритической области определится из уравнения [5] (условие уменьшения потенциального барьера в e раз)

$$\left.\frac{\partial^2\Delta F}{kT\partial n^2}\right|_{n_c,\,x_c}\Delta n^2 + 2\left.\frac{\partial^2\Delta F}{kT\partial x\partial n}\right|_{n_c,\,x_c}\Delta x\Delta n + \left.\frac{\partial^2\Delta F}{kT\partial x^2}\right|_{n_c,\,x_c}\Delta x^2 \approx 1, \qquad (2)$$

$$\Delta n = n - n_c,\ \Delta x = x - x_c.$$

Для описания зародышеобразования введем функцию распределения пор по размерам $f\,(x,\ n,\ t)$. Величина $f\,(x,\ n,\ t)\,dxdn$ определяет количество пор, состоящих из n вакансий и x атомов газа в единице объема материала в момент времени t. Следует оговориться, что такая функция распределения описывает лишь сферические зародыши в изотермических условиях; это упрощение принято в дальнейшем. Изменение во времени функции распределения пор по размерам описывается уравнением Фоккера—Планка

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial\mathcal{J}_n}{\partial n} - \frac{\partial\mathcal{J}_x}{\partial x}, \qquad (3)$$

где

$$\mathcal{J}_\alpha = v_\alpha f - D_\alpha\frac{\partial f}{\partial x_\alpha}, \qquad \alpha = x,\ n. \qquad (4)$$

В этом уравнении коэффициенты являются соответственно «гидродинамическими» скоростями роста v_α и коэффициентами диффузии в пространстве размеров D_α; возьмем их в виде [8]

$$v_\alpha(x,\ n) = -(4\pi)^{2/3}(3\Omega)^{1/3}D_\alpha C_\alpha R\,\frac{\partial\Delta F}{kT\partial x_\alpha}, \qquad (5а)$$

$$D_\alpha(x,\ n) = (4\pi)^{2/3}(3\Omega)^{2/3}D_\alpha C_\alpha R. \qquad (5б)$$

Здесь D_α — коэффициент диффузии частицы сорта α; R — радиус поры. Полезно отметить, что подобный вид кинетические коэффициенты имеют лишь в отсутствие вокруг поры диффузионных облаков дефектов [9], в противном случае не существует равновесной функции распределения, зануляющей потоки в пространстве размеров. Последнее обстоятельство не позволяет вычислить скорость порообразования в этом случае.

В докритической области наличие активационного барьера приводит почти мгновенно [5] к установлению равновесного распределения пор, зануляющего оба потока кластеров в пространстве размеров

$$f_0(x,\ n) = f_0^0 \exp(-\Delta F(x,\ n)/kT). \tag{6}$$

Здесь f_0^0 — нормировочная постоянная, которая позволяет получить полное число зародышей в единице объема при интегрировании функции распределения по всему пространству. Общее выражение для f_0^0 в зависимости от числа частиц и состава системы дано в [20]. Далее за счет флуктуаций часть кластеров будет переходить в прикритическую, а затем и в закритическую область (так как активационный барьер велик и только в этом случае работает данная теория, то величина флуктуаций мала, а следовательно, состояние в докритической области будет поддерживаться как квазиравновесное). Выделение нахождения скорости порообразования в отдельную задачу справедливо лишь при наличии иерархии временны́х масштабов

$$t_0/t_s \ll 1, \tag{7}$$

t_0 — время установления квазистационарного состояния в прикритической области, t_s — характерное время изменения концентраций дефектов в матрице из-за ухода их в кластеры. Если неравенство (7) выполнено, то скорость порообразования т. е. число зародышей, появляющееся за счет флуктуаций в закритической области, есть функция лишь концентраций дефектов (т. е. зависимость от времени неявная).

Разобьем весь процесс зародышеобразования на стадии [5]: инкубационная — стадия установления квазистационарной скорости порообразования, первая стадия — стадия окончательного формирования спектра размеров пор (концентрации меняются незначительно), вторая стадия — стадия движения спектра в пространстве размеров (значительное изменение концентраций), переконденсация. Данная работа посвящена описанию инкубационной стадии образования пор.

Критическую точку легко найдем, решив систему уравнений $\partial\Delta F/kT\partial x_\alpha = 0$. Тогда для нее получим

$$\eta_c = C_x \frac{\Omega}{m_x T R_Б} \exp(\varphi_x/kT), \tag{8а}$$

$$n_c^{2/3} = \frac{\frac{2}{3} 4\pi (3/4\pi)^{2/3} \sigma\Omega^{2/3}}{\varphi_n + kT(\ln C_n + \eta_c)}, \quad \eta \equiv \frac{x}{n}. \tag{8б}$$

Рассмотрим теперь процессы в прикритической области. Вблизи критической точки коэффициенты диффузии в пространстве размеров можно считать постоянными в уравнении (3), а свободную энергию разложим в ряд Тейлора в окрестности критической точки (так как в (3) входит скорость изменения потенциального рельефа $\partial\Delta F/kT\partial x_\alpha$, которая может изменяться в прикритической области довольно быстро) до членов второго порядка

$$\frac{\Delta F}{kT} = \frac{\Delta F_c}{kT} + \frac{1}{2}(H_{11}\Delta n^2 + 2H_{12}\Delta x\Delta n + H_{22}\Delta x^2),$$

$$H_{ik} \equiv \left.\frac{\partial^2 \Delta F}{kT\partial x_i \partial x_k}\right|_{n_c,\ x_c}, \quad x_i = n,\ x. \tag{9}$$

Квадратичную форму (9) нетрудно привести к каноническому виду

$$\frac{\Delta F\,(\xi_1,\ \xi_2)}{kT} = \frac{\Delta F_c}{kT} + \frac{1}{2}\left(\xi_1^2 - \xi_2^2\right). \tag{10}$$

Тогда (3) можно переписать

$$\partial_t f = \sum_{i,\ j=1}^{2} M_{ij} \partial_j \left(\partial_i + \xi_i \operatorname{sign}(\lambda_i)\right) f, \tag{11}$$

$$M_{ij} = \sum_{n=1}^{2} W_{in} D_n W_{jn} \sqrt{|\lambda_i \lambda_j|}, \quad \operatorname{sign}(x) = \begin{cases} 1, & x \geqslant 0, \\ -1, & x < 0, \end{cases} \tag{12}$$

∂_t и ∂_j означают производные по времени и соответствующей координате; W — матрица, диагонализующая квадратичную форму (9); ее элементы таковы:

$$W_{11} = \left(1 - \frac{(\lambda_1 - H_{11})(\lambda_2 - H_{22})}{H_{12}^2}\right)^{-1}, \quad W_{12} = \frac{\lambda_2 - H_{22}}{H_{12}},$$

$$W_{21} = \left(\frac{H_{12}}{\lambda_1 - H_{11}} - \frac{\lambda_2 - H_{22}}{H_{12}}\right)^{-1}, \quad W_{22} = 1. \tag{13}$$

Здесь и выше λ_i — собственные числа матрицы H. Они находятся элементарно

$$\lambda_1 = \frac{1}{2}\left[(H_{11} + H_{12}) + \sqrt{(H_{11} + H_{22})^2 - 4 \det H}\right] > 0, \tag{14а}$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{2}\left[(H_{11} + H_{22}) - \sqrt{(H_{11} + H_{22})^2 - 4 \det H}\right] < 0, \quad \det H < 0. \tag{14б}$$

Так как одно из собственных значений отрицательно, потенциальный рельеф имеет седловую конфигурацию в окрестности критической точки.

Перепишем (11) в виде, пригодном для применения метода разделения переменных, данного в работе [17]

$$\partial_t f = a\,\{\partial_2(\partial_2 - \xi_2) - \varepsilon^{-1}[\partial_2(\partial_1 + \xi_1) + \partial_1(\partial_2 - \xi_2)] + \varepsilon^{-2}(1 + p)\,\partial_1(\partial_2 + \xi_1)\}\, f, \tag{15}$$

$$\partial_i \equiv \partial/\partial\xi_i.$$

Здесь введены обозначения

$$\varepsilon = -\frac{M_{22}}{M_{12}}, \quad p = \frac{M_{11}M_{22}}{M_{12}^2} - 1, \quad a = M_{22}. \tag{16}$$

Воспользовавшись результатами [17], сразу выпишем получающееся решение — квазистационарную функцию распределения зародышей в прикритической области $f_s(y,\ z)$, скорость порообразования $(\mathcal{J}_y)_s$ и время установления квазистационарного состояния в прикритической области

$$f_s(y,\ z) = f_0^0 e^{-\frac{\Delta F_c}{kT} + \frac{y^2}{2} - \frac{z^2}{2}} \int_y^\infty d\xi e^{-\xi^2/2}, \tag{17}$$

$$(\mathcal{J}_y)_s = A f_0^0 |_{n_c,\ x_c} \exp\left(-\Delta F_c/kT\right), \tag{18}$$

$$t_0 = A^{-1}. \tag{19}$$

В уравнении (15) были введены новые переменные

$$z = (1 - \beta^2)^{-1/2}(\xi_1 + \beta\xi_2), \tag{20а}$$

$$y = (1 - \beta^2)^{-1/2}(\xi_2 + \beta\xi_1) \tag{20б}$$

и обозначения

$$A = a\left(1 - \frac{\beta}{\varepsilon}\right), \quad \beta = \frac{1}{2\varepsilon}\{\varepsilon^2 + 1 + p - [(\varepsilon^2 + 1 + p)^2 - 4\varepsilon^2]^{1/2}\}. \tag{21}$$

Прямая $z=0$ является линией «водослива», а $y=0$ — линией «водораздела» в данном случае. Эти прямые являются ни чем иным, как касательными к седловой поверхности потенциального рельефа в критической точке. Результаты хорошо согласуются с [21].

2. Обсуждение результатов

Основными результатами работы можно назвать полученные формулы для скорости порообразования, квазистационарной функции распределения и времени установления этого состояния. Барьер нуклеации легко получить, подставив (8а) и (8б) в (1)

$$\Delta F_c = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 \Omega^2}{[\varphi_n + kT(\ln C_n + \eta_c)]^2}. \tag{22}$$

От случая чисто вакансионного зарождения данное выражение отличается дополнительным слагаемым η_c в знаменателе (т. е. отношением числа атомов газа к числу вакансий в критической поре; оно меняется 0—20 [1]), которое существенно уменьшает величину барьера по сравнению с безгазовым случаем при характерных значениях величин: $C_n \sim 10^{-7}$, $\varphi_n \sim 1 \div 2$ эВ, $kT \sim 0.03 \div 0.1$ эВ.

В случае чисто вакансионных пор температурная зависимость скорости зарождения имеет максимум в точке $T_v^0 = \varphi_n / |\ln C_n|$. В присутствии газа в знаменателе этой формулы появится дополнительное слагаемое $\tilde{T}_v^0 = \varphi_n / |\ln C_n + \eta_c|$; при $\ln C_n \sim \eta_c$ видно, что температура максимума может существенно сдвинуться в сторону более высоких значений. Из формулы (18) в отсутствие газа получаем обычную однокомпонентную скорость зародышеобразования (можно сравнить с [5]); в отсутствие вакансий скорость образования пор стремится к нулю. Такое поведение хорошо согласуется с экспериментом [1].

В заключение автор выражает благодарность А. В. Осипову и В. М. Стрельчене за многократные плодотворные обсуждения и помощь в работе.

Список литературы

[1] Зеленский В. Ф., Неклюдов И. М., Черняева Т. П. Радиационные дефекты и распухание металлов. Киев: Наукова думка, 1988. 295 с.
[2] Глушко А. И. // Изв. АН СССР, Механика тв. тела. 1978. № 5. С. 132—140.
[3] Зельдович Я. Б. // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. № 11. 12. С. 525—538.
[4] Becker R., Doring W. // Ann. Phys. 1935. V. 24. P. 719.
[5] Куни Ф. М. // Препринт. ИТФ-83-79Р. Киев, 1983, 26 с.
[6] Kuni F. M. // Preprint ITP-84-178E. Kiev, 1984. 65 p.
[7] Михайлова Ю. В., Максимов Л. А. // ЖЭТФ. 1970. Т. 59. № 3. С. 1368—1375.
[8] Саралидзе З. К., Кекчидис С. Н. // Металлофизика, 1985. Т. 7. № 4. С. 6—11.
[9] Волков А. Е., Рязанов А. К. // Препринт. ИАЭ-4388/11. М., 1987. 12 с.
[10] Russel K. C. // Scr. Met. 1972. V. 6. N 3. P. 209—217.
[11] Russel K. C. // Acta Met. 1972. V. 20. N 7. P. 899—909.
[12] Russel K. C. // Acta Met. 1978. V. 26. N 10. P. 1615—1630.
[13] Kutz J. L., Wiedersich H. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. N 3. P. 1414—1425.
[14] Kutz J. L., Wiedersich H. // J. Nucl. Mater. 1973. V. 46. N 1. P. 41—45.
[15] Reiss H. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. N 6. P. 840—848.
[16] Russel K. C. // Advances in colloid and interface science. 1980. V. 13. P. 207—316.
[17] Куни Ф. М., Мелихов А. А. // Теор. и мат. физика. 1989. Т. 81. № 2. С. 247—265.
[18] Куни Ф. М., Гринин А. П. // Коллоидный журн. 1984. Т. 46. № 1. С. 23—28.
[19] Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. М.: Химия, 1967. 343 с.
[20] Куни Ф. М., Русанов А. И. // Теор. и мат. физика. 1970. Т. 2. № 2. С. 265—285.
[21] Langer J. S. // Ann. Phys. 1969. V. 54. P. 258—275.

Ленинградский филиал института
машиноведения им. А. А. Благонравова
АН СССР

Поступило в Редакцию
4 мая 1990 г.
В окончательной редакции
28 января 1991 г.