

УДК 536.425+538.931

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ПУЗЫРЬКОВОЙ ФАЗЫ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ С ВНЕДРЕННЫМИ АТОМАМИ ГАЗОВОЙ ПРИМЕСИ

А. Г. Бондаренко

Рассмотрен процесс формирования пузырьковой фазы в твердом теле с внедренными атомами газовой примеси. Показано, что он носит пороговый характер и найдены выражения для пороговых значений переменных. Получены нелинейная изотерма взаимодействия атома газовой примеси с пузырьком, равновесная функция распределения макродефектов по размерам, а также кинетическое уравнение для роста пузырьковой фазы. Проведено сравнение особенностей макроскопических дефектов в виде вакансионных пор, твердых частиц и газовых пузырьков. Предложен микроскопический подход для описания пузырьковой фазы на основании свойств точечных объектов в твердом растворе и матрицы как таковой.

Процесс взаимодействия отдельных внедренных атомов примеси с твердым телом изучен к настоящему времени достаточно полно. Так, характеристики атома примеси, внедренного в металл, определяются из теории квазиатома [1, 2], получившей законченный вид в методе внедренного атома [3].

Начиная с некоторой пороговой концентрации атомов примеси, они взаимодействуют друг с другом либо посредством матрицы за счет ее упругих деформаций, либо непосредственно, выпадая в новую однородную фазу. Фазовый переход в первом случае, осуществляемый без нарушения сплошности кристаллической решетки, рассматривался многими авторами, например, в [4, 5]. Второй механизм обуславливает образование макроскопических дефектов в твердом теле, при этом различают три их основных типа: вакансионные поры, твердые частицы и газовые пузырьки. В двух последних случаях в процессе дефектообразования участвуют, как правило, комплексы примесь+вакансия, однако для мягких материалов, таких, например, как алюминий, это могут быть и междоузельные атомы примеси.

Рост вакансионной поры описывается теорией Я. Б. Зельдовича, а твердой частицы — теорией И. М. Лифшица и В. В. Слезова. Обе эти теории содержат феноменологические параметры, одним из которых является пороговая концентрация. К настоящему времени существуют методики [6, 7], позволяющие выразить эти параметры через константы, характеризующие взаимодействие одиночных атомов примеси или вакансионных комплексов с матрицей.

Важным классом макроскопических дефектов являются газосодержащие пузырьки. Они играют как позитивную, так и негативную роли во многих областях современной технологии. Кислородосодержащие дефекты во многом определяют текучесть интегральных схем на основе кремния. Пузырьки, заполненные газообразными продуктами деления, ответственны за распухание и охрупчивание реакторных материалов. Водородосодержащие пузырьки обуславливают разрушение по границам зерен сплавов на основе алюминия. Кластеры атомов гелия существенно изменяют свойства облученных тонких пленок.

В позитивном смысле процесс агрегации атомов газовой примеси может быть использован при создании высокоэффективных аккумуляторов газа, газовых насосов, локализации внутри твердого тела нежелательных газовых примесей, создании структур с развитой удельной поверхностью.

Рост газового пузырька часто описывают уравнением Чандрасекара [8], которое имеет вид

$$\dot{g}_{i,j} = L_{i,j} g_i g_j,$$

где $g_{i,j}$ — частота столкновений пузырьков радиусов r_i и r_j , g_i и g_j — нормированные плотности пузырьков соответствующих радиусов, $L_{i,j}$ — параметр взаимодействия зависящий как от радиусов пузырьков, так и от их подвижностей. Это уравнение также содержит феноменологические константы. Для газовых пузырьков, имеющих ограниченную подвижность в твердом теле, его применение во многих случаях становится неправомерным.

В настоящей работе предлагается метод, позволяющий описывать термодинамику и кинетику неподвижного газового пузырька в твердом теле, исходя из параметров взаимодействия одиночного атома газовой примеси с матрицей. Как будет показано ниже, пузырьковая фаза является уникальной в смысле возможности ее описания на основе такого микроскопического подхода, оставаясь в рамках равновесных процессов дефектообразования.

1. С в о б о д н а я э н е р г и я

Запишем, следуя [9, 10], суммарную свободную энергию атомов газовой примеси в пузырьковой фазе и твердом растворе с учетом энергии, затрачиваемой на создание межфазной границы,

$$F(n_b, v_b) = -T n_b \ln \frac{\rho^0}{\rho_b} - T n_b \ln(1 - b \rho_b) - a n_b \rho_b - T n_s \ln \frac{n_s^0}{n_s} + \epsilon n_s + (36\pi)^{1/3} \sigma v_b^{2/3} + F_{\text{деф}}, \quad (1)$$

где n_s и n_b — количество атомов или молекул примеси в соответствующей фазе; v_b и ρ_b — объем пузырька и плотность газа в нем; n_t — общее количество атомов примеси в матрице; ϵ , n_s^0 и ρ^0 — параметры, характеризующие взаимодействие одиночного атома примеси с матрицей; σ — коэффициент поверхностного натяжения; a и b — постоянные Ван-дер-Ваальса. Индексы b и s относятся соответственно к пузырьковой фазе и твердому раствору. Для двухатомного газа ϵ отсчитывается от энергии связи атомов в молекуле.

Вторая и третья группы слагаемых в выражении (1) для свободной энергии, соответствующие фазе растворенных атомов и межфазной границе, одинаковы как для газовых пузырьков, так и для вакансионных пор и твердых частиц. Качественные различия в поведении макроскопических дефектов этих трех типов обусловлены первой группой слагаемых, которые в случае вакансионной поры отсутствуют вовсе, а для твердой частицы заменяются слагаемым, пропорциональным числу атомов примеси в ней. Ниже будет показано, что именно первая группа слагаемых в выражении (1) обуславливает существование у газового пузырька состояния равновесия, которое отсутствует у вакансионной поры и твердой частицы. Это определяет своеобразие процесса агрегации атомов газовой примеси внедренных в твердое тело и позволяет создать замкнутое описание этого явления.

В настоящей работе деформационной составляющей межфазной энергии для простоты пренебрегается по сравнению с энергией поверхностного натяжения, что характерно для агрегации комплексов примесь + вакансия, привносящих в макроскопический дефект свой собственный объем, не деформируя тем самым существенно окружающую матрицу.

2. Кривые фазового равновесия

Газовый пузырек в отличие от вакансионной поры и твердой частицы необходимо характеризовать двумя независимыми переменными, например числом атомов или молекул примеси в нем и его объемом. Произведем оптимизацию свободной энергии (1) по этим переменным, используя условие сохранения общего количества атомов n_f при фазовом переходе

$$n_f = n_s + \nu^{-1} n_b, \quad (2)$$

где $\nu=1$ для одноатомного газа, $\nu=0.5$ для двухатомного. В результате оптимизации получим следующую систему алгебраических уравнений

$$n_s = n_s^0 \left(\frac{\rho_b}{\rho^0} \right)^\nu e^{-\epsilon/T} \varphi(\rho_b), \quad (3)$$

$$p_b = \frac{2z}{r_b}, \quad (4)$$

$$\varphi(\rho_b) = \frac{e^{\nu b \rho_b} - \frac{2\nu a \rho_b}{T}}{(1 - b \rho_b)^\nu}.$$

Каждое из уравнений (3) или (4) хорошо известно: первое из них — изотерма растворимости (для $\nu=1$ — изотерма Генри, для $\nu=0.5$ — изотерма Сильвестра), второе выражает равенство сил, действующих на межфазную границу. Они свидетельствуют о правильности выражения (1) для свободной энергии и объясняют соответствующий выбор нормировочных констант n_s^0 и $\rho^0 = p^0/T$, где p^0 — нормальное атмосферное давление.

Исключив из системы (3), (4) одну из независимых переменных, получим, используя соотношение (2), следующее неявное выражение для плотности газа или молекул примеси в пузырьках

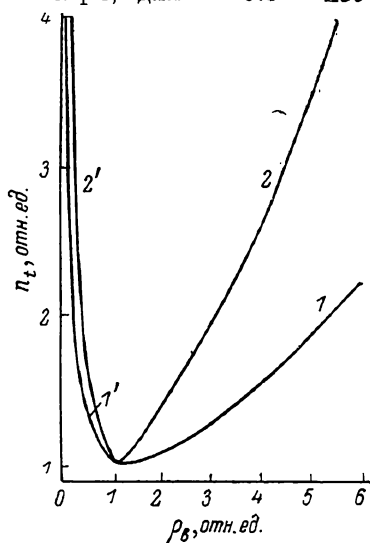


Рис. 1. Кривые равновесия двухфазной системы. 1, 1' — равновесная и критическая плотности для одноатомного газа. 2, 2' — равновесная и критическая плотности для двухатомного газа.

$$n_f = \frac{32\pi}{3\nu} \frac{c^3 \psi(\rho_b)}{T^3 \rho_b^3} + n_s^0 \left(\frac{\rho_b}{\rho^0} \right)^\nu e^{-\epsilon/T} \varphi(\rho_b), \quad (5)$$

$$\psi(\rho_b) = \left(\frac{1}{1 - b \rho_b} - \frac{a \rho_b}{T} \right)^{-3}$$

Для идеального газа функции φ и ψ равны единице.

На рис. 1 приведены значения, даваемые формулой (5) соответственно для одноатомного и двухатомного идеальных газов при различных значениях параметра n_f , определяющего общее количество атомов примеси в матрице. Из анализа кривых, представленных на этом рисунке, следует важный вывод о пороговом характере процесса агрегации газовой примеси в твердом теле. Действительно, при $n_f < n_f^*$ система уравнений (2), (3) несовместна, а при $n_f > n_f^*$ она имеет два решения, соответствующих стационарным точкам на энергетической поверхности, причем большее из них определяет положение минимакса функции (1), а меньшее — ее абсолютного минимума. Пороговое значение может быть определено в рамках развиваемого подхода исходя только из структуры энергетической поверхности (1).

Исключив из рассмотрения первые три слагаемые в выражении (1) для свободной энергии, нетрудно видеть, что первое слагаемое в выражении (5), переписанном для радиуса газового пузырька, становится константой, что приводит к исчезновению одного из стационарных состояний, так как кривая фазового равновесия (5) становится при этом монотонной. Исчезает равновесное состояние, а остается метастабильное. Таким образом, метастабильное состояние присуще всем трем видам макроскопических дефектов: газовому пузырьку, твердой частице и вакансионной

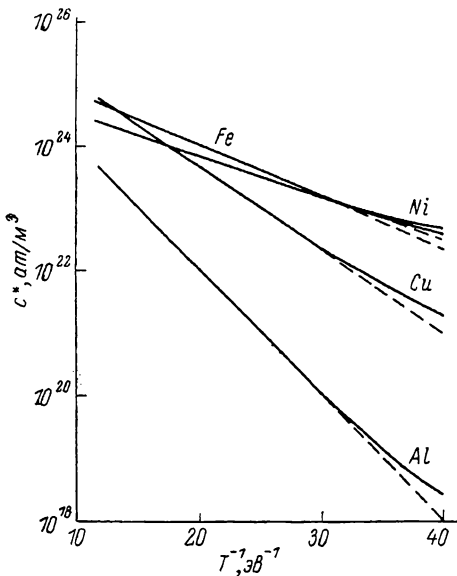


Рис. 2. Пороговый радиус газового пузырька в зависимости от обратной температуры для металлов, пересыщенных водородом.

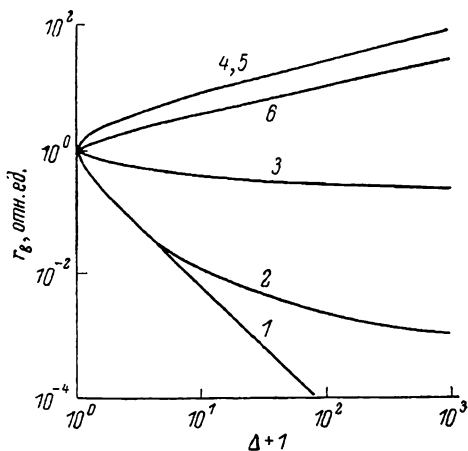


Рис. 3. Отношение критического и равновесного радиусов газового пузырька к пороговому значению в зависимости от пересыщения водородом алюминия. 1, 2, 3 — критические; 4, 5, 6 — равновесные радиусы для идеального и реальных газов соответственно. 2, 5 — 900 К, 3, 6 — 300 К.

поре. Оно обусловлено энергией связи атома примеси в каждой из фаз, энтропийной частью энергии газа в твердом растворе и энергией межфазной границы. Равновесное состояние неотделимо от газового пузырька, так как оно обусловлено энтропийной частью энергии атома примеси в пузырьковой фазе.

3. Пороговые значения переменных

В приближении идеального газа нетрудно получить выражения для пороговых значений переменных

$$\left. \begin{aligned} n_i^* &= \frac{\nu + 2}{\sqrt{2}} n_b^*, \\ n_b^* &= \frac{8\pi}{3} \frac{\sigma}{T} (r_b^*)^2, \\ r_b^* &= 2 \left[\frac{3\nu^2 n_s^0 T^\nu e^{-\epsilon/T}}{64\pi (p^0)^\nu \sigma^{1-\nu}} \right]^{\frac{1}{\nu+2}}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Из анализа выражений (6) следует ряд интересных особенностей, присущих процессу агрегации газовой примеси в твердом теле.

1) Феноменологические константы, существующие в теориях Зельдовича и Лифшица—Слезова соответственно для вакансионных пор и твердых частиц, такие как пороговая концентрация и объем новой фазы, в случае газового пузырька могут быть выражены в рамках развиваемого подхода через константы n_s^0 и ϵ , определяющие взаимодействие одиноч-

ного атома примеси с матрицей в твердом растворе. В этом смысле предла­гаемое в работе описание является микроскопическим.

2) Процесс образования пузырьковой фазы в принципе возможен как при положительной, так и при отрицательной разности энергий связи ϵ соответственно в твердом растворе и в пузырьках. В последнем случае общий выигрыш в энергии, обуславливающий фазовый переход, должен быть получен за счет энтропийных слагаемых в выражении (1). При положительных значениях ϵ пороговые значения переменных экспоненциально убывают с температурой, при отрицательных экспоненциально возрастают, а при близких к нулю их зависимость от температуры становится степенной.

Таблица 1

Значения поверхностного натяжения, растворимости и диффузионной подвижности для водорода

Металл	$\sigma, \text{н} \cdot \text{м}^{-1}$		Величина			
	внутри зерна	на границе зерна	$n_s^0, \text{мол.}\%$	$\epsilon, \text{эВ}$	$D_0, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$\epsilon_D, \text{эВ}$
Al, тв	1.200	0.340	$2.20 \cdot 10^{-3}$	0.6027	0.11	0.4241
Al, ж	0.914	—	$1.51 \cdot 10^{-2}$	0.5477	—	—
Cu, тв	1.705	0.631	$1.68 \cdot 10^{-3}$	0.3729	$1.1 \cdot 10^{-2}$	0.3989
Fe, α	—	—	$1.54 \cdot 10^{-3}$	0.2515	$9.3 \cdot 10^{-2}$	0.1171
Fe, γ	1.950	0.780	$2.68 \cdot 10^{-4}$	0.2349	—	—
Ni, тв	1.725	0.690	$7.55 \cdot 10^{-5}$	0.2013	$7.6 \cdot 10^{-3}$	0.4284

Зависимость порогового радиуса от коэффициента поверхностного натяжения σ для монократного газа отсутствует, в то время как пороговая концентрация растет пропорционально σ .

Рассмотрим подробнее процесс агрегации атомов газовой примеси в твердом теле на примере системы металл—водород, выбрав для сравнения четыре металла Al, Cu, Fe, Ni. Значения параметров n_s^0 и ϵ , характеризующих взаимодействие одиночного атома водорода с соответствующим металлом, хорошо измерены и приведены в табл. 1. На рис. 2 приведены зависимости пороговых концентраций от обратной температуры, рассчитанные на основе данных этой таблицы, которые пересчитывались на один пузырек исходя из плотности дефектов 10^{13} 1/м^3 , характерной для коммерческого алюминия [11]. Из рисунка следует объяснение того факта, что водородосодержащие пузырьки часто наблюдаются в алюминии, реже в меди и совсем редко в железе и никеле. Действительно, пороговая концентрация водорода в алюминии почти на три порядка ниже, чем в меди, а в меди более чем на порядок ниже, чем в железе и никеле.

4. Критические и равновесные радиусы

Из соотношения (5), используя выражения (6), получим следующее неявное уравнение для определения стационарных значений [радиусов пузырька по пересыщению Δ твердого раствора

$$\Delta + 1 = \frac{\nu}{\nu + 2} \left(\frac{r_b}{r_b^*} \right)^2 + \frac{2}{\nu + 2} \left(\frac{r_b^*}{r_b} \right)^2. \quad (7)$$

Это уравнение имеет два решения, меньшее из которых соответствует критическому радиусу, а большее — равновесному. Из вида уравнения (7) следует, что качественно процесс агрегации будет протекать одинаково во всех твердых растворах, пересыщенных газовой примесью. Количественные особенности конкретной системы проявляются в пороговых значениях переменных. Для неидеальных газов соотношение (7) усложняется. На рис. 3 представлена зависимость стационарных радиусов от пересыщения твердого раствора для неидеального водорода, внедренного в алюминий при разных температурах. Верхние кривые соответствуют

равновесным радиусам, а нижние — критическим. Из анализа кривых на рисунке следует, что неидеальность газа применима в пузырьковой фазе существенно проявляется при образовании критического зародыша и значительно слабее в равновесном состоянии. Увеличение пересыщения благоприятствует процессу агрегации из-за соответствующего уменьшения критического радиуса зародыша новой фазы.

5. Нелинейная изотерма взаимодействия атомов примеси с пузырьком

Уравнения (2), (3) дают неявную связь между количеством атомов примеси растворенных в матрице и находящихся на макроскопических дефектах. Для точечных дефектов соотношения подобного рода хорошо известны. На линейном участке — это так называемая изотерма Генри $u = \gamma a$, где u — концентрация газа в среде; a — количество атомов газа, находящегося на дефектах в единице объема среды; $\gamma = \gamma_0 e^{-\epsilon/T}$ — коэффициент Генри.

Для макроскопических дефектов в виде газовых пузырьков в приближении идеального газа справедлива нелинейная изотерма следующего вида

$$u = \kappa e^{-\epsilon/T} a^{-\nu/2}, \quad (8)$$

где коэффициент κ есть

$$\kappa = n_s^0 \left[\frac{64\pi\sigma^3}{3T (p^0)^2} \right].$$

Эта изотерма описывает как равновесное, так и метастабильное состояния двухфазной системы, так как ей удовлетворяют две пары значений величин u и a , в сумме определяющие суммарную концентрацию c примеси в системе. Концентрации u и a в сумме всегда не меньше порогового значения суммарной концентрации. Равновесному газовому пузырьку соответствует пара значений u и a с $a > \frac{\nu}{\nu+2} c^*$ и $u < \frac{2}{\nu+2} c^*$. Нелинейность процесса взаимодействия атома примеси с газовым пузырьком проявляется в том, что величина этого взаимодействия возрастает прямо пропорционально его объему, который зависит в свою очередь от суммарной концентрации примеси в среде. Для неидеального газа изотерма (8) усложняется. Однако, как показано в разделе 4, для равновесного пузырька приближение идеального газа, а тем самым применение изотермы (8) является обоснованным.

6. Сравнение с экспериментом

Описанный выше метод определения термодинамических характеристик пузырьковой фазы является замкнутым. Параметры газового пузырька в стационарных фазах могут быть определены по данным о растворимости атомов газовой примеси в твердом теле по следующей схеме: 1) по заданному газосодержанию в твердом растворе и формуле (6) для пороговой концентрации определяется степень его пересыщения; 2) по известному пересыщению из уравнения (7) находятся отношения значений критического или равновесного радиусов к его пороговому значению; 3) по вычисленному из формулы (6) значению порогового радиуса определяются его абсолютные значения в соответствующем стационарном состоянии.

Для неидеального газа эту процедуру удобно производить графически, используя рис. 2 и 3.

Применим описанную схему для вычисления величины равновесного радиуса пузырька водорода в алюминии. Характерное водородосодержание в коммерческом алюминии [11] составляет величину 2.10^{23} $1/\text{м}^3$. Пороговая концентрация и пороговый радиус при комнатной температуре равны соответственно $2.5 \cdot 10^{18}$ $1/\text{м}^3$ и 0.008 мкм. Пересыщение алюминия

водородом равно $1.25 \cdot 10^5$. Отношение равновесного значения радиуса пузырька к пороговому при этой степени пересыщения равно 2500. Абсолютное значение равновесного радиуса пузырька водорода в алюминии равно 2 мкм. Эта величина прекрасно согласуется с данными, приводимыми в [11], что свидетельствует о правильности предложенной схемы расчета термодинамических функций пузырьковой фазы.

7. Функция распределения пузырьков по размерам

Для макроскопических дефектов в виде твердых частиц или вакансионных пор стационарной функции распределения их по размерам не существует, так как эти дефекты имеют лишь метастабильные состояния, а их критические радиусы стремятся к бесконечности при стремлении пересыщения твердого раствора к нулю. В конечном состоянии подобные системы имеют лишь одну частицу, поглотившую все остальные, более мелкие.

Газовый пузырек помимо метастабильного состояния обладает еще и равновесным. Его критический радиус стремится к конечному (пороговому) значению при стремлении пересыщения к нулю. Поэтому постановка задачи об определении равновесной функции распределения газовых пузырьков по размерам вполне правомерна. Выражение для двумерной равновесной функции распределения имеет вид

$$W \sim e^{-\frac{1}{T} [F(n_b, r_b) - F(n_b^0, r_b^0)]}$$

Для перехода к одномерной функции распределения ее необходимо проинтегрировать по соответствующей переменной

$$w(r_b) = \int_0^{\infty} W(n_b, r_b) dn_b.$$

Для достаточно резких двумерных функций распределения, характерных для большинства твердых растворов с внедренными атомами газовой примеси, эту процедуру с большой степенью точности можно проделать методом перевала. В результате получим следующую функцию распределения газовых пузырьков по размерам

$$w(r_b) \sim \frac{e^{-\left[\frac{4\pi\sigma r_b^2}{T} + n_b \left(\frac{1}{v} - 1 - \frac{b\rho_b}{1 - b\rho_b} + \frac{a}{T} \rho_b\right)\right]}}{n_s^{n_t} \sqrt{\frac{1}{n_b} + \frac{1}{v^2 n_s} + \frac{b(2 - b\rho_b)}{v_b(1 - b\rho_b)^2} - \frac{2a}{T v_b}}}, \quad (9)$$

$$n_s = n_s^0 \left(\frac{\rho_b}{\rho^0}\right)^v \frac{e^{-\left[\frac{a}{T} + v\rho_b \left(\frac{2a}{T} - \frac{b}{1 - b\rho_b}\right)\right]}}{(1 - b\rho_b)^v}.$$

В случае идеального монокатомного газа формула (9) существенно упрощается и приобретает вид

$$w(r_b) \sim r_b^{3/2} (1 + \xi r_b^3)^{n_t - 1} e^{-\frac{4\pi\sigma r_b^2}{T}} \quad \xi = \frac{4\pi\rho^0 e^{-\frac{a}{T}}}{3n_s^0 T}. \quad (10)$$

Функции распределения (9) и (10) обладают характерным максимумом, так как являются произведением быстро убывающей и возрастающей функций, зависящих как от параметров соответственно от коэффициента поверхностного натяжения и констант, определяющих величину взаимодействия отдельного атома газовой примеси с матрицей, так от температуры и газосодержания.

Удельный объем газового пузырька в отличие от твердой частицы или вакансионной поры изменяется в процессе агрегации, что обуславливает своеобразие динамических процессов в газонасыщенных средах. Получим кинетическое уравнение для изменения плотности газа в пузырьке по мере диффузионного распада твердого раствора. Следуя обычными допущениям, характерным для процесса роста макроскопического дефекта за счет твердотельной диффузии, запишем динамическое уравнение для изменения числа атомов примеси в газовой фазе

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi r^2 D \frac{c(t) - c_r}{r}.$$

Выражая функции n , r_b и c_r из уравнений (3), (4) через плотность газа в пузырьке и учитывая, что $c(t)$ определенным образом уменьшается в процессе агрегации, получим следующее кинетическое уравнение

$$\psi(\rho_b) \left[\frac{2 + b\rho_b}{(1 - b\rho_b)^2} - \frac{5a\rho_b}{T} \right] \frac{d\rho_b}{dt} = - \frac{3DT^2\rho_b^2 c^*}{4\sigma^2} \times \\ \times \left[\frac{c}{c^*} - \frac{32\pi}{3\nu} \frac{\sigma^3 n \psi(\rho_b)}{T\rho_b^2} + n_s^0 \left(\frac{\rho_b}{\rho_0} \right)^\nu e^{-\epsilon/T} \varphi(\rho_b) \right], \quad (11)$$

где n — плотность пузырьков (в случае одного пузырька $n = 1/V$, где V — объем матрицы), n_s^0 — плотность состояний атомов примеси в твердом растворе, функции φ и ψ приведены в (3)—(5).

В приближении идеального газа уравнение (11) упрощается и принимает вид

$$\frac{d\rho_b}{dt} = - \frac{3T^2 D \rho_b^2 c^*}{8\sigma^2} \left[\frac{c}{c^*} - \frac{\nu}{\nu + 2} \left(\frac{\rho_b}{\rho_b^*} \right)^2 - \frac{2}{\nu + 2} \left(\frac{\rho_b}{\rho_b^*} \right)^\nu \right]. \quad (12)$$

Параметры c^* и ρ_b^* определяются из соотношений (6).

От уравнения (12) нетрудно перейти к кинетическому уравнению для радиуса пузырька

$$\frac{dr_b}{dt} = \frac{3}{4} \frac{T D c^*}{\sigma} \left[\frac{c}{c^*} - \frac{\nu}{\nu + 2} \left(\frac{r_b}{r_b^*} \right)^2 - \frac{2}{\nu + 2} \left(\frac{r_b}{r_b^*} \right)^\nu \right]. \quad (13)$$

Параметр r_b^* также определяется из соотношений (6).

Отметим важные отличия кинетики газового пузырька от соответствующих кинетик вакансионной поры и твердой частицы: 1) уравнения (11)—(13) не содержат феноменологических констант, подлежащих дополнительному определению; 2) скорость роста газового пузырька обращается в нуль в двух точках, критической и равновесной, становясь максимальной при пороговом значении его радиуса; 3) плотность пузырьковой фазы изменяется в процессе агрегации по соответствующему закону, задаваемому уравнением (11).

Изученное в настоящей работе явление агрегации атомов газовой примеси, внедренной в твердое тело, имеет важную особенность, отличающую свойства газового пузырька и твердой частицы или вакансионной поры. Помимо метастабильного состояния, присущего всем трем типам макроскопических дефектов, первый из них имеет еще и равновесное состояние, отвечающее абсолютному минимуму его свободной энергии. В табл. 2 приведены основные соотношения для вакансионной поры, твердой частицы и газового пузырька. Из их сравнения следует.

1) Микроскопическое описание пузырьковой фазы можно производить в рамках равновесной термодинамики атома примеси в твердом растворе, тогда как для аналогичного описания твердой частицы или вакансионной поры необходимо использовать принцип неустойчивости соответствующих кинетических уравнений, описывающих процессы диффузии и анниги-

Таблица 2

Соотношение	Макродефект		
	в. п.	т. ч.	г. п.
Уравнение для критического радиуса $\frac{c}{c_e} = \Delta + 1 = F(r_{cr}) F$	$e^{r_0/r_{cr}}$	$1 + \frac{r_0}{r_{cr}}$	$\frac{\nu}{\nu+2} \left(\frac{r_{cr}}{r_0}\right)^2 + \frac{2}{\nu+2} \left(\frac{r_0}{r_{cr}}\right)^\nu$
Равновесная функция распределения $w \sim f(r) f$	—	—	$r^{3/2} (1 + \xi r^3)^{\nu/2} - 1 e^{-4\pi\sigma r^2/T}$
Кинетическое уравнение $\dot{r} = \theta(r) \theta$	$\frac{D\Omega c_e}{r} \left(\frac{c}{c_e} - e^{r_0/r}\right)$	$\frac{D\Omega c_e}{Tr} \left(\frac{c}{c_e} - 1 - \frac{r_0}{r}\right)$	$\frac{3}{4} \frac{TDc_e}{\sigma} \left[\frac{c}{c_e} - \frac{\nu}{\nu+2} \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 - \frac{2}{\nu+2} \left(\frac{r_0}{r}\right)^\nu \right]$
Параметры	r_0	$\frac{2\sigma\Omega}{T}$	$\frac{2\sigma\Omega}{T}$ (6)
	c_e	Феноменологический	Феноменологический (6)
	ξ	—	— (10)

ляции подвижных вакансий, междоузельных атомов примеси и комплексов примесь+вакансия, предложенный Мартином в [12-14].

2) Если процессы формирования твердой частицы и вакансионной поры во многом схожи, то процесс агрегации пузырьковой фазы качественно отличается от них.

3) У газовых пузырьков в отличие от других типов макроскопических дефектов существует равновесная функция распределения их по размерам.

В заключение благодарю А. Б. Хмелинина за полезные дискуссии на начальной стадии этой работы и С. Зуева за расчеты на ЭВМ поправок на неидеальность пузырьковой фазы.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Norskov J. K., Lang N. D.* Phys. Rev. B, 1980, vol. 21, N 6, p. 2131—2136.
- [2] *Norskov F. K.* Phys. Rev. B, 1982, vol. 26, N 6, p. 2875—2885.
- [3] *Daw M. S., Baskes M. I.* Phys. Rev. B, 1984, vol. 29, N 12, p. 6443—6453.
- [4] *Ройтбург А. Л.* ФТТ, 1984, т. 26, № 7, с. 2025—2031.
- [5] *Ройтбург А. Л.* ФТТ, 1985, т. 27, № 4, с. 982—990.
- [6] *Паташинский А. З., Шумило Б. И.* ЖЭТФ, 1979, т. 77, № 4 (10), с. 1418—1431.
- [7] *Девятко Ю. Н., Тронин В. Н.* Письма в ЖЭТФ, 1983, т. 37, № 6, с. 278—281.
- [8] *Preininger D., Kaletta D. J.* Nucl. Mat., 1983, vol. 117, N 1, p. 239—243.
- [9] *Bondarenko A. G., Khmelin A. B.* Phys. St. Sol. (a), 1985, vol. 88, N 1, p. 121—127.
- [10] *Bondarenko A. G.* Phys. St. Sol. (a), 1985, vol. 89, N 2, p. 541—548.
- [11] *Talbot D. E. J.* Int. Met. Rev., 1975, vol. 20, p. 166—182.
- [12] *Martin G.* Phys. Rev. B, 1980, vol. 21, N 6, p. 2122—2133.
- [13] *Cavin R., Martin G.* Phys. Rev. B, 1981, vol. 23, N 7, p. 3322—3332.
- [14] *Cavin R., Martin G.* Phys. Rev. B, 1981, vol. 23, N 7, p. 3333—3348.

Московский
инженерно-физический институт
Москва

Поступило в Редакцию
1 апреля 1987 г.