

©1995

ЗАРОЖДЕНИЕ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ ПОР В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

В.В.Слезов

Харьковский физико-технический институт,
310108, Харьков, Украина
(Поступила в Редакцию 14 ноября 1994 г.)

Показано, что при определенных соотношениях параметров в кинетическом уравнении, описывающем зародышеобразование, оно эффективно одномеризуется. Найдены стационарные потоки зародышей пор с газом. Получено неравенство, определяющее время существования стационарного потока.

В последнее время в разработке теории начальной стадии распада твердого раствора с образованием пор с газом, которое называют нуклеацией или зародышеобразованием пор с газом, уделяется большое внимание. Это связано с тем, что именно эта стадия распада твердого раствора в дальнейшем определяет эволюцию материала и его механические и другие свойства. Хорошо известно, что растворенный газ оказывает определяющее воздействие на процесс образования пор с газом. Гомогенная теория образования зародышей новой одноатомной фазы достаточно хорошо разработана [1]. Коренным отличием от этой однопараметрической теории является то, что зародышеобразование пор с газом есть процесс двухпараметрический. Это приводит к тому, что в математическом отношении такая теория представляется значительно более сложной. Для получения каких-либо аналитических результатов в этой теории необходимо найти адекватные приближения.

1. Уравнения, описывающие гомогенное образование газовых пор

Прежде чем написать уравнения, описывающие гомогенные образования газовых пор, определим условия, в которых протекает процесс зародышеобразования. Поскольку рассматриваются металлические материалы, обладающие хорошей теплопроводностью, то малые источники тепла, связанные с переходом вакансий и атомов газа в пору из твердого раствора, практически не изменяют температуры твердого раствора.

Таким образом, в таких системах процесс зародышеобразования с хорошей точностью является изотермическим с температурой, равной температуре термостата. Рассматривая слабые твердые растворы, мы

пренебрегаем взаимодействием вакансий и газовых атомов и тем более образованием их комплексов. Такое допущение позволяет считать, что поглощение или испускание вакансий и газовых атомов порой с газом происходит независимо и поодиночке. Действительно, если вероятность поглощения или присоединения за время Δt вакансий или атома газа есть $W\Delta t$, где W — вероятность соответствующего процесса за единицу времени, то вероятность присоединиться одновременно двум вакансиям (или двум атомам газа) или вакансии и атому газа есть $(W\Delta t)^2$.

Отсюда следует, что при $\Delta t \rightarrow 0$ процессами, когда пора поглощает одновременно за время $\Delta t \rightarrow 0$ группы вакансий и атомов газа, можно пренебречь. Выпишем кинетическое уравнение в этих приближениях для зародышеобразования пор с газом, которое представляет собой довольно очевидное обобщение уравнения для однокомпонентной системы в этих приближениях. Если обозначить функцию распределения $f = f(N_1, N_2, t)$, где N_1 — число вакансий, составляющих пору, а N_2 — число атомов газа, находящихся в поре, то $f(N_1, N_2, t)dN_1dN_2$ будет определять число пор с размерами N_1 и числом атомов газа N_2 в интервале dN_1dN_2 . В результате получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} = & W_{N_1-1, N_2; N_1, N_2} f(N_1 - 1, N_2, t) + W_{N_1+1, N_2; N_1, N_2} f(N_1 + 1, N_2, t) - \\ & - W_{N_1, N_2; N_1-1, N_2} f(N_1, N_2, t) - W_{N_1, N_2; N_1+1, N_2} f(N_1, N_2, t) + \\ & + W_{N_1, N_2-1; N_1, N_2} f(N_1, N_2 - 1, t) + W_{N_1, N_2+1; N_1, N_2} f(N_1, N_2 + 1, t) - \\ & - W_{N_1, N_2; N_1, N_2-1} f(N_1, N_2, t) - W_{N_1, N_2; N_1, N_2+1} f(N_1, N_2, t), \quad (1) \end{aligned}$$

где $W_{N_1-1, N_2; N_1, N_2}$ — вероятность поглощения в единицу времени вакансий порой, состоящей из N_1-1 вакансий и N_2 атомов газа; $W_{N_1+1, N_2; N_1, N_2}$ — вероятность испускания в единицу времени вакансии порой, состоящей из N_1+1 вакансий и N_2 атомов газа. Остальные обозначения очевидны. Таким образом, первые два индекса у вероятности в единицу времени обозначают начальное состояние, а вторая пара — конечное. Отметим, что члены с одновременным изменением аргументов N_1 и N_2 появляются, если в твердом растворе имеется достаточное количество комплексов газ-вакансия, поглощение или испускание которых изменяет аргументы N_1 и N_2 одновременно в функции распределения. Учет такого члена дал бы перекрестные производные при переходе от разностного уравнения к дифференциальному.

Можно ввести потоки в пространстве чисел вакансий и чисел атомов газа, содержащихся в порах с газом. Тогда кинетическое уравнение (1) запишется в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -(I_{N_1} - I_{N_1-1}) - (I_{N_2} - I_{N_2-1}),$$

$$\begin{aligned} I_{N_1-1} &= W_{N_1-1, N_2; N_1, N_2} f(N_1 - 1, N_2, t) - W_{N_1, N_2; N_1-1, N_2} f(N_1, N_2, t), \\ I_{N_1} &= W_{N_1, N_2; N_1+1, N_2} f(N_1, N_2, t) - W_{N_1+1, N_2; N_1, N_2} f(N_1 + 1, N_2, t), \\ I_{N_2-1} &= W_{N_1, N_2-1; N_1, N_2} f(N_1, N_2 - 1, t) - W_{N_1, N_2; N_1, N_2-1} f(N_1, N_2, t), \\ I_{N_2} &= W_{N_1, N_2; N_1, N_2+1} f(N_1, N_2, t) - W_{N_1, N_2+1; N_1, N_2} f(N_1, N_2 + 1, t). \quad (2) \end{aligned}$$

В работе [2] показано, что при учете теплового равновесия системы «твердый раствор–выделяющаяся новая фаза» для эффективно однокомпонентных систем (стехиометрических соединений, в том числе одноатомных) можно вычислить отношение вероятностей поглощения и испускания в единицу времени для одного структурного элемента соединения. Этот метод [2] легко обобщается и на случай выделений, состоящих из многих структурных элементов, для получения отношений поглощения и испускания структурных элементов (в данном случае вакансий и атомов газа), составляющих макродефект.

Эти отношения имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{W_{N_1-1, N_2; N_1, N_2}}{W_{N_1, N_2; N_1-1, N_2}} &= \exp\left(-\frac{\mu_1^{\text{sol}} - \mu_1^{\text{pore}}(N_1, N_2)}{T}\right), \\ \frac{W_{N_1, N_2; N_1+1, N_2}}{W_{N_1+1, N_2; N_1, N_2}} &= \exp\left(-\frac{\mu_1^{\text{sol}} - \mu_1^{\text{pore}}(N_1+1, N_2)}{T}\right), \\ \frac{W_{N_1, N_2-1; N_1, N_2}}{W_{N_1, N_2; N_1, N_2-1}} &= \exp\left(-\frac{\mu_2^{\text{sol}} - \mu_2^{\text{pore}}(N_1, N_2)}{T}\right), \\ \frac{W_{N_1, N_2; N_1, N_2+1}}{W_{N_1, N_2+1; N_1, N_2}} &= \exp\left(-\frac{\mu_2^{\text{sol}} - \mu_2^{\text{pore}}(N_1, N_2+1)}{T}\right). \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь μ_1^{sol} — химический потенциал вакансий в твердом растворе, μ_2^{sol} — химический потенциал атомов газа в твердом растворе, $\mu_1^{\text{pore}}(N_1, N_2)$ — химический потенциал на одну вакансию в поре с учетом поверхностной энергии, $\mu_2^{\text{pore}}(N_1, N_2)$ — химический потенциал на один атом газа в поре, где N_1 — число вакансий в этой поре, а N_2 — число атомов газа, эти аргументы характеризуют конечное состояние поры с газом.

Важно отметить, что химические потенциалы вакансий и атомов газа нужно брать у поверхности пор с газом. Формулы (3) дают отношение соответствующих химических активностей компонентов, составляющих пору. Таким образом, они определяются локальным взаимодействием поры с окружающим ее твердым раствором. Отметим, что формулы (3) применимы как для метастабильного, так и равновесного состояния системы «твердый раствор–поры с газом». Решения уравнения (1) в случае термодинамического равновесия дают термодинамические флуктуации для распределения пор по числу вакансий и атомов газа.

Введем $\Delta\Phi(N_1, N_2)$ — разность термодинамических потенциалов системы «твердый раствор–пора из N_1 вакансий», содержащей N_2 атомов газа, и твердого раствора атомов газа и вакансий без пор с газом при сохранении полного числа вакансий и атомов газа.

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta\Phi(N_1, N_2) - \Delta\Phi(N_1 - 1, N_2) &= \mu_1^{\text{sol}} - \mu_1^{\text{pore}}(N_1, N_2), \\ \Delta\Phi(N_1 + 1, N_2) - \Delta\Phi(N_1, N_2) &= \mu_1^{\text{sol}} - \mu_1^{\text{pore}}(N_1 + 1, N_2), \\ \Delta\Phi(N_1, N_2) - \Delta\Phi(N_1, N_2 - 1) &= \mu_2^{\text{sol}} - \mu_2^{\text{pore}}(N_1, N_2), \\ \Delta\Phi(N_1, N_2 + 1) - \Delta\Phi(N_1, N_2) &= \mu_2^{\text{sol}} - \mu_2^{\text{pore}}(N_1, N_2 + 1). \end{aligned} \quad (4)$$

Используя (4) и (1), получим при $\partial f / \partial t = 0$ в равновесном случае, когда все $\Delta\Phi > 0$ при любых аргументах, соотношения

$$f(N_1, N_2) e^{\frac{\Delta\Phi(N_1, N_2)}{T}} = f(N_1 - 1, N_2) e^{\frac{\Delta\Phi(N_1 - 1, N_2)}{T}} = f(N_1 + 1, N_2) e^{\frac{\Delta\Phi(N_1 + 1, N_2)}{T}},$$

$$f(N_1, N_2) e^{\frac{\Delta\Phi(N_1, N_2)}{T}} = f(N_1, N_2 - 1) e^{\frac{\Delta\Phi(N_1, N_2 - 1)}{T}} = f(N_1, N_2 + 1) e^{\frac{\Delta\Phi(N_1, N_2 + 1)}{T}}.$$

Поскольку N_1 и N_2 произвольно, то решением этой системы является

$$f(N_1, N_2) = A e^{-\frac{\Delta\Phi(N_1, N_2)}{T}}.$$

Это и есть распределение гетерофазных флуктуаций в равновесной системе, когда $\Delta\Phi > 0$ при любых аргументах.

2. Переход от разностного уравнения к дифференциальному

Для этого, используя (2), (3) и (5), запишем поток I в виде

$$I_{N_1-1} = W_{N_1-1, N_2; N_1, N_2} \left[f(N_1 - 1, N_2, t) - \frac{W_{N_1, N_2; N_1-1, N_2}}{W_{N_1-1, N_2; N_1, N_2}} f(N_1, N_2, t) \right] =$$

$$= W_{N_1-1, N_2; N_1, N_2} \left[f(N_1 - 1, N_2, t) - \left(\exp \frac{\Delta\Phi(N_1, N_2) - \Delta\Phi(N_1 - 1, N_2)}{T} \right) \times \right.$$

$$\left. \times f(N_1, N_2, t) \right] =$$

$$= W_{N_1-1, N_2; N_1, N_2} f_0(N_1 - 1, N_2) \left[\frac{f(N_1 - 1, N_2, t)}{f_0(N_1 - 1, N_2)} - \frac{f(N_1, N_2, t)}{f_0(N_1, N_2)} \right]. \quad (7)$$

Здесь введено обозначение $f_0(N_1, N_2) = \exp \frac{-\Delta\Phi(N_1, N_2)}{T}$, так же как и в [2]. Остальные потоки I_{N_1} , I_{N_2} , I_{N_2-1} можно получить из (2) очевидным образом. При $N_1 \gg 1$, $N_2 \gg 1$, используя (7) с точностью до членов порядка $1/N$ по сравнению с единицей и раскладывая, так же как и в [2], I_{N_i-1} около точки N_i ($i = 1, 2$), получим

$$I_{N_1-1} = I_{N_1} - \frac{\partial I_{N_1}}{\partial N_1}, \quad I_{N_2-1} = I_{N_2} - \frac{\partial I_{N_2}}{\partial N_2},$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial N_1} W_{N_1, N_2; N_1+1, N_2} \left(\frac{1}{T} \frac{\delta \Delta\Phi(N_1, N_2)}{\delta N_1} f(N_1, N_2, t) + \frac{\partial f}{\partial N_1} \right) -$$

$$- \frac{\partial}{\partial N_2} W_{N_1, N_2; N_1, N_2+1} \left(\frac{1}{T} \frac{\delta \Delta\Phi(N_1, N_2)}{\delta N_2} f(N_1, N_2, t) + \frac{\partial f}{\partial N_2} \right). \quad (8)$$

Выпишем конкретное выражение для изменения термодинамического потенциала $\Delta\Phi(N_1, N_2)$ при образовании поры с газом в твердом растворе, перенасыщенном атомами газа и вакансиями. При не очень

больших значениях поверхностного натяжения газ в порах можно считать идеальным, так как лапласовское давление в порах невелико даже для малых пор. Таким образом, легко получить [3]

$$\Delta\Phi(N_1, N_2) = \Phi^s + \Phi^{\text{pore}} - \Delta\Phi^{\text{sol}} = \frac{3\omega}{a}\sigma N_1^{2/3} + N_2 T \ln \frac{pw_0}{eT} - N_1 \mu_1^{\text{sol}} - N_2 \mu_2^{\text{pore}}, \quad (9)$$

где N_1, N_2 — количество вакансий и атомов газа, которое перешло в пору из твердого раствора, $\Phi^s = \frac{3\omega}{a}\sigma N_1^{2/3}$ — поверхностная энергия, $\Phi^{\text{pore}} = N_2 T \ln \frac{pw_0}{eT}$ — термодинамический потенциал N_2 атомов газа в поре, $-\Delta\Phi^{\text{sol}} = -N_1 \mu_1^{\text{sol}} - N_2 \mu_2^{\text{sol}}$ — изменение термодинамического потенциала твердого раствора, из которого удалены N_1 вакансий и N_2 атомов газа, $\omega = \frac{4\pi}{3}a^3$ — объем, приходящийся на один атом матрицы, a — параметр решетки матрицы, σ — поверхностное натяжение, T — температура в энергетических единицах, p — давление газа в поре, e — основание натуральных логарифмов, $w_0 = (2\pi^2 h/mT)^{3/2}$ (h — постоянная Планка, m — масса атома газа), w_0 имеет размерность объема, $\mu_1^{\text{sol}}, \mu_2^{\text{sol}}$ — химические потенциалы вакансий и атомов газа в твердом растворе.

Предполагая твердый раствор слабым, имеем для химических потенциалов хорошо известные выражения

$$\begin{aligned} \mu_1^{\text{sol}} &= \psi_1(T, p_0) + T \ln c_1, \\ \mu_2^{\text{sol}} &= \psi_2(T, p_0) + T \ln c_2, \end{aligned} \quad (10)$$

где ψ_1, ψ_2 — величины, связанные с избыточной энергией на вакансию и атом газа в твердом растворе, p_0 — внешнее давление, c_1, c_2 — концентрация вакансий и атомов газа в растворе.

Из (9) найдем химические потенциалы вакансий μ_1^{pore} и атомов газа μ_2^{pore} в поре

$$\begin{aligned} \mu_1^{\text{pore}} &= \frac{\delta(\Phi^s + \Phi^{\text{pore}})}{\delta N_1} = \frac{2\omega\sigma}{a} N_1^{-1/3} - p\omega, \\ \mu_2^{\text{pore}} &= \frac{\delta\Phi^{\text{pore}}}{\delta N_2} = T \ln \frac{pw_0}{T}. \end{aligned} \quad (11)$$

Считая газ в поре идеальным, имеем $p\omega/T = N_2/N_1$. Зная конкретное выражение для $\Delta\Phi(N_1, N_2)$, найдем

$$\frac{1}{T} \frac{\delta\Delta\Phi}{\delta N_1} = \frac{\mu_1^{\text{pore}} - \mu_1^{\text{sol}}}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{2\omega\sigma}{a} N_1^{-1/3} - p\omega - \psi_1 - T \ln c_1 \right) = -\frac{c_1 - c_{1N}}{c_1},$$

$$T \ln c_{1N} = \frac{2\omega\sigma}{a} N_1^{-1/3} - p\omega - \psi_1,$$

$$\frac{1}{T} \frac{\delta\Delta\Phi}{\delta N_2} = \frac{\mu_2^{\text{pore}} - \mu_2^{\text{sol}}}{T} = \frac{1}{T} \left(T \ln \frac{pw_0}{T} - \psi_2 - T \ln c_2 \right) = -\frac{c_2 - c_{2N}}{c_2},$$

$$c_{2N} = \frac{p\omega}{T} \delta, \quad \delta = \frac{w_0}{\omega} \exp\left(-\frac{\psi_2}{T}\right), \quad (12)$$

где c_{1N}, c_{2N} — равновесные концентрации вакансий и атомов газа у поверхности поры с газом, δ характеризует растворимость газа в матрице. Концентрации c_1 и c_2 нужно брать у поверхности поры. Они

связываются со средними концентрациями на начальной стадии распа- да твердого раствора (зарождения) и отличаются от них на поздней стадии, когда они определяются развитым диффузионным процессом в рассматриваемой системе и должны определяться из решения соот- ветствующего диффузионного уравнения [2].

Гидродинамическая скорость, как видно из (8), в пространстве чисел вакансий и атомов газа в поре есть

$$\frac{dN_1}{dt} = -W_{N_1, N_2; N_1+1, N_2} \frac{1}{T} \frac{\delta \Delta \Phi}{\delta N_1} = -W_{N_1, N_2; N_1+1, N_2} \frac{\mu_1^{\text{pore}} - \mu_1^{\text{sol}}}{T},$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -W_{N_1, N_2; N_1, N_2+1} \frac{1}{T} \frac{\delta \Delta \Phi}{\delta N_2} = -W_{N_1, N_2; N_1, N_2+1} \frac{\mu_2^{\text{pore}} - \mu_2^{\text{sol}}}{T}. \quad (13)$$

Вероятности перехода в единицу времени вакансий и атомов газа $W_{N_1, N_2; N_1+1, N_2}$, $W_{N_1, N_2; N_1, N_2+1}$ представляют собой граничные условия, определяющие взаимодействие новой фазы с ближайшим окружением. Они находятся в феноменологической теории из физических соображений, либо из вида гидродинамической скорости, которая на начальной стадии, когда диффузионные процессы вокруг новой фазы еще доста- точно не развились, также находится из физических соображений [2]. Для слабого раствора вакансий и атомов газа для этих вероятностей имеем очевидные выражения

$$W_{N_1, N_2; N_1+1, N_2} = \frac{\alpha_1 D_1}{a^2} \frac{4\pi R^2 a}{\omega} c_1 = \frac{3\alpha_1 D_1}{a^2} \frac{R^2}{a^2} c_1 = \frac{3\alpha_1 D_1}{a^2} N_1^{2/3} c_1,$$

$$W_{N_1, N_2; N_1, N_2+1} = \frac{\alpha_2 D_2}{a^2} \frac{4\pi R^2 a}{\omega} c_2 = \frac{3\alpha_2 D_2}{a^2} \frac{R^2}{a^2} c_2 = \frac{3\alpha_2 D_2}{a^2} N_1^{2/3} c_2,$$

$$0 \leq \alpha_i \leq 1, \quad i = 1, 2, \quad (14)$$

где D_1, D_2 — коэффициенты диффузии вакансий и атомов газа в твер- дом растворе, $\frac{4\pi R^2 a}{\omega} c_i$ — количество вакансий или атомов газа, кото- рое переносится за время одного скачка $\left(\frac{\alpha_i D_i}{a^2}\right)^{-1}$ на одну пору, $\alpha_1 D_1, \alpha_2 D_2$ — коэффициенты диффузии для последнего скачка на пору вакан- сий и атомов газа, которые могут отличаться от объемных коэффици- ентов диффузии. Если $\alpha_i > 1$ больше единицы, то в этом случае основ- ную роль будет играть более медленный перескок в объеме матрицы с соответствующим коэффициентом диффузии D_i в непосредственной окрестности перед последним перескоком, т.е. в этом случае нужно положить $\alpha_i = 1$.

Таким образом, формулы (14) определяют коэффициенты диффузии в пространстве чисел вакансий и атомов газа в поре. Для гидродина- мической скорости из (13), (14) получим в явном виде

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{3\alpha_2 D_2}{a^2} N_1^{2/3} \left(c_2 - \frac{N_2}{N_1} \delta \right) = \frac{3\alpha_2 D_2}{a^2} N_1^{2/3} \delta \left(\frac{c_2}{\delta} - \frac{N_2}{N_1} \right), \quad (15)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{3\alpha_1 D_1}{a^2} N_1^{2/3} (c_1 - c_{1N}) = \frac{3\alpha_1 D_1}{a^2} N_1^{2/3} c_{1\infty} \times$$

$$\times \left(\frac{\Delta}{c_{1\infty}} - \frac{2\sigma\omega}{aT} N_1^{-1/3} + \frac{N_2}{N_1} - \frac{p_0\omega}{T} \right). \quad (16)$$

Из (12) следует, что

$$c_{1N} \cong c_{1\infty} \left(1 + \frac{2\sigma\omega}{aT} N_1^{-1/3} - \frac{N_2}{N_1} + \frac{p_0\omega}{T} \right),$$

$$c_{1\infty} = c_{1\infty}(p_0, T) = \exp \left(-\frac{\psi_1 + p_0\omega}{T} \right),$$

$\Delta = c_1 - c_{1\infty}(p_0, T)$ — пересыщенность вакансий, отсчитанная от соответствующей равновесной концентрации. Здесь учтено, что при достаточной мощности стоков и источников вакансий, которая, как правило, в реальном кристалле имеется, равновесная концентрация вакансий определяется соотношением [4]

$$\mu_1^{\text{sol}} = \psi_1(p_0, T) + T \ln c_{1\infty}(p_0, T) = -p_0\omega,$$

где $-p_0\omega$ — добавочная работа образования вакансий в твердом теле, находящемся под внешним давлением p_0 . Из (16) видно, что при отсутствии пересыщения $\Delta = 0$ поток вакансий в пору с давлением $\frac{p\omega}{T} = \frac{N_2}{N_1}$ определяется разностью давлений в поре с учетом лапласовского и внешнего.

Формулы (14)–(16) полностью определяют коэффициенты в кинетическом уравнении (8), описывающем диффузионный распад твердого раствора с образованием пор с газом.

3. Критерий крупных и малых пор

Как видно из (8), решить кинетическое уравнение в общем виде не представляется возможным. Поэтому найдем соотношение параметров в коэффициентах уравнения (8), при которых оно эффективно одномеризуется. Для этого вычислим характерное время τ_0 , за которое количество газа в поре подстраивается к количеству вакансий в ней (размеру поры), и характерное время τ_g , за которое количество вакансий в поре подстраивается к количеству газа в ней.

Из (15) получим, считая газ быстро подстраивающимся к количеству вакансий,

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{1}{\tau_0} \left(N_1 \frac{c_2}{\delta} - N_2 \right) \rightarrow 0, \quad (17)$$

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{3\alpha_2 D_2}{a^2} N_1^{-1/3} \delta. \quad (18)$$

Подставляя в этом случае равновесное значение газа $N_2 = \frac{c_2}{\delta} N_1$ в (16), получим

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{3\alpha_1 D_1}{a^2} c_{1\infty} \left(\frac{\Delta c_2}{\delta} + \frac{\Delta}{c_{1\infty}} - \eta N_1^{-1/3} \right) N_1^{2/3},$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{c_2}{\delta} \frac{dN_1}{dt}, \quad \eta = \frac{2\sigma\omega}{aT}, \quad (19)$$

где $\Delta c_2 = c_2 - \frac{p_0 \omega}{T} \delta$ — эффективная пересыщенность атомами газа в твердом растворе, находящемся под внешним давлением p_0 . Изменение вакансий в поре является наиболее медленным процессом, и в масштабе времени $t \gg \tau_0 \frac{dN_2}{dt} \cong 0$.

Если вакансии двигаются достаточно быстро по сравнению с атомами газа и критический размер достаточно мал (большая пересыщенность), то вакансии (размер поры) подстраиваются к количеству газа, который содержится в поре.

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{1}{\tau_g} (N_1 - \tilde{N}_1) \rightarrow 0,$$

$$\frac{1}{\tau_g} = \frac{3\alpha_1 D_1}{a^2} c_{1\infty} \tilde{N}_1^{-1/3} \left(\frac{2}{3} \eta \tilde{N}_1^{-1/3} - \frac{\Delta}{c_{1\infty}} + \frac{p_0 \omega}{T} \right), \quad (20)$$

где \tilde{N}_1 — равновесное значение числа вакансий, к которому подстраивается количество вакансий при заданном количестве газа N_2 . Оно определяется из условия $\frac{dN_1}{dt} = 0$. Опуская значок тильда, имеем

$$\eta N_1^{2/3} - \frac{\Delta}{c_{1\infty}} N_1 + \frac{p_0 \omega}{T} N_1 = N_2. \quad (21)$$

Таким образом, в этом случае в масштабе времени $t \gg \tau_g$ получим, подставляя (21) в (15),

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{3\alpha_2 D_2}{a^2} N_1^{2/3} \delta \left(\frac{\Delta c_2}{\delta} + \frac{\Delta}{c_{1\infty}} - \eta N_1^{-1/3} \right), \quad (22)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{\partial N_1}{\partial N_2} \frac{dN_2}{dt} = \left(\frac{2}{3} \eta N_1^{-1/3} - \frac{\Delta}{c_{1\infty}} + \frac{p_0 \omega}{T} \right)^{-1} \frac{dN_2}{dt}. \quad (23)$$

Скорость роста поры в этом случае определяется наиболее медленным изменением газа в поре. Критический размер поры, когда ее скорость обращается в нуль, в обоих случаях одинаков.

$$N_c^{1/3} = \frac{\eta}{\frac{\Delta c_2}{\delta} + \frac{\Delta}{c_{1\infty}}}. \quad (24)$$

Таким образом, имеем соотношение для одинаковых пор $N_1 = \tilde{N}_1$

$$\frac{\tau_g}{\tau_0} = \frac{\alpha_2 D_2 \delta}{\alpha_1 D_1 c_{1\infty}} \frac{1}{\left(\frac{2}{3} \eta N_1^{-1/3} - \frac{\Delta}{c_{1\infty}} + \frac{p_0 \omega}{T} \right)}. \quad (25)$$

Отсюда следует, что если $\tau_g/\tau_0 \gg 1$, то это критерий крупных пор (их размер особенно сказывается на поздней стадии, когда $\Delta \rightarrow 0$), и нужно пользоваться формулами (17), (19). Если $\tau_g/\tau_0 \ll 1$ — критерий малых пор, то нужно пользоваться формулами (20), (22).

Для начальной стадии диффузионного распада (зародышеобразования новой фазы) особенно важен спектр до критического размера, после которого поры с газом становятся уже стабильными и жизнеспособными. Поэтому выпишем критерий для пор с критическим размером. Подставляя в в (25) N_c из (24), получаем

$$\frac{\tau_g}{\tau_0} = \frac{\alpha_2 D_2 \delta}{\alpha_1 D_1 c_{1\infty}} \frac{3}{2} \frac{1}{\frac{\Delta c_2}{\delta} - \frac{1}{2} \frac{\Delta}{c_{1\infty}} + \frac{3}{2} \frac{p_0 \omega}{T}}. \quad (26)$$

Отметим, что все наши соотношения годятся, если

$$\frac{\Delta c_2 c_{1\infty}}{\delta \Delta} > \frac{1}{2} - \frac{3}{2} \frac{p_0 \omega c_{1\infty}}{\Delta}.$$

В противном случае при бывших пересыщенностях или большой растворимости газа, т.е. в случае

$$\frac{\Delta c_2 c_{1\infty}}{\delta \Delta} < \frac{1}{2} - \frac{3}{2} \frac{p_0 \omega c_{1\infty}}{\Delta},$$

растут поры без газа, который становится несущественным.

4. Редуцированные кинетические уравнения для крупных и малых пор

Кинетическое уравнение (8) существенно упрощается и становится эффективно одномерным для таких параметров в уравнении, при которых выполняются критерии крупных или малых пор. Если какие-либо критерии выполняются, то происходит соответствующая подстройка. В нулевом приближении по отношению к $(\tau_g/\tau_0)^{-1} \ll 1$ или $\tau_g/\tau_0 \ll 1$ функция распределения приобретает вид

$$f(N_1, N_2, t) = \varphi(N_1, t) \delta \left(N_2 - \frac{c_2}{\delta} N_1 \right), \quad \left(\frac{\tau_g}{\tau_0} \right)^{-1} \ll 1, \quad (27)$$

где $\delta(\dots)$ — знак дельта-функции,

$$f(N_1, N_2, t) = \varphi(N_2, t) \delta(N_1 - N_1(N_2)), \quad \frac{\tau_g}{\tau_0} \ll 1,$$

где $N_1(N_2)$ находится из (21).

Подставляя выражения (27) для f и интегрируя по подстраиваемой переменной, в первом случае по N_1 и во втором по N_2 , получим редуцированные уравнения для крупных и малых пор с газом.

$$\frac{\partial \varphi(N_1, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial N_1} W_{N_1, N_2; N_1+1, N_2} \times \\ \times \left\{ \frac{1}{T} \frac{\delta \Delta \Phi(N_1, N_2)}{\delta N_1} \varphi + \frac{\partial \varphi}{\partial N_1} \right\} \Bigg|_{N_2=N_2(N_1)=\frac{c_2}{\delta} N_1}, \quad \left(\frac{\tau_g}{\tau_0} \right)^{-1} \ll 1,$$

$$\frac{\partial \varphi(N_2, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial N_2} W_{N_1, N_2; N_1, N_2+1} \times$$

$$\times \left\{ \frac{1}{T} \frac{\delta \Delta \Phi(N_1, N_2)}{\delta N_2} \varphi + \frac{\partial \varphi}{\partial N_2} \right\} \Big|_{N_1=N_1(N_2)}, \quad \frac{\tau_g}{\tau_0} \ll 1. \quad (28)$$

Здесь мы учли, что $\int \delta dN_i = 1$; $\int \delta' dN_i = \int \delta'' dN_i = 0$ с пределами вне точки подстройки.

$\int \frac{\partial}{\partial N_k} J_{N_i} dN_i = 0$ для подстраиваемой переменной, так как пределы интегрирования лежат вне точки подстройки.

Как видно, редуцированные уравнения также записываются в виде дивергенции от потока, но уже одномерной. Соответствующий поток определяет поток пор с определенным соотношением в них числа вакансий и атомов газа, которое определяется условием подстройки.

Для того чтобы вычислить поток зародышей газовых пор, необходимо знать разложение изменения термодинамического потенциала (9) при образовании в твердом растворе поры с газом около критической точки N_{1c}, N_{2c} . Производные от термодинамического потенциала (9) в критической точке N_{1c}, N_{2c} будут

$$\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial N_1} \Big|_{N_{1c}, N_{2c}} = \frac{\delta \Delta \Phi}{\delta N_2} \Big|_{N_{1c}, N_{2c}} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Delta \Phi}{\partial N_1^2} \Big|_{N_{1c}, N_{2c}} = -\frac{2}{3} \frac{\tau \omega}{a} N_{1c}^{-4/3} + \frac{N_{2c} T}{N_{1c}},$$

$$\frac{\partial^2 \Delta \Phi}{\partial N_2^2} \Big|_{N_{1c}, N_{2c}} = \frac{T}{N_{2c}}, \quad \frac{\partial^2 \Delta \Phi}{\partial N_1 \partial N_2} \Big|_{N_{1c}, N_{2c}} = -\frac{T}{N_{1c}}. \quad (29)$$

Здесь N_{1c} дается (24), а $N_{2c} = \frac{c_2}{\delta} N_{1c}$ в случае $(\tau_g/\tau_0)^{-1} \ll 1$ и

$$N_{2c} = \eta N_{1c}^{2/3} - \frac{\Delta}{c_{1\infty}} N_{1c} + \frac{p_0 \omega}{T} N_{1c}$$

при $\tau_g/\tau_0 \ll 1$.

Для подстраиваемой переменной имеем

$$N_2(N_1) - N_{2c}(N_{1c}) = \frac{c_2}{\delta} (N_1 - N_{1c}), \quad \left(\frac{\tau_g}{\tau_0} \right)^{-1} \ll 1, \quad \frac{\delta N_2}{\delta N_1} = \frac{c_2}{\delta},$$

$$N_1(N_2) - N_{1c}(N_{2c}) = \frac{\delta N_1}{\delta N_2} \Big|_{N_{1c}, N_{2c}} (N_2 - N_{2c}), \quad \frac{\tau_g}{\tau_0} \ll 1,$$

$$\frac{\delta N_1}{\delta N_2} \Big|_{N_{1c}, N_{2c}} = \left(\frac{2}{3} \eta N_{1c}^{-1/3} - \frac{\Delta}{c_{1\infty}} + \frac{p_0 \omega}{T} \right)^{-1} = \frac{3}{2} \left(\frac{\Delta c_2}{\delta} - \frac{\Delta}{2c_{1\infty}} + \frac{3p_0 \omega}{2T} \right)^{-1}. \quad (30)$$

$\Delta \Phi(N_1, N_2)$ вблизи критической точки N_{1c}, N_{2c} имеет вид

$$\Delta \Phi(N_1, N_2) = \Delta \Phi(N_{1c}, N_{2c}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta \Phi}{\partial N_1^2} \Big|_{N_{1c}, N_{2c}} (N_1 - N_{1c})^2 +$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta \Phi}{\partial N_2^2} \Big|_{N_{1c}, N_{2c}} (N_2 - N_{2c})^2 + \frac{\partial^2 \Delta \Phi}{\partial N_1 \partial N_2} \Big|_{N_{1c}, N_{2c}} (N_1 - N_{1c})(N_2 - N_{2c}). \quad (31)$$

Подставив в формулу (9) для $\Delta\Phi|_{N_{1c}, N_{2c}}$ значения N_{1c} и N_{2c} , в обоих случаях крупных и малых пор получаем одно и то же выражение

$$\begin{aligned}\Delta\Phi(N_{1c}, N_{2c}) &= \frac{3\omega}{a} \sigma N_{1c}^{2/3} + N_{2c} \left(T \ln \frac{p w_0}{T} - \mu_2^{\text{sol}} \right) - N_{2c} T - N_{1c} \mu_1^{\text{sol}} = \\ &= \frac{\omega \sigma}{a} N_{1c}^{2/3} = \frac{4\pi}{3} \sigma \left(\frac{3}{4\pi} \omega \right)^{2/3} N_{1c}^{2/3}.\end{aligned}\quad (32)$$

Здесь учтено, что согласно (10) и (11) $p\omega/T = N_{2c}/N_{1c}$, $\mu_1^{\text{sol}} = \mu_1^{\text{pore}} = (2\sigma\omega/a)N_{1c}^{-1/3} - p\omega$, $\mu_2^{\text{sol}} = \mu_2^{\text{pore}}$; все величины берутся в критической точке.

Вычислим теперь оставшуюся часть (31) с учетом подстройки, используя (29), (30). Обозначив ее как

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta\Phi}{\partial N_i^2} (N_i - N_{ic})^2 = A_i (N_i - N_{ic})^2,$$

получим

$$\begin{aligned}A_1 &= \left[\frac{1}{2} \left(-\frac{2}{3} \frac{\sigma\omega}{a} N_{1c}^{-4/3} + \frac{N_{2c}}{N_{1c}^2} T \right) + \frac{T}{2N_{2c}} \left(\frac{\delta N_2}{\delta N_1} \right)^2 \right]_{N_{1c}, N_{2c}} - \\ &- \frac{T}{N_{1c}} \frac{\delta N_2}{\delta N_1} \Big|_{N_{1c}, N_{2c}} \Big] = -\frac{4\pi}{9} \sigma \left(\frac{3\omega}{4\pi} \right)^{2/3} N_{1c}^{-4/3}, \quad \left(\frac{\tau_g}{\tau_0} \right)^{-1} \ll 1, \\ A_2 &= \left[\frac{1}{2} \left(-\frac{2}{3} \frac{\sigma\omega}{a} N_{1c}^{-4/3} + \frac{N_{2c}}{N_{1c}^2} T \right) + \left(\frac{\delta N_1}{\delta N_2} \right)^2 \right]_{N_{1c}, N_{2c}} + \\ &+ \frac{1}{2} \frac{T}{N_{2c}} - \frac{T}{N_{1c}} \left(\frac{\delta N_1}{\delta N_2} \right) \Big|_{N_{1c}, N_{2c}} \Big] = -\frac{4\pi}{9} \sigma \left(\frac{3\omega}{4\pi} \right)^{2/3} N_{1c}^{-4/3} \times \\ &\times \left[\frac{2}{3} \frac{c_2}{\delta} - \frac{1}{3} \frac{\Delta}{c_{1\infty}} + \frac{1}{3} \frac{p_0\omega}{T} \right]^{-1} \frac{\delta}{c_2}, \quad \frac{\tau_g}{\tau_0} \ll 1.\end{aligned}\quad (33)$$

Для вычисления потока пор с газом на интервале времени, когда установился и существует стационарный поток, нужно решить уравнения

$$-I_{N_1, N_2(N_1)} = W_{N_1, N_2(N_1); N_1+1, N_2(N_1)} \left(\frac{1}{T} \frac{\delta \Delta\Phi(N_1, N_2(N_1))}{\delta N_1} \varphi(N_1) + \frac{\partial \varphi}{\partial N_1} \right),$$

$$N_2(N_1) = \frac{c_2}{\delta} N_1, \quad \left(\frac{\tau_g}{\tau_0} \right)^{-1} \ll 1,$$

$$-I_{N_1(N_2), N_2} = W_{N_1(N_2), N_2; N_1(N_2), N_2+1} \left(\frac{1}{T} \frac{\delta \Delta\Phi(N_1(N_2), N_2)}{\delta N_2} \varphi(N_2) + \frac{\partial \varphi}{\partial N_2} \right),$$

$$\frac{2}{3} \eta N_1^{2/3} (N_2) - \left(\frac{\Delta}{c_{1\infty}} - \frac{p_0 \omega}{T} \right) N_1 (N_2) = N_2, \quad \frac{\tau_g}{\tau_0} \ll 1. \quad (34)$$

$\Delta\Phi$ и W определяются (9) и (14).

Для решения (34) нужно определить граничные условия при $N_1 \rightarrow 0$, $N_2 \rightarrow 0$. Поры очень малых размеров несущественны. Следовательно, можно продолжать макроскопическое описание вплоть до самых малых размеров пор. Это означает, что нужно принять, что скопления вакансий и атомов газа, на которых образуются поры с газом, подчиняются тем же соотношениям, что и макроскопические поры. Таким образом,

$$\begin{aligned} \varphi(N_1)|_{N_1 \rightarrow 0} &= c_1 c_2^{c_2/\delta}, \quad (\tau_g/\tau_0)^{-1} \ll 1, \\ \varphi(N_2)|_{N_2 \rightarrow 0} &= c_2 c_1^{N_1}, \quad \tau_g/\tau_0 \ll 1, \\ \eta N_1^{2/3} - \left(\frac{\Delta}{c_{1\infty}} - \frac{p_0 \omega}{T} \right) N_1 &= 1. \end{aligned} \quad (35)$$

В (35) учтено, что в первом случае на одну вакансию подстраивается c_2/δ атомов газа. Во втором случае на атом газа подстраивается N_1 вакансий. Это означает, что учитываются наиболее вероятные скопления.

Уравнения (34) легко решаются [2]. В результате с учетом острого максимума $\Delta\Phi$ получим поток на один узел матрицы

$$I_i = B_i W_i \left(-\frac{1}{2} \frac{\delta^2 \Delta\Phi}{T \delta N_i^2} \right)^{1/2} \Big|_{N_{1c}, N_{2c}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp \left(-\frac{\Delta\Phi(N_{1c}, N_{2c})}{T} \right).$$

Теперь нужно только подставить соответствующие B_i из (35), W_i из (14), $(-\frac{1}{2} \frac{\delta^2 \Delta\Phi}{T \delta N_i^2})^{1/2}$ из (33) и $\Delta\Phi(N_{1c}, N_{2c})$ из (32). Тогда

$$\begin{aligned} I_{N_1, N_2(N_1)} &= c_1 c_2^{c_2/\delta} \frac{3\alpha_1 D_1}{a^2} c_1 \left(\frac{4\pi \sigma \left(\frac{3\omega}{4\pi} \right)^{2/3}}{9 T} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \times \\ &\times \exp \left(-\frac{4\pi \sigma \left(\frac{3\omega}{4\pi} \right)^{2/3}}{3 T} N_{1c}^{2/3} \right), \quad \left(\frac{\tau_g}{\tau_0} \right)^{-1} \ll 1, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_{N_1(N_2), N_2} &= c_2 c_1^{N_1} \frac{3\alpha_2 D_2}{a^2} c_2 \left(\frac{4\pi \sigma \left(\frac{3\omega}{4\pi} \right)^{2/3}}{9 T} \right)^{1/2} \left(\frac{\delta}{c_2} \right)^2 \left[\frac{2}{3} \frac{c_2}{\delta} - \frac{1}{3} \frac{\Delta}{c_{1\infty}} + \right. \\ &\left. + \frac{1}{3} \frac{p_0 \omega}{T} \right]^{-1} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp \left(-\frac{4\pi \sigma \left(\frac{3\omega}{4\pi} \right)^{2/3}}{3 T} N_{1c}^{2/3} \right), \quad \frac{\tau_g}{\tau_0} \ll 1. \end{aligned} \quad (36)$$

Как видно из (36), при $(\tau_g/\tau_0)^{-1} \ll 1$ газ изменяет только критический размер поры N_{1c} . Во втором случае $\tau_g/\tau_0 \ll 1$ влияние газа более существенно.

Время существования стационарных потоков (36) определяется, так же как и в [2],

$$\frac{\delta N_{0i}^2}{W_i} \lesssim \frac{\delta N_{0i}}{\dot{N}_{1c}}, \quad \delta N_{0i} = \left(-\frac{1}{2} \frac{1}{T} \frac{\delta^2 \Delta \Phi}{\delta N_i^2} \right)^{-1/2} \Bigg|_{N_{1c}, N_{2c}} \quad (37)$$

Здесь \dot{N}_{1c} — скорость изменения со временем критического размера поры. Если

$$\frac{\delta N_{0i}^2}{W_i} > \frac{\delta N_{0i}}{\dot{N}_{1c}},$$

то, как показано в [2], скорость движения критической точки достаточно велика и время прохождения области δN_{0i} вокруг нее в результате ее движения меньше диффузионного времени прохождения этой области. Это означает, что начиная с этого момента диффузионный член в (8) мал и его можно не учитывать. Обратное неравенство в (37) определяет время начала асимптотической по времени стадии распада твердого раствора. На этой стадии начинает уменьшаться поток зародышей и со временем становится отрицательным ($I < 0$). Эта стадия исследована в [5]. После подстановки в (37), (33) и (13) получим

$$\left(\frac{4\pi \sigma}{9 T} \left(\frac{3\omega}{4\pi} \right)^{2/3} \right)^{-1} \left(\frac{3\alpha_1 c_1 D_1}{a^2} \right)^{-1} \lesssim \frac{N_{1c}^{2/3}}{\dot{N}_{1c}}, \quad \left(\frac{\tau_g}{\tau_0} \right)^{-1} \ll 1,$$

$$\left(\frac{\delta}{c_2} \right)^{-1/2} \left[\frac{2 c_2}{3 \delta} - \frac{1}{3} \frac{\Delta}{c_{1\infty}} + \frac{1}{3} \frac{p_0 \omega}{T} \right]^{1/2} \left[\frac{4\pi \sigma}{9 T} \left(\frac{3\omega}{4\pi} \right)^{2/3} \right]^{-1} \times$$

$$\times \left(\frac{3\alpha_2 c_2 D_2}{a^2} \right)^{-1} \lesssim \frac{N_{1c}^{2/3}}{\dot{N}_{1c}}, \quad \frac{\tau_g}{\tau_0} \ll 1. \quad (38)$$

Учет закона сохранения атомов газа дает закон изменения на поздней стадии \dot{N}_{1c} , и (38) тогда в явном виде определяет интервал времени стационарности потоков зародышей пор с газом.

В заключение отметим, что полученное кинетическое уравнение может быть обобщено на случаи, когда атомы газа взаимодействуют друг с другом, образуют комплексы с вакансиями или другими примесями, образуются в результате облучения.

Работа выполнена при частичной поддержке Международного научного фонда в рамках проекта ISF-U2 000.

Список литературы

- [1] Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М. (1988).
- [2] Слезов В.В., Шмельцер Ю. ФТТ **36**, 2, 353 (1994).
- [3] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М. (1964).
- [4] Слезов В.В. ФТТ **35**, 3, 814 (1993).
- [5] Слезов В.В. Металлофизика **3**, 1, 21 (1981).