

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРЕННОГО ГАЗА НА КИНЕТИКУ СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

А. Е. Волков, А. И. Рязанов

Исследовано влияние растворенного газа на процесс структурной релаксации в неравновесной аморфной системе (аморфном сплаве). Подобные неравновесные аморфные системы возникают в результате быстрого (со скоростями $\sim 10^5 \div 10^7$ К/с) охлаждения металлических расплавов и образования при этом металлических стекол. Структурная релаксация неравновесных аморфных сплавов, содержащих растворенные газовые атомы, к состоянию с более высокой плотностью происходит быстрее, чем в аналогичных неравновесных аморфных сплавах в отсутствие растворенного газа, так как в результате роста образующихся газовых пузырьков происходит уплотнение неравновесной аморфной матрицы вблизи растущих пузырьков.

Определена стационарная скорость зарождения газовых пор в металлических стеклах. Полученные низкие значения барьеров нуклеации ($\sim 1 \div 3$ эВ) газовых пор в металлических стеклах указывают на возможность образования при повышенных температурах подобных пор в релаксирующих аморфных сплавах с высокой температурой стеклования (например, аморфные сплавы типа Ni-Nb, $T \sim 800 \div 900$ К), что приводит к ускорению структурной релаксации этих сплавов. Показано, что плотность упаковки атомов газа в «критической» поре может достигать величины $\eta \approx 0.3 \div 0.4$, т. е. плотность атомов газа в «критической» поре соответствует плотности атомов в жидкости.

Аморфные металлические сплавы (металлические стекла) обладают рядом уникальных физических свойств, к которым в первую очередь относятся высокие механические, коррозионные и магнитные свойства этих сплавов. Изучение структуры аморфных сплавов и ее изменений с течением времени является одной из основных физических задач, решение которой позволяет выяснить устойчивость во времени повышенных физических свойств аморфных сплавов.

Отсутствие дальнего порядка в аморфных системах не позволяет применить к ним хорошо разработанные методы, основанные на трансляционной симметрии. Поэтому хотя в последние годы и достигнут определенный успех в построении различных моделей структуры металлических стекол [¹⁻³], однако единая теория структуры аморфных сплавов в настоящее время отсутствует.

При исследовании физических свойств аморфных сплавов особый интерес представляет изучение структурной релаксации этих сплавов. Сущность явления релаксации состоит в том, что в процессе получения аморфного сплава вблизи температуры стеклования T_g происходит резкое уменьшение подвижности атомов. Поэтому первоначальная структура металлического стекла соответствует замороженной при температуре $T \approx T_g$ (T_g — температура стеклования) структуре переохлажденного расплава. С течением времени эта структура релаксирует к состоянию, которое характеризуется большей плотностью, меньшей подвижностью атомов и несколько иным композиционным локальным порядком [⁴]. Этот процесс в свою очередь может вызвать резкие изменения физических свойств металлического стекла. Отметим, что подобное явление структур-

ной релаксации свойственно не только аморфным сплавам, но и другим твердым аморфным системам неметаллического типа, полученным быстрой закалкой расплава.

Анализу процесса релаксации аморфных сплавов посвящен ряд работ [5-9]. В настоящей работе исследуется влияние растворенного в аморфной матрице газа на процесс ее структурной релаксации. Выделение растворенного газа в мелкие, флуктуационно-образующиеся поры в локальных областях аморфной матрицы с низкой плотностью может стабилизировать эти образующиеся поры. Дальнейший интенсивный рост газонаполненных пор вызывает повышение плотности атомов неравновесной аморфной матрицы вблизи растущих пор, тем самым ускоряя процесс ее структурной релаксации.

Процесс образования газовых пор в неравновесном аморфном сплаве представляет собой фазовый переход первого рода в двухкомпонентной системе, которая характеризуется избыточным объемом неравновесной аморфной системы (в расчете на один атом) по отношению к равновесному состоянию этой системы, а также определенной концентрацией пересыщенного раствора газовых атомов, находящихся в неравновесной аморфной системе.

Для описания процесса зарождения газовых пор удобно ввести функцию распределения газовых пор по «размерам» $f(x, V)$, которыми являются количество атомов газа x , находящихся в поре, и величина объема V , выделившегося в пору в результате уплотнения неравновесной аморфной матрицы вблизи поры.

Изменение функции распределения пор по «размерам» описывается двумерным уравнением Фоккера—Планка. Решение подобных задач в одномерном случае основано на построении функции распределения f_0 , обеспечивающей детальное равновесие в пространстве «размеров» [10]. Однако для двумерного уравнения Фоккера—Планка в общем случае невозможно построить такую функцию распределения $f_0(x, V)$, которая, гнуляя поток зародышей в каждой точке пространства размеров, обеспечивает детальное равновесие [11, 12]. Поэтому прямое использование метода Зельдовича, развитого для одномерного случая, в двумерном случае невозможно. В настоящей работе получены стационарная скорость зарождения и стационарная функция распределения газовых пор по «размерам» в неравновесной аморфной системе в зависимости от ее плотности, концентрации растворенных в ней атомов газа, температуры, что дает возможность исследовать влияние растворенных атомов газа на процесс структурной релаксации неравновесной аморфной системы.

1. Кинетика зарождения газовых пор в неравновесной аморфной системе в присутствии растворенных атомов газа

Для описания процесса образования пор в этой системе выберем в качестве «размеров» пор количество атомов газа x , находящихся в поре, и величину объема V , выделившегося в пору в результате уплотнения неравновесной аморфной матрицы вблизи поры. Далее введем функцию распределения зародышей по размерам $f(x, V, t)$, такую, что величина $f(x, V, t) dV dx$ представляет собой количество пор в единице объема аморфной матрицы, в момент времени t , размером $x \div x + dx$, $V \div V + dV$.

Структурное уплотнение неравновесного металлического стекла происходит в результате диффузионных процессов, характеризующихся как перемещением одиночных атомов, так и возможными перестройками групп атомов. Поэтому будем считать, что объем поры увеличивается (уменьшается) на величину объема v , распределенную в интервале $0 \leq v \leq v_{\max}$ в результате возможных изменений в положениях атомов матрицы в приповерхностном слое поры, и на величину v_p при присоединении (испарении) к поре атома газа.

Исходя из этого для описания процесса роста образующейся газовой поры, введем вероятности испарения Q_α и присоединения P_α ($\alpha=v, x$) к поре в единицу времени атомов газа ($\alpha=x$) и объема ($\alpha=v$).

Изменение во времени функции распределения $f(x, V; t)$ описывается с помощью кинетического уравнения Фоккера—Планка

$$df/dt = -\partial \mathcal{J}_x / \partial x - \partial \mathcal{J}_V / \partial V, \quad (1)$$

где

$$\mathcal{J}_\alpha = A_\alpha f - \partial (B_\alpha f) / \partial x_\alpha \quad (\alpha=x, V). \quad (2)$$

Кинетические коэффициенты A_α и B_α определяют соответственно «гидродинамическую» скорость роста зародышей пор и их коэффициент диффузии в пространстве «размеров»

$$A_x = P_x - Q_x, \quad A_V = \int_0^{v_{\max}} dv v (P_v - Q_v),$$

$$B_x = (P_x + Q_x)/2, \quad B_V = \int_0^{v_{\max}} dv v^2 (P_v + Q_v)/2. \quad (3)$$

Вероятность поглощения P_v газовой порой объема v определяется процессом уплотнения приповерхностного слоя поры в результате возможных диффузионных перескоков атомов, составляющих приповерхностный слой поры, в глубь аморфной матрицы («испарение» атомов). Процесс поглощения порой объема v носит флуктуационный

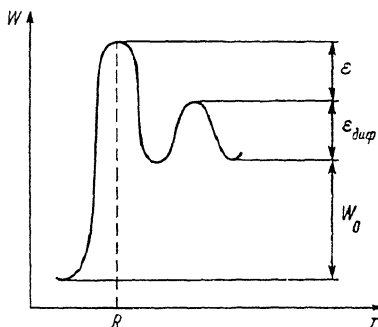


Рис. 1. Вид потенциального рельефа для диффузионных перескоков атомов аморфной матрицы вблизи поверхности газовой поры с радиусом R .

характер, поэтому вероятность P_v определяется флуктуационным барьером $W(v)$

$$P_v = C \exp [-W(v)/T],$$

C — постоянная; $W(v) = W_0 + \varepsilon'$; W_0 — минимальная работа, связанная с присоединением к поре объема v ; $\varepsilon' = \varepsilon + \varepsilon_{\text{диф}}$ — энергетический барьер, необходимый для диффузионного смещения атомов поверхностного слоя поры; $\varepsilon_{\text{диф}}$ — средний энергетический барьер для диффузионных перескоков атомов в объеме неравновесной аморфной матрицы; ε — дополнительный приповерхностный барьер, связанный с искажением структуры аморфной матрицы вблизи поверхности поры (рис. 1).

Минимальная работа определяется выражением

$$W_0 = \Delta G(n_R, v) + F_g^b(V+v, x) - F_g^b(V, x) + R_s(V+v, x) - R_s(V, x) - TS_{\text{конф}}.$$

Здесь $\Delta G(n_R, v)$ — изменение гиббсовской энергии приповерхностного слоя в результате его уплотнения при выделении в пузырек объема v ; n_R — плотность приповерхностного слоя до момента выделения объема v в пузырек; $F_g^b(V, x)$ — свободная энергия газа в пузырьке размера (V, x) ; $R_s(V, x)$ — поверхностная энергия; $S_{\text{конф}}$ — конфигурационная энтропия, связанная с возможностью «испарения» атома из любого элемента поверхности.

Максимальное изменение плотности материала при релаксации металлических стекол не превышает 0.5 % [2, 7], поэтому различие равно-

весного и несрелаксированного состояния можно характеризовать наличием некоторого избыточного объема. В связи с этим разложим гиббсовскую энергию неравновесной системы в ряд по степеням $n_e - n$, где n — плотность атомов в неравновесной аморфной системе, n_e — плотность атомов в равновесной системе,

$$G = G_0 + \frac{1}{2\chi V_e} \left(\frac{n_e - n}{n} \right)^2. \quad (4)$$

χ , G_0 — изотермическая сжимаемость и энергия Гиббса равновесной аморфной системы объемом V_e .

Используя разложение (4), получим следующее выражение для минимальной работы W_0 по присоединению к поре объема v :

$$W_0 = -\frac{v}{\chi} \left(\frac{n_e - n_R}{n_R} \right) + \frac{\partial}{\partial V} (R_s + F_g^b) v - T \ln (4\pi\lambda n_R),$$

R — радиус газовой поры, $\Omega = 4\pi R^3/3 = xv_g + V$, λ — средняя длина диффузионного перескока атомов аморфной матрицы.

Вероятность поглощения газовой порой объема v в результате уплотнения ее приповерхностного слоя равна

$$P_v = C (4\pi R^2/\lambda) D (n_R) n_R \exp [-(a_R v + \epsilon)/T],$$

$$a_R = -\frac{1}{\chi} \left(\frac{n_e - n_R}{n_R} \right) + \frac{\partial}{\partial V} (R_s + F_g^b).$$

Здесь $D(n_R, T) = v\lambda^2 \exp [-\epsilon_{\text{диф}}(n_R)/T]$ — коэффициент диффузии атомов матрицы в приповерхностном слое поры.

Вероятность испарения газовой порой объема v в единицу времени Q_v определяется плотностью атомов в приповерхностном слое поры и их диффузионной скоростью преодоления приповерхностного барьера ϵ

$$Q_v = C (4\pi R^2/\lambda) D(n_R) n_R \exp(-\epsilon/T).$$

Постоянная C находится из условия нормировки, выражающего тот факт, что в результате одиночного акта «присоединения» или «испарения» атома порой испаряется или поглощается объем, лежащий в интервале $0 \leq v \leq v_{\text{max}}$. Условие нормировки имеет следующий вид:

$$C \int_{-v_{\text{max}}}^{v_{\text{max}}} [\theta(v) \exp(-a_R v/T) + \theta(-v)] dv = 1,$$

$$\theta(v) = \begin{cases} 1, & v \geq 0, \\ 0, & v < 0. \end{cases}$$

В интересующем интервале температур в аморфных сплавах выполняется соотношение $(a_R v_m/T) \ll 1$, поэтому $C = (2v_m)^{-1}$.

В результате процесса испарения порой объема v атомы аморфной матрицы достраивают приповерхностный слой поры. Исходя из этого, легко получить оценку максимального присоединенного объема v_{max} , считая, что средний объем, испаряемый пузырьком в результате единичного акта, равен $\bar{v}_{\text{исп}} = 1/n_R$. С другой стороны, $\bar{v}_{\text{исп}} = \int_0^{v_{\text{max}}} v Q_v dv / \int_0^{v_{\text{max}}} Q_v dv = v_{\text{max}}/2$, поэтому $v_{\text{max}} \approx 2/n_R$.

Таким образом, окончательно получим следующие выражения для вероятностей P_v и Q_v :

$$P_v = (\pi R^2/\lambda) n_R^2 D(n_R) \exp [-(a_R v + \epsilon)/T],$$

$$Q_v = (\pi R^2/\lambda) n_R^2 D(n_R) \exp(-\epsilon/T). \quad (5)$$

Из соотношений (5) и определения (3) с учетом $(a_R v_m / T) \ll 1$ получим выражения для кинетических коэффициентов A_V, B_V

$$A_V = -\frac{4\pi R^2}{3\lambda} D(n_R) e^{-\varepsilon/T} \frac{a_R}{n_R T}, \quad B_V = \frac{4\pi R^2}{3\lambda n_R} D(n_R) e^{-\varepsilon/T}. \quad (6)$$

Аналогичным образом вычисляются вероятности присоединения и испарения атомов газа на поверхности поры. Процесс испарения или поглощения порой одного атома газа связан соответственно с уменьшением или увеличением объема пузырька на величину v_p , поэтому

$$Q_x = (4\pi R^2 / \lambda) D_x n_R c_0 \exp\{-[\varepsilon_x - \partial(R_s + F_p^b) / \partial x] / T\}, \\ P_x = (4\pi R^2 / \lambda) n_R c(R) D_x \exp(-\varepsilon_x / T). \quad (7)$$

Здесь $D_x = v_x \lambda^2 \exp[-\varepsilon_{\text{диф}}^x / T]$ — коэффициент диффузии атомов газа в приповерхностном слое пузырька; v_x — средняя частота колебаний атомов газа в матрице; ε_x — дополнительный приповерхностный барьер для атомов газа; $c_0 = \exp(-\Psi_x / T)$; Ψ_x — энергия растворения газа в матрице; $c(R)$ — концентрация атомов газа в приповерхностном слое пузырька.

Кинетические коэффициенты A_x, B_x имеют следующий вид:

$$A_x = \frac{4\pi R^2}{\lambda} D_x e^{-\frac{\varepsilon_x}{T}} n_R \left[c(R) - c_0 e^{\frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial x} (R_s + F_p^b)} \right], \\ B_x = \frac{4\pi R^2}{\lambda} D_x e^{-\frac{\varepsilon_x}{T}} n_R \left[c(R) + c_0 e^{\frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial x} (R_s + F_p^b)} \right]. \quad (8)$$

Из выражений (6), (8) следует, что для определения кинетических коэффициентов A_α, B_α ($\alpha = x, V$) необходимо определить плотности атомов аморфной матрицы и концентрации атомов газа $c(R)$ в приповерхностном слое растущей газовой поры.

При выполнении условия $[R \exp(-\varepsilon/T) / \lambda] \ll 1$ характерное время роста зародыша поры по компоненте V — τ_V много больше характерного времени диффузии атомов в аморфной матрице

$$\tau_V \sim R\lambda / [D(n_R) \exp(-\varepsilon/T) (a_R / n_R T)] \gg \tau_D \sim R^2 / D(n_R). \quad (9)$$

Поэтому процесс роста поры в этом случае описывается квазистационарным уравнением диффузии для плотности атомов в неравновесной аморфной матрице.

Диффузионный поток атомов аморфной матрицы в точке определяется выражением

$$\mathbf{j}(r) = -nb\nabla\mu,$$

где n — плотность атомов в точке r ; $b = D/T$ — подвижность атомов; D — коэффициент диффузии атомов; μ — химический потенциал атомов матрицы в точке r ; T — абсолютная температура.

В стационарном, сферически-симметричном случае в области $r \gg R$ (R — радиус поры) выполняется закон сохранения вещества

$$S = -4\pi r^2 j(r) = 4\pi r^2 n \frac{D}{T} \frac{d\mu}{dr}. \quad (10)$$

Здесь S — количество атомов, «присоединяемых» к пузырьку в единицу времени. Из вида вероятности P_v (5) следует, что средний присоединяемый к пузырьку объем в результате единичного диффузионного акта равен $\bar{v}_{\text{пор}} \approx v_m / 2 = \bar{v}_{\text{исп}} = n_R^{-1}$. Поэтому величина S легко выражается через кинетический коэффициент A_V

$$S = -A_V n_R$$

Функциональный вид коэффициента самодиффузии атомов в неравновесной аморфной матрице зависит от степени структурной неоднород-

ности этой системы. Поэтому для описания диффузии атомов будем использовать модельный вид для коэффициента самодиффузии (аррениусовского или фогель-фульхеровского типов).

Рассмотрим сначала случай, когда коэффициент самодиффузии описывается фогель-фульхеровской зависимостью, которая в модели «избыточного» объема имеет вид [2]

$$D = D_0 \exp(-v^*/v_f), \quad v_f = 1/n - 1/n_s, \quad (11)$$

n — плотность аморфной матрицы в точке \mathbf{r} ; α — коэффициент объемного расширения матрицы; n_s — эффективная плотность атомов матрицы, соответствующая «идеальной» температуре стеклования T_s ; $n^* = k/n_s$, $k \sim 0.1$.

Для слабонеравновесной аморфной системы с учетом (4) получим следующее выражение для градиента химического потенциала:

$$\frac{d\mu}{dr} = -\frac{2}{\chi n^2} \left(\frac{n_e - n}{n} \right) \frac{dn}{dr}. \quad (12)$$

Подставляя (12) в (11) и решая его с учетом граничного условия $n \rightarrow n_0$, при $r \rightarrow \infty$ получим выражение для определения пространственной плотности атомов аморфной вблизи поры

$$\frac{\Psi(R)}{r} = (n_s - n_e) \left(\frac{e^{-u}}{u^2} - \frac{e^{-u_0}}{u_0^2} \right) - [(n_s - n_e) + n_s^2 v^*] \left(\frac{e^{-u}}{u^3} - \frac{e^{-u_0}}{u_0^3} \right), \quad (13)$$

$$\Psi(R) = -\frac{A_V(R) n_R \chi T}{8\pi D_0 v^*}, \quad u = \frac{n(v^* n_s)}{n_s - n} \gg 1.$$

Отметим, что если $A_V(R) > 0$, то $n_R > n_0$; если $A_V(R) < 0$, то $n_R < n_0$.

Малые отклонения δR радиуса поры от значений $R = R_0$, $A_V(R_0) = 0$ вызывают малые отклонения в плотности приповерхностного слоя поры δn от значения n_0 . При этом из уравнения (13) можно показать, что при условии (14)

$$\frac{n_e}{6(n_s - n_e)} \xi_V \ll 1, \quad \text{где } \xi_V = R \exp(-\varepsilon/T)/\lambda \quad (14)$$

справедливо соотношение $|\delta n/n_0| \ll |\delta R/R_0|$.

Таким образом, при выполнении условия (14) можно выделить в пространстве размеров окрестность узловой линии $A_V = 0$, в которой плотность атомов приповерхностного слоя слабо меняется при изменении размеров зародыша

$$n(r) = \begin{cases} 0, & r < R, \\ n_0, & r \geq R. \end{cases} \quad (15)$$

Решение задачи о диффузии атомов к поре в случае аррениусовского вида коэффициента самодиффузии приводит к распределению плотности $n(r)$, описываемому выражением (15), при выполнении условия (14).

Концентрация атомов газа в приповерхностном слое пузырька находится из решения квазистационарного уравнения диффузии атомов газа, которое в сферически-симметричном случае записывается следующим образом:

$$dc/dx = A_x v_g / D_x 4\pi r^2, \quad c(\infty) = c_\infty. \quad (16)$$

Здесь c_∞ — концентрация атомов газа в неравновесной аморфной матрице вдали от поры.

Решив (16), получим выражение для концентрации атомов газа в приповерхностном слое поры

$$c(R) = \frac{c_\infty + c_0 \xi_x \exp[\partial(R_s + F_g^b)/T \partial x]}{1 + \xi_x}. \quad (17)$$

Здесь

$$\xi_x = R^2 \exp(-\varepsilon_x/T)/\lambda.$$

Подставив значение $c(R)$ в (8), получим, что кинетический коэффициент $A_x(R)$ при условии $\xi_x \ll 1$ имеет вид

$$A_x = 4\pi R^2 \xi_x D_x n_{RC\infty} \{1 - (c_0/c_{\infty}) \exp[\partial(R_s + F_g^b)/T\partial x]\}. \quad (18)$$

Аналогичным образом получаем выражение для кинетического коэффициента B_x при $\xi_x \ll 1$

$$B_x = 2\pi R^2 \xi_x D_x n_{RC\infty} \{1 + (c_0/c_{\infty}) \exp[\partial(R_s + F_g^b)/T\partial x]\}. \quad (19)$$

Основной величиной, которая характеризует процесс образования газовых пор в аморфной матрице, является скорость зарождения пор — суммарный поток зародышей пор в закритическую область пространства размеров x , V , т. е. в область детерменированного роста газовых пор.

Квазистационарные потоки зародышей в любой точке пространства размеров x , V определяются из стационарного решения уравнения (1). Это решение удобно искать с помощью «равновесной» функции распределения, для которой поток зародышей в закритическую область равен нулю. Для однокомпонентной системы эта функция совпадает [10] с функцией распределения f_0 , обеспечивающей детальное равновесие на оси размеров и зануляющей поток зародышей в каждой точке этой оси. В случае образования зародышей в двухкомпонентной системе уравнения для функции распределения f_0 , обеспечивающей детальное равновесие на плоскости (x, V) , распадаются на систему двух уравнений

$$A_\alpha f_0 - \partial(B_\alpha f_0)/\partial x_\alpha = 0, \quad \alpha = (x, V). \quad (20)$$

Для существования решения этой системы необходимо выполнение следующих «потенциальных» условий [11, 12]:

$$\partial[(A_V - \partial B_V/\partial V)/B_V]/\partial x = \partial[(A_x - \partial B_x/\partial x)/B_x]/\partial V. \quad (21)$$

При $\lambda_\alpha \gg R \exp(-\varepsilon_\alpha/T)$ с учетом выражений (8), (15), (18), (19) «потенциальные» условия (21) выполняются. В этом случае существует функция распределения $f_0(x, V)$, которая с учетом (8), (18)–(20) равна

$$f_0(x, V) = (N/R^2) \exp(-R_{\min}/T). \quad (22)$$

Здесь N — нормировочная постоянная, $R_{\min}(x, V)$ — минимальная работа по созданию в неравновесной аморфной системе газовой поры «размером» x , V .

При $\lambda_\alpha \ll R \exp(-\varepsilon_\alpha/T)$ из выражений для кинетических коэффициентов следует, что «потенциальные условия» не выполняются. Поэтому для получения функции распределения, зануляющей поток зародышей пор в закритическую область пространства размеров, необходимо решать стационарное уравнение (1) с граничными условиями, обеспечивающими нулевой суммарный поток в закритическую область, причем проблема границы закритической области требует особого рассмотрения. Поэтому использование функции распределения термодинамических флуктуаций размеров зародышей пузырьков для получения стационарной скорости зарождения в общем случае необоснованно [11, 12].

Остановимся подробнее на случае $\lambda \gg R \exp(-\varepsilon_\alpha/T)$. При расчете свободной энергии газа в пузырьке будем использовать уравнение состояния «твердых сфер» [13], которое справедливо как при низких, так и при высоких значениях плотности и давления газа в пузырьке.

$$P\Omega/Tx = (1 + 2\eta + 3\eta^2)(1 - \eta)^{-2}, \quad (23)$$

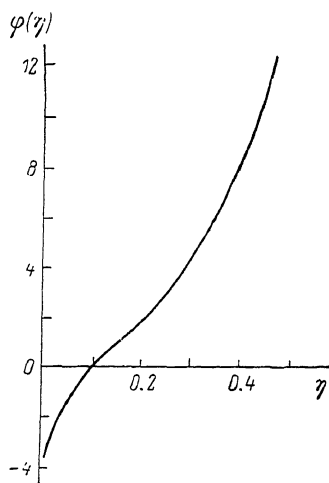
P — давление газа внутри пузырька, $\Omega = xv_g + V$ — объем пузырька, $\eta = xv_g^0/\Omega$, $v_g^0 = \pi d_0^3/6$, d_0 — диаметр газового атома.

В результате выражение для минимальной работы по созданию в неравновесной аморфной системе газового пузырька примет следующий вид:

$$R_{\min} = -\frac{1}{\chi} \left(\frac{n_e - n_0}{n_0} \right) V + xT \ln \frac{c_0}{c_\infty} + 4\pi \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{2/3} \gamma \frac{(xv_g^0)^{2/3}}{\eta^{2/3}} - \\ - Tx \ln \left[ev_g^0 \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] + Tx \left\{ \frac{6\eta}{1-\eta} + \ln [\eta(1-\eta)^2] \right\}, \quad (24)$$

где γ — коэффициент поверхностного натяжения аморфной матрицы.

Функция $R_{\min}(x, V)$ имеет седлообразный вид, причем седловая точка (x_c, V_c) определяется из решения системы $\partial R_{\min}/\partial x = 0$, $\partial R_{\min}/\partial V = 0$.



В качестве границы закритической области в пространстве размеров можно принять «хребет» седловой поверхности $R_{\min}(x, V)$ [14]. Функция $R_{\min}(x, V)$ в окрестности «седловой» точки имеет резкую зависимость от x, V , поэтому основная часть зарождающихся пор просачивается в закритическую область вдоль направления плоскости главной кривизны, проходящей через седловую точку — «ложбину» седловой поверхности. В этом случае седловая точка (x_c, V_c) поверхности $R_{\min}(x, V)$ представляет собой барьер нуклеации для процесса зарождения газовых пор.

Рис. 2. Вид функции $\varphi(\eta)$.

Из системы $\partial R_{\min}/\partial x = 0$, $\partial R_{\min}/\partial V = 0$ получим выражение для количества атомов газа x_c и плотности упаковки η_c в критической поре

$$x_c^{1/3} = 2 \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \gamma (\eta_c/v_g^0)^{1/3} \left[\frac{n_e - n_0}{\chi n_0} + \frac{T}{v_g^0} \eta_c \frac{1 + 2\eta_c + 3\eta_c^2}{(1 - \eta_c)^2} \right]^{-1}, \quad (25)$$

$$\varphi(\eta_c) = T \ln \frac{c_\infty}{c_0} - \frac{v_g}{\chi} \left(\frac{n_e - n_0}{n_0} \right) + T \ln \left[ev_g^0 \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right], \quad (26)$$

$$\varphi(\eta_c) = T \ln [\eta_c(1 - \eta_c)^2] + T \frac{6\eta_c}{1 - \eta_c} + T \frac{1 + 2\eta_c + 3\eta_c^2}{(1 - \eta_c)^2}, \quad (27)$$

$\varphi(\eta_c)$ — монотонно возрастающая функция η_c (рис. 2), поэтому уравнение (26) легко решается графически. Отметим, что в интересующей нас области температур ($T > 500$ К) значение η_c может достигать величины $\eta_c \approx 0.3 \div 0.45$, которой соответствует жидкое состояние атомов газа в критической поре.

Из соотношений (24)–(27) получим выражение для барьера нуклеации

$$R_{\min}^c = \frac{16\pi}{3} \gamma^3 \left[\frac{1}{\chi} \left(\frac{n_e - n_0}{n_0} \right) + P_c \right]^{-2}, \quad (28)$$

$P_c = T\eta_c(1 + 2\eta_c + 3\eta_c^2)/v_g^0(1 - \eta_c)^2$ — давление газа в критической поре.

Приведем следующие численные значения для величин x_c и R_{\min}^c : а) $T = 500$ К, $\eta_c = 0.3$, $x_c = 1000$, $R_{\min}^c = 72$ эВ, $\eta_c = 0.47$, $x_c = 40$, $R_{\min}^c = 8.8$ эВ; б) $T = 870$ К, $\eta_c = 0.3$, $x_c = 175$, $R_{\min}^c = 33$ эВ, $\eta_c = 0.47$, $x_c = 8$, $R_{\min}^c = 3.3$ эВ; в) $T = 910$ К, $\eta_c = 0.47$, $\gamma = 1$ Дж/м², $R_{\min}^c = 2.75$ эВ; $\gamma = 0.8$ Дж/м², $R_{\min}^c = 1.4$ эВ.

Из этих оценок видно, что при высоких ($T \approx 900$ К) температурах (аморфные сплавы типа Ni–Nb с высокой температурой стеклования) и концентрациях атомов газа $\sim 0.01 \div 1$ % (малая величина барьера нуклеации, $\sim 1 \div 3$ эВ), возможно образование газовых пор в релаксирующем аморфном сплаве.

При выполнении потенциальных условий (21) выражения (2) для компонент потока зародышей в стационарном случае сводятся к следующей системе:

$$\mathcal{J}_\alpha / B_\alpha f_0 = -\partial (f/f_0) / \partial x_\alpha \quad (\alpha = x, V). \quad (29)$$

Считая, что изменение размеров газовых пор в процессе зарождения происходит вдоль «ложбины» седловой поверхности $R_{\min}(x, V)$, введем переменную z [15], связанную с переменными x, V следующим образом:

$$\begin{aligned} z &= V, \quad V_x = V_{x_c} + z\kappa, \quad V_{x_c} = x_c v_g, \\ z &= \{(v_g/v_g^0) \eta_c [1 - (v_g/v_g^0) \eta_c] + q_c v_g^2\} [1 - (v_g/v_g^0) \eta_c]^{-2}, \\ q_c &= \left\{ \frac{v_g^0}{\chi} \left(\frac{n_e - n_0}{n_0} \right) + T \eta_c \frac{1 + 2\eta_c - 3\eta_c^2}{(1 - \eta_c)^2} \right\} / 3T v_g^2 \varphi(\eta_c), \end{aligned} \quad (30)$$

κ — угловой коэффициент проекции «ложбины» поверхности $R_{\min}(x, V)$ на плоскость (V_x, V) .

Система (29) сводится к одномерному уравнению

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{f}{f_0} \right) = - \frac{\mathcal{J}_V}{f_0} \frac{B_V z^2 + B_{V_x}}{B_V B_{V_x}}, \quad (31)$$

где $B_{V_x} = v_g^2 B_x$.

Решая уравнение с граничными условиями $z \rightarrow 0, f/f_0 \rightarrow 1, z \rightarrow \infty, f/f_0 \rightarrow \infty$, получим выражение для скорости зарождения газовых пор

$$I = \frac{4ND(n_0)}{3\lambda n_0} \sqrt{q_c v_g^2 (1+z^2)} (1+z^2 d)^{-1} \exp \left[-\frac{11}{T} (R_{\min}^c + \varepsilon) \right], \quad (32)$$

где

$$d = [D(n_0)/3D_x n_0^2 v_g^2 c_{\infty}] \exp [-(\varepsilon - \varepsilon_x)/T].$$

При высоких температурах и высоких плотностях атомов газа в критических порах величина скорости зарождения достигает значений $I > 10^{18} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$. При подобной скорости зарождения газовых пор процесс релаксации неравновесных аморфных сплавов, идущий с образованием газовых пор, может экспериментально наблюдаться.

Среднее время образования в системе критической поры является максимальной оценкой характерного времени структурной релаксации аморфных систем благодаря возникновению в них газовых пор. Это время определяется следующим выражением [12, 16]:

$$\tau_c = \tau_0 \exp(R_{\min}^c/T), \quad \tau_0 = \sqrt{\pi T/\sigma_x} (\bar{B} d R_{\min}/T dz)_{z=z_c}^{-1}, \quad (33)$$

где

$$\bar{B} = B_V B_{V_x} / (B_V z^2 + B_{V_x}), \quad \sigma_x = \frac{1}{T} |d^2 R_{\min}/dz^2|_{z=z_c}.$$

Оценка показывает, что при $T \approx 900 \text{ К}$, $\eta_c = 0.47$, $\varepsilon = 0.15 \text{ эВ}$, $D = 10^{-19} \div 10^{-21} \text{ м}^2/\text{с}$ среднее время образования критической поры составит величину $\tau_c \sim 10^3 \div 10^6 \text{ с}$. По достижении критического размера газовые поры вступают в стадию интенсивного роста, характеризующуюся быстрым выделением в пору избыточного объема и растворенных газовых атомов. Это приводит к ускоренной структурной релаксации неравновесной аморфной матрицы, окружающей пору. Таким образом, для неравновесных аморфных сплавов с высокими значениями температуры стеклования и концентрации растворенных газовых атомов характерное время структурной релаксации за счет образования газовых пор меньше или сравнимо с характерным временем структурной релаксации этих сплавов в отсутствие растворенного газа (которое составляет при температурах $T \approx T_g$ величину порядка $10^3 - 10^5 \text{ с}$ [17]).

Список литературы

- [1] Chen H. S. // Repts. Prog. Phys. 1980. V. 43. N 1. P. 353—432.
 [2] Cohen M. H., Grest G. S. // Phys. Rev. 1979. V. B20. N 3. P. 1077—1098.
 [3] Egami T., Vitek V. // J. Non-Cryst. Solids, 1984. V. 61—62. P. 499—510.
 [4] Zallen R. The physics of amorphous solids. John Wiley and Sons. N. Y., 1983. 301 p.
 [5] Chen H. S. // J. Appl. Phys. 1978. V. 9. N 8. P. 4595—4597.
 [6] Tsao S. S., Spaepen F. // Acta Metallurgica. 1985. V. 33. N 5. P. 881—889.
 [7] Komatsu T., Matusishi K., Vokota R. // J. Non-Cryst. Solid. 1985. V. 69. P. 347—359.
 [8] Srolovich D., Egami T., Vitek V. // Phys. Rev. 1986. V. B24. N 12. P. 6936—6944.
 [9] Kobayashi S., Takeuchi S. // J. Phys. F. 1984. V. 14. P. 23—36.
 [10] Зельдович Я. Б. // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. № 11—12. С. 525—538.
 [11] Risken H. The Fokker—Plank equation. Method of solution and application. Springer Series in Sinergetics, Springer—Verlag, 1984. 454 p.
 [12] Гардинер К. В. Стохастические методы в естественных науках. М., 1986. 526 с.
 [13] Балееску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. М., 1978. Т. 1. 405 с.
 [14] Reiss H. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. N 6. P. 840—848.
 [15] Волков А. Е., Рязанов А. И. // ФТТ. 1985. Т. 24. № 7. С. 2111—2117.
 [16] Рязанов А. И. // Препринт ИАЭ-2778, 1977. 20 с.
 [17] Чаудхари П., Спаепен Ф., Стейнхард П. // Металлические стекла / Под ред. Г. Бека, Г. Гюнтеродта. М., 1986. 454 с.

Поступило в Редакцию
 18 апреля 1988 г.
 В окончательной редакции
 25 января 1989 г.