УДК 539.219

ВЛИЯНИЕ ГРАНИЧНОЙ КИНЕТИКИ НА ДИФФУЗИОННУЮ СКОРОСТЬ РОСТА СФЕРИЧЕСКИХ МАКРОДЕФЕКТОВ В АНСАМБЛЕ

В. В. Слезов, П. Н. Остапчук

В общую схему самосогласованного приближения областей «влияния» и «эффективной» среды включены эффекты, связанные с граничной кинетикой на поверхности сферических макродефектов. Получено аналитическое выражение для плотности потока точечных дефектов на сферический сток, учитывающее их упругое взаимодействие, граничную кинетику и экранировку диффузионного поля данного макродефекта его окружением.

При исследовании диффузионной эволюции ансамблей различных макродефектов (МД) (пор, дислокаций, выделений новой фазы) обычно предполагается, что «узким местом» процесса является подвод точечных дефектов (ТД) из объема кристалла к поверхности стока. Это означает, что у границы МД успевает устанавливаться локальное термодинамическое равновесие МД с твердым раствором ТД, а соответствующая граничная концентрация ТД может быть определена в рамках равновесной термодинамики. Однако в ряде случаев, когда речь идет о всевозможных энергетических барьерах для ТД на границе стока [1, 2] либо о конкретном механизме «встройки» ТД в границу МД (Рязанов А. И.), такие предположения становятся неприемлемыми и при решении диффузионной задачи граничное условие на концентрацию ТД заменяется соотношением на плотность потока

$$-(\mathbf{jn})|_s = \Phi(C|_s - C^e),$$

где C_s — концентрация ТД вблизи поверхности стока; C^e — равновесная концентрация ТД у его границы; n — единичный вектор нормали к поверхности стока; Φ — гладкая функция, определяемая конкретными физическими процессами на границе МД. Поскольку поток ТД на МД, находящийся в равновесии с раствором, должен равняться нулю, Φ обладает очевидным свойством $\Phi(0)=0$ и в рамках линейной теории представима в виде $\Phi=(\gamma/\omega)(C_s-C^e)$, где γ имеет смысл скорости перехода ТД через поверхность стока.

В работах [3, 4] была предложена и развита самосогласованная процедура вычисления диффузионных потоков ТД на выделенный сток с учетом их экранировки другими МД. Цель данной работы — включение в общую схему [3, 4] эффектов, обусловленных граничной кинетикой.

Согласно [4], отправной точкой для этого может служить следующее приближенное диффузионное уравнение:

$$-\omega \operatorname{div} j(r) + K\Theta(R_0(R)-r) - [d\bar{C}/dt - K(1-Q_0) + I(r)]\,\Theta(r - R_0(R)) = 0, \quad (1)$$

$$C|_{r\to\infty} = \bar{C}, \quad j(r)|_{r=R} = -\frac{\gamma}{\omega}(C|_{r=R} - C_R), \quad \Theta = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0, & x < 0, \end{cases}$$

$$j(r) = -\frac{D}{\omega} e^{-V(r)} \frac{d}{dr}\{C(r)e^{V(r)}\}.$$

Здесь $\bar{C}$ — средняя по объему (или по всевозможным реализациям расположения и размеров всех МД) концентрация ТД; $V(r)=\mathscr{E}(r)/kT$ — энергия упругого взаимодействия ТД с МД; Q_0 — объемная доля МД; K — скорость объемной генерации ТД; D — объемный коэффициент диффузии ТД; ω — объем на атом решетки; $R_0(R)$ — граница, разделяющая области «влияния» выделенного МД ($R \leqslant r \leqslant R_0(R)$) и «эффективной» среды ($r \geqslant R_0(R)$). Координата r внутри области «влияния» — это координата микроскопической точки, а в «эффективной» среде — это координата «физической» точки. Напомним, что «эффективная» среда, согласно [4], это результат усреднения микроскопического диффузионного уравнения вне области «влияния» выделенного МД, во-первых, по объему, представляющему собой «физическую» (т. е. содержащую достаточно много МД) точку, а во-вторых, по расположению и размерам всех МД, кроме выделенного. Такое усреднение «размазывает» дискретные стоки, превращая пространство вне области «влияния» выделенного МД в «эффективную» среду, обладающую свойствами среды с непрерывно распределенными стоками. Свойства эти, по определению, одинаковы для «эффективных» сред любого МД.

Для уточнения физического смысла уравнения (1) могут оказаться полезными следующие соображения. Процедуру «размазывания» как таковую обычно связывают с понятием самосогласованного поля, идея введения которого обусловлена дальнодействующим характером взаимодействия исследуемых объектов. В данном случае речь идет о дальнодействии диффузионного взаимодействия, возникающего вследствие перекрытия диффузионных зон МД. При этом каждый МД участвует в формировании концентрационных профилей сразу всех МД системы и, наоборот, все МД действуют на данный, создавая вокруг него общее диффузионное поле. Однако в отличие от точечных частиц МД имеют конечные размеры, вследствие чего профиль концентрации в непосредственной близости от выделенного МД «чувствует» в основном именно данный МД, а не его окружение, и лишь по мере удаления от него начинает сказываться влияние всего ансамбля. Границей такого перехода является граница области «влияния». Таким образом, уравнение (1), с одной стороны, сохраняет индивидуальность выделенного стока, оставаясь микроскопическим в области его «влияния», а с другой — отражает коллективный эффект формирования концентрационного профиля за ней. Весь вопрос сводится к определению $R_0(R)$.

Для этого, согласно [3, 4], удобно представить концентрацию ТД в виде суммы двух слагаемых $C=C^{(0)}+C^{(1)}$. В силу линейной связи $j(r)$ с C аналогичное разбиение справедливо и для потока $j(r)=j^{(0)}(r)+j^{(1)}(r)$. Напомним, что поток ТД на сток, связанный с $C^{(1)}$, определяется только источником ТД (K) и поэтому тождественно должен быть равен нулю (совместно с $C^{(1)}$) при его отсутствии. Это физическое требование является очевидным следствием определения области «влияния» как поверхности, на которой $(\mathbf{j}^{(1)}\mathbf{n})_{r=R_0}=0$. Что касается потока $j^{(0)}$, то он определяется неоднородностью граничных условий на различных МД и, естественно, обращается в нуль (в квазистационарном приближении), если они одинаковы. Обратим внимание на то, что $j^{(0)}|_{r=R_0}\neq 0$, поскольку именно посредством $j^{(0)}$ идет обмен ТД между данным МД и «эффективной» средой. С точки зрения выделенного МД «эффективная» среда однородна относительно $j^{(1)}$, т. е. $\mathbf{j}^{(1)}=0$ в любой ее точке, в том числе и на границе $(\mathbf{j}^{(1)}\boldsymbol{\tau})|_{r=R_0}=0$. Это дает граничное условие для $C^{(1)}$

$$\{C^{(1)} \exp V\}|_{r=R_0} = C^*$$

и соответственно для $C^{(0)}$

$$C^{(0)}|_{r\to\infty} = \bar{C} - C^*.$$

Величина C^* определяется очевидным условием самосогласования — объем областей «влияния» всех МД равен объему кристалла

$$\frac{4\pi}{3}\int_0^\infty R_0^3(R)\,f(R,\ t)\,dR=1, \tag{2}$$

$f(R,\ t)$ — функция распределения МД по размерам, нормированная на их число в единице объема.

Для потока на границе МД имеем тождественно

$$-(\mathbf{jn})\,|_s\equiv\Phi\,(C^{(0)}\,|_s+C^{(1)}\,|_s-C^s)-\Phi\,(C^{(0)}\,|_s-C^s)+\Phi\,(C^{(0)}\,|_s-C^s).$$

Тогда из физического смысла $j^{(0)}$, который должен обращаться в нуль в равновесии независимо от наличия или отсутствия источника, следует

$$-(\mathbf{j}^{(0)}\mathbf{n})\,|_s=\Phi\,(C^{(0)}\,|_s-C^s).$$

Соответственно граничное условие для $C^{(1)}$ принимает вид

$$-(\mathbf{j}^{(1)}\mathbf{n})\,|_s=\Phi\,(C^{(0)}\,|_s+C^{(1)}\,|_s-C^s)-\Phi\,(C_s^0\,|_s-C^s).$$

Очевидно, что требование обращения в нуль $j^{(1)}$ совместно с $C^{(1)}$ при отсутствии источника выполняется автоматически. Таким образом, предлагаемое разбиение граничных условий удовлетворяет всем физическим требованиям, накладываемым на искомое решение. После этого не составляет труда сформулировать диффузионную задачу для $C^{(1)}$

$$-\omega\,\mathrm{div}\,j^{(1)}(r)+K=0,\quad j^{(1)}(r)=-\frac{D}{\omega}\,e^{-V(r)}\,\frac{d}{dr}\,\{C^{(1)}e^{V(r)}\},$$

$$C^{(1)}\,|_{r=R_0}=C^*e^{-V(R_0)},\quad j\,|_{r=R}^{(1)}=-\frac{\gamma}{\omega}\,C\,|_{r=R}^{(1)},\quad j|_{r\geqslant R_0}^{(1)}=0. \tag{3}$$

Решение (3) для интересующих нас величин имеет вид

$$j_R^{(1)}=\frac{\dfrac{KR}{3\omega}-\dfrac{D}{\omega R}\,\dfrac{R^*}{R}\left[C^*+\dfrac{K}{3D}\displaystyle\int_R^{R_0} re^{V(r)}dr\right]}{1+\dfrac{D\exp V(R)}{\gamma R}\,\dfrac{R^*}{R}}, \tag{4}$$

$$C^*=\frac{KR_0^3}{3DR^*}\left[1-\frac{R^*}{R_0^3}\int_R^{R_0} re^{V(r)}dr\right]+\frac{KR_0^3}{3R^2}\,\frac{e^{V(R)}}{\gamma}\left(1-\frac{R^3}{R_0^3}\right), \tag{5}$$

$$R^*=\left[\int_R^{R_0} e^{V(r)}\,\frac{dr}{r^2}\right]^{-1}.$$

Обратим внимание на некоторые следствия полученных выражений. Во-первых, подстановка (5) в (4) дает

$$j_R^{(1)}=-\frac{K}{3\omega R^2}\,\{R_0^3-R^3\},$$

т. е. все ТД, рождаемые источником в области «влияния» данного МД, им же и поглощаются, чего, естественно, и следовало ожидать, принимая во внимание физический смысл $j^{(1)}$. Во-вторых, разрешая (5) относительно R_0 и подставляя в (2), получим уравнение для определения C^*, а значит, и $R_0\,(R)$ (напомним, что C^* не зависит от R и выносится из-под интеграла). Таким образом, уравнения (2), (5) в общем виде решают задачу самосогласованного определения $R_0\,(R)$. При этом, как следует из структуры уравнения (5), окончательное выражение для R_0 не содержит источника K. Это означает, что область «влияния» не исчезает при $K=0$, а остается конечной, т. е. источник в данном подходе играет роль своеобразного «индикатора» и может быть выключен только после определения R_0. Кстати, при $K=0$, как и следовало ожидать, $C^{(1)}$ совместно с $j_R^{(1)}$ тождественно равны нулю. И последнее. При уменьшении «пропускной способности» границы МД ($\gamma \to 0$) из (5) следует, что $R_0 \to R$. Совместно с (2) это означает, что в квазистационарном приближении $Q_0 \to 1$. Результат физически очевиден: чтобы отсутствовало накопление ТД при падении мощности каждого стока, надо увеличить их долю по отношению к объему образца. Таким образом, полученные решения являются физически непротиворечивыми и удовлетворяют всем исходным требованиям.

Перейдем теперь к вычислению $j_R^{(0)}$. Соответствующее диффузионное уравнение следует из (1) с учетом (3)

$$-\omega \operatorname{div} j^{(0)}(r) - [d\bar{C}/dt - K(1-Q_0) + I(r)]\,\Theta(r-R_0) = 0,$$

где

$$I(r) = -4\pi\omega \int_0^\infty R^2 j_R(r) f(R, t)\, dR \qquad (6)$$

характеризует мощность любой точки «эффективной» среды как стока для ТД. Обратим внимание, что уравнение (6) остается незамкнутым, поскольку содержит неопределенную величину $j_R^{(0)}(r)$: $j_R(r) = j_R^{(0)}(r) + j_R^{(1)}(r)$ — плотность потока на сток в «эффективной» среде вокруг выделенного МД. Поэтому вид $j_R^{(0)}(r)$ мы должны постулировать исходя из физических соображений, затем решить диффузионное уравнение (6), а результат верифицировать. Напомним, что $j^{(0)}$, по определению, обусловлен неоднородными условиями вблизи границ МД. Поэтому $j_R^{(0)}(r)$ можно искать в виде разложения по отклонению химического потенциала от его значения вблизи границы МД. Тогда с точностью до первого не исчезающего члена разложения имеем

$$j_R^{(0)}(r) = -\frac{D}{\omega}\varphi(R)\left[C^{(0)}(r)e^{V(r)} - \{C^{(0)}(r)e^{V(r)}\}\big|_{r=R}\right], \qquad (7)$$

$C^{(0)}(r)$, $V(r)$ — концентрация и упругая энергия ТД в макроскопической точке «эффективной» среды, окружающей выделенный МД; $\varphi(R)$ — подлежащая самосогласованному определению функция размеров и параметров, характеризующих процессы на границе МД.

Чтобы получить замкнутое уравнение для $C^{(0)}(r)$ и указать процедуру нахождения $\varphi(R)$, поступим следующим образом. Усредним (7) по всевозможным положениям выделенного МД

$$j_R^{(0)} = -\frac{D}{\omega}\varphi(R)\left[(\bar{C} - C^*) - \{C^{(0)}(r)e^{V(r)}\}\big|_{r=R}\right]. \qquad (8)$$

С учетом граничного условия

$$j_R^{(0)} = -\frac{\gamma e^{-V(R)}}{\omega}\left[\{C^{(0)}(r)e^{V(r)}\}\big|_{r=R} - C_R^e\right]$$

получаем, исключая в (8) $\{C^{(0)}\exp V\}_{r=R}$, искомое выражение для $j_R^{(0)}$ в виде

$$j_R^{(0)} = -\frac{D}{\omega R}\,\frac{\bar{C} - C^* - C_R^e}{[R\varphi(R)]^{-1} + D\exp V(R)/\gamma R}, \qquad (9)$$

$C_R^e = C^e \exp\{2\sigma\omega/kTR\}$, σ — межфазное поверхностное натяжение.

С другой стороны, представим (7) в тождественном виде с учетом (8)

$$j_R^{(0)}(r) = -\frac{D}{\omega}\varphi(R)\left[(\bar{C} - C^*) - \{C^{(0)}(r)e^{V(r)}\}\big|_{r=R}\right] -$$
$$-\frac{D}{\omega}\varphi(R)\left[C^{(0)}(r)e^{V(r)} - (\bar{C} - C^*)\right] \equiv j_R^{(0)} + \delta j_R^{(0)}(r)$$

и подставим это выражение в (6). Мы приходим к замкнутой диффузионной задаче для $C^{(0)}$

$$-\omega \operatorname{div} j^{(0)}(r) - D\,\frac{C^{(0)}(r)\,e^{V(r)} - (\bar{C} - C^*)}{l^2}\,\Theta(r - R_0) =$$

$$= \left[\frac{d\bar{C}}{dt} - K(1 - Q_0) + I(j_R^{(1)}) + I(j_R^{(0)})\right]\Theta(r - R_0) = 0, \tag{10}$$

так как выражение в квадратных скобках есть закон сохранения для ТД

$$j^{(0)}(r)\big|_{r=R} = -\frac{\gamma e^{-V(R)}}{\omega}\left(\left\{C^{(0)}(r)\,e^{V(r)}\right\}\big|_{r=R} - C_R^e\right),\quad C^{(0)}\big|_{r\to\infty} = \bar{C} - C^*.$$

$$l^{-2} = 4\pi \int_0^\infty R^2 \varphi(R)\, f(R,\ t)\, dR.$$

Решив теперь (10), получим явное выражение для $j_R^{(0)}$, сравнивая которое с (9), можно определить $\varphi(R)$ и l. Опуская простые, но довольно громоздкие выкладки, приведем окончательные выражения для указанных величин

$$j_R^{(0)} = -\frac{D}{\omega R}\,\frac{\bar{C} - C^* - C_R^e}{\left\{\dfrac{R}{R^*} + \dfrac{R}{\int_{R_0}^\infty (r^2\psi(r)/l^2)\,dr} + \dfrac{D\exp V(R)}{\gamma R}\right\}},$$

$$\varphi(R) = \left\{\frac{R^2}{R^*} + \frac{R^2}{\int_{R_0}^\infty (r^2\psi(r)/l^2)\,dr}\right\}^{-1},$$

$$\frac{1}{l^2} = 4\pi \int_0^\infty \frac{Rf(R,\ t)\,dR}{\dfrac{R}{R^*} + \dfrac{R}{\int_{R_0}^\infty (r^2\psi(r)/l^2)\,dr}}, \tag{11}$$

где $\psi(r)$ определена в области $r \geqslant R_0$ и удовлетворяет уравнению

$$\Delta\psi(r) - e^{V(r)}\,\frac{\psi(r)}{l^2} - \nabla\psi(r)\,\nabla V(r) = 0,$$

$$\psi\big|_{r=R_0} = 1,\quad \psi\big|_{r\to\infty} = 0.$$

Заметим, что если пренебречь упругим взаимодействием между МД и ТД, находящимся за областью «влияния» данного МД, то

$$\psi(r) = \frac{R_0}{r}\exp\left(\frac{R_0 - r}{l}\right),\quad \int_{R_0}^\infty \frac{r^2\psi(r)}{l^2}\,dr = \frac{R_0}{l}(R_0 + l).$$

Поясним физический смысл величины l. Для этого напомним, что основная идея излагаемого выше подхода состоит в учете коллективного эффекта формирования концентрационного профиля вокруг выделенного МД. Обусловлен он дальнодействующим характером диффузионного взаимодействия и l — длина экранировки этого взаимодействия, аналогичная радиусу Дебая для частиц с кулоновским взаимодействием. Для того чтобы приближение среднего поля было достаточно точным, число частиц в объеме с размером l должно быть, как известно, велико $(4\pi/3)\, l^3 N \gg 1$. Последнее неравенство с учетом явного выражения для l (11) дает малый параметр теории $Q_0^{-1}(\bar{R}/l)^3 \ll 1$. В частности, при $V(r) \equiv 0$ $l \approx$ $\approx (4\pi N\bar{R})^{-1/2}$ и мы приходим к условию $Q_0^{1/2} \ll 1$. Т. е. экранировка — это эффект первого порядка по $Q_0^{1/2} \ll 1$. Таким образом, окончательное выражение для плотности потока ТД на сток имеет вид

$$j_R = -\frac{D}{\omega R} Z(R) \left\{ (\bar{C} - C_R^l) + \frac{K}{3D} \left(\int\limits_R^{R_0} r e^{V(r)} dr + \frac{R_0^3}{\int\limits_{R_0}^{\infty} (r^2 \psi(r)/l^2)\, dr} \right) - \right.$$
$$\left. - \frac{KR^2}{3D} \frac{R}{R^*} \left(1 + \frac{R^*}{\int\limits_{R_0}^{\infty} (r^2 \psi(r)/l^2)\, dr} \right) \right\}, \tag{12}$$
$$Z(R) = \left[\frac{R}{R^*} + \frac{D \exp V(R)}{\gamma R} + \frac{R}{\int\limits_{R_0}^{\infty} (r^2 \psi(r)/l^2)\, dr} \right]^{-1}.$$

Это и есть основной результат работы, поскольку искомая скорость роста связана с (12) простым соотношением $dR/dt = -\omega j_R$. В частности, при $K=0$ предельный переход $Q_0 \to 0$ или $l \to \infty$ и $R_0 \to \infty$, соответствующий пренебрежению эффектом экранировки, дает хорошо известное выражение для потока [5], полученное при тех же условиях.

В заключение остановимся на одном аспекте возможного применения (12), связанном с проблемой вакансионного распухания металлов под облучением. В этом случае искомая скорость роста одиночной поры имеет вид

$$dR/dt = -\omega \{ j_{R_v} - j_{R_i} \},$$

v — вакансии, i — собственные междоузельные атомы (СМА). Чтобы выделить необходимый эффект в чистом виде, рассмотрим низкотемпературную область, когда можно пренебречь испарением ТД с поверхности пор, т. е. положим $C_R^e = 0$. Как легко показать, при этом $C^* = \bar{C}$, $j_R^{(0)} = 0$ и

$$\frac{dR}{dt} = \frac{K}{3R^2} \{ R_{0v}^3 - R_{0i}^3 \},$$

где R_{0m} определяются соотношением (5) ($m = v$, i). В приближении малой объемной доли пор, оставляя в (5) только главные слагаемые (единицу в обеих скобках), имеем

$$\frac{KR_{0m}^3}{3R} = \frac{D_m \bar{C}_m}{R/R_m^* + D_m \exp V_m(R)/R\gamma_m}$$

и соответственно

$$\frac{dR}{dt} = \frac{1}{R} \{ Z_v(R) D_v \bar{C}_v - Z_i(R) D_i \bar{C}_i \}.$$

$$Z_m(R) = \{ R/R_m^* + \lambda_m/R \}^{-1}, \quad \lambda_m = D_m \exp V_m(R)/\gamma_m,$$

$Z_m(R)$ — эффективность поры как стока для ТД m-го сорта. При $Z_v(R) \neq Z_i(R)$ каждая пора эффективнее поглощает определенный тип ТД — возникает так называемый преференс пор, обусловленный в общем случае как упругим взаимодействием ТД с порой $R_v^* \neq R_i^*$, так и граничной кинетикой $\lambda_v \neq \lambda_i$. Т. е. граничная кинетика наравне с упругим взаимодействием может лежать в основе механизма разделения потоков ТД различными стоками. Однако в отличие от упругого взаимодействия, обусловливающего преференс пор к СМА ($R_m^* = R + \alpha_m^{im}$, $\alpha_i^{im} > \alpha_v^{im}$ [6]), граничная кинетика может действовать как в ту же, так и в другую сторону. Действительно, в простейшем случае отсутствие дислокаций и $\lambda_m/R \ll 1$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_i \bar{C}_v \{ (\alpha_i^{im} - \alpha_v^{im}) - (\lambda_i - \lambda_v) \}}{R} \left[\frac{1}{\bar{R}} - \frac{1}{R} \right].$$

При $\lambda_v > \lambda_i$ (преференс пор к СМА) имеем конкурентный рост пор, полностью аналогичный радиационно-индуцированной коалесценции [7]. Но при $\lambda_i > \lambda_v$ (преференс к вакансиям) возможен режим выравнивания пор по размерам. Что же касается распухания, то оно возможно лишь в присутствии еще как минимум одного типа стока для ТД (например, дислокаций и дислокационных петель). Поэтому аналогичные механизмы разделения потоков ТД необходимо учитывать и для дислокаций (имеется в виду вычисление эффективности дислокации как стока для ТД), после чего уже анализировать вклад в распухание граничной кинетики.

Список литературы

[1] Bullough R., Quigly T. M. // J. Nucl. Mater. 1981. V. 103—104. P. 1397—1402.
[2] Демин Н. А., Конобеев Ю. В., Толстикова О. В. // ФММ. 1984. Т. 58. № 1. С. 98—105.
[3] Косевич А. М., Саралидзе З. К., Слезов В. В. // ЖЭТФ. 1967. Т. 52. № 4. С. 1073—1080.
[4] Слезов В. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 8. С. 20—30.
[5] Лифшиц И. М., Слезов В. В. // ФТТ. 1959. Т. 1. № 9. С. 1401—1411.
[6] Wolfer W. G. // Proceedings of an Int. Conf. held at Gatlinburg. Tennessee, USA, 1975. P. 812—819.
[7] Дубинко В. И., Остапчук П. Н., Слезов В. В. // ФММ. 1988. Т. 65. № 1. С. 32—43.

Харьковский физико-технический институт
АН УССР

Поступило в Редакцию
11 декабря 1989 г.