

УДК 620.192.34

ДИФфуЗИОННАЯ СКОРОСТЬ РОСТА МАКРОДЕФЕКТОВ В АНСАМБЛЯХ

В. В. Слезов

Сформулирована полная система уравнений, описывающая диффузионный поток на любой макродефект из ансамбля в приближении самосогласованного диффузионного поля для частиц конечных размеров. Получены скорость и изменения размеров макродефектов с учетом самосогласованной экранировки диффузионного поля данного макродефекта остальными. Получены скорости изменения размеров макродефектов с учетом экранировки и граничной кинетики. Получены скорости изменения размеров макродефектов, представляющих собой химическое соединение произвольного состава с учетом всех перечисленных факторов.

Как известно, многие свойства твердых тел определяются количеством и распределением макродефектов по размерам, которые в них содержатся. Под макродефектами понимаются частицы выпавших фаз в решетке матрицы, поры, дислокационные петли, т. е. дефекты матрицы, определяющие ее неоднородность и имеющие хотя бы один макроскопический размер. Эволюция во времени такой неоднородной системы определяется диффузионной скоростью роста макродефектов. Во всех ранних работах для изучения эволюции ансамбля макродефектов использовалась скорость роста одиночного макродефекта, помещенного в бесконечную среду с концентрацией точечных дефектов (примесей, вакансий, междоузельных атомов) на бесконечно большом расстоянии от него, определяемой как средней по всему объему образца. На границе макродефектов предполагалось, что успевают установиться локальное термодинамическое равновесие [1].

В ранних работах рассматривалось влияние на рост выделенного макродефекта остальных, но учитывалась только область «влияния» [2] либо только эффективная среда [3], либо то и другое вместе [4], но в случае локального термодинамического равновесия на поверхностях макродефектов.

Совершенно очевидно, что на скорость изменения размеров макродефекта могут существенно повлиять как экранировка потоков точечных дефектов на него от других макродефектов, так и условия на его поверхности для точечных дефектов, которые в общем случае отличаются от условий локального термодинамического равновесия. С изменением скорости роста макродефектов изменится и временная эволюция их ансамбля, а с ней и многие свойства дисперсных систем.

Получению скорости изменения размеров макродефектов в ансамбле с учетом экранировки и более общих условий на их поверхности и посвящена эта работа.

1. Усредненные по ансамблю макродефектов уравнения диффузии в окрестности выделенного макродефекта

Для получения скорости изменения размеров макродефектов необходимо получить уравнение диффузии для концентрации точечных дефектов в окрестности выделенного макродефекта, усредненное по всем возмож-

ным реализациям расположения макродефектов относительно выделенного. Будем предполагать, что распределение макродефектов в образце, определяемое всей его предысторией, однородно, т. е. для любого макродефекта иметь центр в заданной точке равновероятно. Для этого проведем усреднение в два этапа. На первом этапе, как это обычно делается, усредним броуновское движение атомов примеси в матрице по пространственным масштабам $l \gg a$, где a — постоянная решетки матрицы и одновременно длина одного скачка атома, и по временным масштабам $\tau \gg \tau_0 \approx a^2/D$, где τ_0 — время совершения одного скачка, D — коэффициент диффузии атомов примеси. Таким образом, на первом этапе усреднения получается уравнение диффузии атомов примеси в матрице с макродефектами, поглощающими или испускающими атомы примеси

$$\partial c/\partial t = -\operatorname{div} j, \quad c_{s_i} = c_{s_i}, \quad (1)$$

где c_{s_i} — концентрация у поверхности i -го макродефекта, c — концентрация атомов примеси на один узел решетки матрицы.

Нашей задачей является получение уравнения диффузии, усредненного по расположению макродефектов кроме выделенного, которое и описывает в среднем диффузию в окрестности этого дефекта с учетом экранировки остальными. Для этого введем в рассмотрение макроскопическую концентрацию, т. е. микроскопическую концентрацию, усредненную по объему ΔV , содержащему большое число макродефектов, и по времени Δt , значительно большему микроскопических времен релаксации и одновременно значительно меньшему характерного времени изменения внешних условий. Кроме того, будем рассматривать макроскопическую концентрацию, усредненную по всем возможным реализациям расположения макродефектов в образце. Тогда

$$\bar{c}(r, t) = \frac{1}{\Delta t} \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta t} \int_{\Delta V} \int_{\{R_i, r_i\}} d\tau d\xi c(r + \xi, t + \tau, \{R_i, r_i\}) W\{R_i, r_i\} \prod_i dR_i dr_i, \quad (2)$$

где $W\{R_i, r_i\}$ — плотность вероятности распределения макродефектов с размерами R_i и центрами в точках r_i . Соответственно интегрирование микроскопической концентрации точечных дефектов, которая зависит от конкретной реализации расположения и размеров макродефектов $\{R_i, r_i\}$, с этой плотностью вероятности и дает нам среднее по всем реализациям в расположении и размерам макродефектов. При усреднении учитываются только атомы данного сорта, которые находятся в твердом растворе как в матрице, так и в выделениях. Это означает, что если данный сорт атомов входит в химический состав выделений, то эти атомы не входят в число тех, которые находятся в твердом растворе, внутри макродефекта. Рассмотрим для простоты твердый раствор с одноатомными выделениями и добавим для более общего рассмотрения в правую часть (1) постоянный источник атомов K , из которых состоят макродефекты. Получим из (1) с учетом этого источника уравнение баланса атомов примеси в дисперсной системе. Для этого проинтегрируем (1) по всему объему тела вне выделений V , который потом устремим к бесконечности. В результате получим

$$d\bar{c}/dt + I - K(1 - Q_0) = 0, \quad (3)$$

так как при интегрировании нужно исключить объем макродефектов, где $K=0$, Q_0 — относительный объем макродефектов (объем макродефектов в единице объема, отнесенный к единичному),

$$\bar{c} = \frac{1}{V} \int c(r, t) dV, \quad V \rightarrow \infty, \quad I = \frac{1}{V} \int \operatorname{div} j dV = \frac{1}{V} \sum_i \int_{S_i} j_{S_i} dS_i = n\bar{j},$$

\bar{j} — средний поток на один макродефект

$$\bar{j} = \frac{1}{N} \sum_i \oint_{S_i} j_{S_i} dS_i,$$

S_i — площадь i -го макродефекта, N — число макродефектов, $n = N/V$ — плотность макродефектов. При усреднении по всему бесконечному объему всегда можно выделить достаточно большой объем V_0 вокруг точки, в которой определяется значение физической величины. Конфигурация макродефектов в объеме с достаточной точностью определяет эту физическую величину. Если плотность конфигураций удовлетворяет условию однородности, что предполагается $W_{V_0} \{R_i, \mathbf{r}_i + \mathbf{a}\} = W \{R_i, \mathbf{r}_i\}$, где \mathbf{a} — произвольный постоянный вектор, то набор конфигураций одинаков в достаточно больших объемах независимо от их расположения в бесконечно большом объеме. Конфигурации макродефектов в таких объемах повторяются, и при усреднении по всему бесконечному объему одновременно происходит и усреднение по конфигурациям. В этом смысле аддитивные величины \bar{c} , \bar{j} являются самоусредняющимися.

Таким образом, среднее по всему объему равно среднему по всем конфигурациям. Другими словами, при усреднении все равно, двигать ли точку наблюдения ξ по всему телу либо «двигать» возможные конфигурации вокруг фиксированной точки. Такое же соотношение можно написать и для I , разбив полную сумму по всем источникам на сумму по объемам V_0 и внутри них, с учетом того, что число объемов V_0 внутри объема V с конфигураций $\{R_i, \mathbf{r}_i\}$ есть

$$\frac{V}{V_0} W \{R_i, \mathbf{r}_i\} \prod_i dR_i d\mathbf{r}_i.$$

Если расположение макродефектов в пространстве хаотично и не зависит от распределения их по размерам $f(R, t)$ для сферических макродефектов, то W будет

$$W \{R_i, \mathbf{r}_i\} \prod_i dR_i d\mathbf{r}_i = \prod_i \frac{f(R_i, t) dR_i}{n^N} \frac{d\mathbf{r}_i}{V^N},$$

где $n = \int_0^\infty f dR$ — плотность макродефектов, N — их число. Для \bar{c} в этом случае формула очевидная, а для I ее можно написать в более удобном виде

$$I = n\bar{j} = 4\pi \int_0^\infty R^2 \bar{j}_R dR, \quad (4)$$

где \bar{j}_R — радиальная плотность потока на выделенный макродефект размера R , усредненная по расположениям всех макродефектов, включая и выделенный, а также по размерам всех макродефектов, кроме выделенного. Вообще говоря, в выражении для W нужно учитывать соответствующим множителем тот факт, что при усреднении макродефекты не могут «наезжать» друг на друга, но если их относительный объем $Q_0 = \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty f R^3 dR$ мал, то вероятность нахождения в одной области δV двух и более макродефектов мала и ею можно пренебречь. В случае необходимости такой учет нужно провести специально.

Для того чтобы найти поток на выделенный макродефект, будем исходить из уравнения (1), усредняя макроскопическую концентрацию (2) теперь по всем расположениям макродефектов и их распределением по размерам, исключая выделенный. При этом, естественно, усредненные величины c и j будут зависеть от расстояния до выделенного макродефекта. При усреднении разобьем область пространства вне данного макродефекта на две части.

Первую область вблизи макродефекта, в которой нет других макродефектов, назовем областью «влияния» данного макродефекта, которая определяется условием того, что все точечные дефекты (примесные атомы), составляющие данный макродефект и рожденные внутри этой области, будут

поглощаются только выделенным макродефектом. Так как макродефекты имеют конечные размеры, то, как будет видно, эта область также имеет конечные размеры. В этой области уравнение (1) с добавлением источника K остается неизменным.

Вторую область вне области «влияния» назовем «эффективной» средой. В этой области проведем усреднение по объему, представляющему собой «физическую точку», содержащему достаточно много макродефектов, и по отрезку времени Δt , как это выражено формулой (2); отличие заключается только в том, что при усреднении в функции W фиксированы размер и координата центра выделенного макродефекта. Это усреднение «размазывает» дискретные стоки, определяемые поверхностями макродефектов, превращая «эффективную» среду в среду с непрерывно-распределенными стоками, а следовательно, и свойствами. Такая процедура усреднения упрощает изучение «эффективной» среды и одновременно достаточно точна. Это связано с тем, что в пределе малой объемной доли макродефектов характерный размер изменения макроскопической концентрации в эффективной среде, как будет показано ниже, большой в том смысле, что в объеме, определяемом этим характерным размером, содержится большое число макродефектов. Это приближение представляет собой приближение самосогласованного поля для частиц конечных размеров.

Усреднение по области «эффективной» среды любого выделенного макродефекта делает все характеристики их «эффективных» сред одинаковыми. Вследствие хаотического однородного распределения центров макродефектов области влияния можно полагать в среднем сферически-симметричными, так как вероятности неоднородных реализаций расположения центров малы при достаточно большом числе макродефектов. Для точного определения размеров области «влияния» для макродефекта размера R удобно использовать уравнение (1) с источником точечных дефектов, который в конце вычислений может быть положен нулем, что и даст ответ для случая отсутствия источника.

Усредним (1) по объему ΔV , содержащему большое число макродефектов, и по расположению и размерам всех макродефектов, кроме выделенного в «эффективной» среде. На границе области «влияния» и эффективной среды $R_0(R)$ концентрация внутри области «влияния» выделенного макродефекта непрерывно спадает с макроскопической концентрацией в «эффективной» среде, что связано с самой процедурой усреднения, при которой усредняются и условия на границе $R_0(R)$. В результате из уравнения (1) с источником точечных дефектов K для ансамбля макродефектов получим усредненное уравнение в окрестности выделенного макродефекта произвольного размера R

$$-\operatorname{div} \mathbf{j} + K\theta(R_0(R) - |\mathbf{r}|) - \left(I - K(1 - Q_0) + \frac{d\bar{c}}{t} \right) \theta(|\mathbf{r}| - R_0(R)) = 0,$$

$$c|_{r \rightarrow \infty} = \bar{c}, \quad c|_{r=R} = c_R, \quad \theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0, & x < 0, \end{cases} \quad (5)$$

значение I определяется формулой (4), но под чертой уже нужно понимать усреднение с выделенным макродефектом; $|\mathbf{r}|$ — модуль расстояния точки пространства от центра выделенного макродефекта; \bar{c} — средняя концентрация по всем реализациям расположения и размеров всех макродефектов; K — мощность источников, отличная от нуля в области вне макродефектов. Здесь учтено, что в эффективной среде

$$\frac{1}{V} \int \operatorname{div} \mathbf{j} dV = \frac{1}{\Delta V} \oint_{S_A} \mathbf{j} dS + \sum_i \frac{1}{\Delta V} \oint_{S_i} \mathbf{j}_{S_i} dS_i,$$

где первый член есть интеграл по поверхности объема, а второй — сумма интегралов по поверхности макродефектов, содержащихся в объеме ΔV , который обозначен I . Первый член можно записать как $\operatorname{div} \mathbf{j}$, но уже по мак-

расскопической координате, т. е. центра объема ΔV . Так как на границе области «влияния» потоки непрерывны, то можно оставить одно и то же обозначение $\text{div } \mathbf{j}$ во всем пространстве. При усреднении по Δt учтены соотношения времен релаксации; $\tau_{\text{диф}} = R^2/D$ — время установления стационарного потока у макродефекта размера R ; $\tau_R \sim \tau_{\text{диф}}/\Delta$ — характерное время изменения размеров макродефекта в результате диффузионного потока в системе с пересыщенностью $\Delta = c - c_\infty$, где c_∞ — равновесная концентрация у плоской границы, $\tau_\Delta \sim \Delta/\dot{\Delta} \sim t$ — характерное время изменения пересыщенности при изменении Δ по времени степенным образом. Очевидно, что $\tau_{\text{диф}}/\tau_R \sim \Delta \ll 1$, $\tau_{\text{диф}}/\tau_\Delta \sim R^2/Dt \ll 1$. Это дает возможность в области «влияния» пренебречь $\partial C/\partial t$ по сравнению с $\text{div } \mathbf{j}$ при усреднении по масштабу времени $\tau_R \gg \Delta t \gg \tau_{\text{диф}}$, а в эффективной среде заменить $\partial \bar{c}/\partial t$ на $d\bar{c}/dt$, так как пространственное изменение там уже мало. Этим приближениям и соответствует уравнение (5).

При однородном (в среднем) распределении центров макродефектов нужно еще определить размеры областей «влияния», их зависимости от размеров выделенного макродефекта. Для однозначности этой процедуры удобно ввести источник точечных дефектов. Как будет видно в дальнейшем, размеры областей «влияния» не зависят от силы источника. Условие того, что при одинаковых граничных условиях на всех макродефектах точечные дефекты будут поглощаться из областей «влияния» выделенного макродефекта только этим макродефектом, дает однозначный способ их определения. Неоднородность граничных условий приводит к обмену точечными дефектами между макродефектами. Таким образом,

$$c = c_0 + c_1, \quad \mathbf{j} = \mathbf{j}_0 + \mathbf{j}_1 = -D \frac{\partial c_0}{\partial r} - D \frac{\partial c_1}{\partial r},$$

где c_1 и соответственно \mathbf{j}_1 определяются источником точечных дефектов, а c_0 , \mathbf{j}_0 — неоднородными граничными условиями на макродефектах. Следовательно, на поверхности макродефекта выполняются условия

$$c_0^*|_{r=R} = c_R, \quad c_1|_{r=R} = 0$$

На границе области «влияния» R_0 (R), для того чтобы все точечные дефекты, которые рождаются внутри области «влияния», поглощались выделенным макродефектом, необходимо потребовать, чтобы $\mathbf{j}_1|_{r=R_0} = 0$. Так как «эффективная» среда для всех макродефектов одинакова, то для c_1 имеем в эффективной среде $c_1|_{r \geq R_0} = c^*$, $\mathbf{j}_1|_{r \geq R_0} = 0$. Соответственно $c_0|_{r \rightarrow \infty} = \bar{c} - c^*$. Величина c^* определяется очевидным условием самоогласования — объем всех областей «влияния» перекрывает весь объем кристалла. При нормировке на единицу объема имеем

$$\frac{4\pi}{3} \int_0^\infty R_0^3(R) f dR = 1 \quad (6)$$

Таким образом, уравнение (5) можно переписать в виде

$$-\text{div } \mathbf{j}_1 + K = 0, \quad c_1^*|_{r=R} = 0, \quad c_1^*|_{r \geq R_0} = c^*, \quad \mathbf{j}_1|_{r \geq R_0} = 0, \quad (7)$$

$$-\text{div } \mathbf{j}_0 + (K(1 - Q_0) - I - d\bar{c}/dt) \Theta(r - R_0) = 0, \quad c_0^*|_{r=R} = c_R, \quad c_0^*|_{r \rightarrow \infty} = \bar{c} - c^*. \quad (8)$$

Множитель $1 - Q_0$ у K учитывает, что в эффективной среде точечные дефекты рождаются только вне макродефектов. Уравнение (7) определено только внутри области «влияния» выделенного макродефекта, $R \leq r \leq R_0$ (R). Уравнение (8) определено во всем пространстве. Сумма (7), (8) и граничных условий естественно дает уравнение (5). Запись уравнения (5) в форме (7), (8) явным образом указывает на разделение пространства

на область «влияния» и эффективную среду. Для того чтобы система уравнений (6)–(8) была полной, нужно еще определить явный вид $I = I(j_R) = I(j_{1R}) + I(j_{0R})$ (4).

Так как, по определению, j_{1R} переносит все рождающиеся точечные дефекты в объеме тела на макродефекты, то j_{0R} не зависит от источника и определяется только граничными условиями. Следовательно, в эффективной среде поток на макродефект размера R можно записать в виде

$$-j_{0R} = D\varphi(R)(c_0 - c_R), \quad (9)$$

где $c_0 = c_0(r)$ — концентрация в «эффективной» среде выделенного макродефекта в макроскопической точке r , где расположены макродефекты «эффективной» среды выделенного. Как будет показано в дальнейшем, в объеме характерного размера l изменения $c_0(r)$ содержится при достаточно малой объемной доле много макродефектов и такое приближение соответствует приближению самосогласованного поля для частиц конечных размеров. Коэффициент $\varphi(R)$ определим из условий самосогласования. Выражение (9) для j_{0R} запишем в виде

$$-j_{0R} = D\varphi(R)(\bar{c} - c^* - c_R) + D\varphi(R)(c_0 - (\bar{c} - c^*)) = -\bar{j}_{0R} - \delta j_{0R}, \quad (10)$$

где \bar{j}_{0R} не зависит от координат выделенного макродефекта и представляет собой поток, усредненный по всем реализациям в расположении и размеров всех макродефектов, т. е. та величина, которая вместе с j_{1R} образует полный усредненный поток, входящий в (4); δj_{0R} — отклонение от полного усредненного потока в результате усреднения по всем макродефектам, кроме выделенного. Таким образом, $I = I(j_R) + I(\delta j_{0R})$. В результате уравнение (8) можно записать с использованием вида I как функции δj_{0R} , и с учетом баланса точечных дефектов (3), которое выполняется автоматически, получим

$$-\operatorname{div} j_0 - \frac{D}{l^2} [c_0 - (\bar{c} - c^*)] \Theta(r - R_0) = 0,$$

$$c_0|_{r=R} = c_R, \quad c_0|_{r \rightarrow \infty} = \bar{c} - c^*, \quad (11)$$

$$\frac{1}{l^2} = 4\pi \int_0^{\infty} f\varphi(R) R^2 dR. \quad (12)$$

В результате получена полная система уравнений (7), (11) граничных условий с добавочным условием $j_1|_{r \geq R_0} = 0$ и условий самосогласования (3), (6), (12) для определения c_1 , c_0 , R_0 , c^* , $\varphi(R)$. Решение уравнений (7), (11) не представляет затруднений, поэтому подставляя определения j_1 и j_0 и используя условие $j_1|_{r \geq R_0} = 0$, сразу выпишем их решения

$$c_1 = -\frac{K}{D} \frac{r^2 - R^2}{6} + \left[c^* + \frac{K}{D} \frac{R_0^2 - R^2}{6} \right] \frac{r - R}{r} \frac{R_0}{R_0 - R}, \quad (13)$$

$$c^* = \frac{K}{3D} \frac{R_0^3}{R} \left(1 - \frac{R}{R_0} \right)^2 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{R}{R_0} \right), \quad (14)$$

$$-j_{1R} = \frac{K}{3R^2} (R_0^3 - R^3) = -\frac{KR}{3} + \frac{D}{R} \left[c^* + \frac{K}{D} \frac{R_0 - R}{6} \right] \frac{R_0}{R_0 - R}, \quad (15)$$

$$c_0 = \left[(\bar{c} - c^* - c_R) \left(1 - \frac{R}{r} \right) \frac{1}{1 - R/(l + R_0)} + c_R \right] \Theta(R_0 - r) +$$

$$+ \left[(\bar{c} - c^*) - (\bar{c} - c^* - \bar{c}_R) \frac{1}{1 - R/(l + R_0)} \frac{l}{l + R_0} \frac{R}{r} \exp \left[-\frac{(r - R_0)}{l} \right] \right] \Theta(r - R_0), \quad (16)$$

$$-j_{0R} = \frac{D}{R} (\bar{c} - c^* - c_R) \frac{1}{1 - R/(l + R_0)}. \quad (17)$$

Черта, означающая усреднение, здесь опущена. Сравнивая (17) с (9), получаем, учитывая, что при усреднении еще и по расположениям выделенного макродефекта $\bar{c}_0 = \bar{c} - c^*$ для любого

$$\varphi(R) = \frac{1}{R} \frac{1}{1 - R/(l + R_0)}. \quad (18)$$

Из (14), (6), вводя обозначения $x = R_0/R$ и $\beta = 3Dc^*/KR^2$, получим уравнение для $x = x(\beta)$ и c^*

$$(x-1)^2(x+1/2) = \beta(R), \quad (19)$$

$$\frac{4\pi}{3} \int_0^\infty x^3 f R^3 dR = 1. \quad (20)$$

Решением (19) будет

$$x = 1 + \beta^{1/2}, \quad \beta \gg 1; \quad x = 1 + \left(\frac{2}{3}\beta\right)^{1/2}, \quad \beta \ll 1.$$

Как интерполяционную формулу нужно использовать первую, так как она дает хорошую точность и при $\beta \ll 1$ и, таким образом, описывает наиболее важную часть спектра размеров макродефектов. При $\beta \rightarrow 0$ обе формулы дают одно и то же нулевое приближение. Таким образом, обозначая $\bar{R}^2 = 3Dc^*/K$, получим

$$R_0(R) = R [1 + (\bar{R}/R)^2]^{1/2}. \quad (21)$$

Для \bar{R} из (20) имеем уравнение

$$\frac{4\pi}{3} \int_0^\infty f R^3 \left(1 + \left(\frac{\bar{R}}{R}\right)^2\right)^{3/2} dR = 1. \quad (22)$$

Как правило, f — острая функция R , и поэтому пренебрегая дисперсией, получим из (22)

$$\frac{4\pi}{3} N [\bar{R} + (\bar{R}^2 R)^{1/2}]^3 = 1.$$

Отсюда имеем

$$\bar{R}^3 = \frac{\bar{R}^2}{Q_0} (1 - Q_0^{1/2})^3, \quad (23)$$

$$c^* = \frac{K}{3D} \frac{\bar{R}^2}{Q_0} (1 - Q_0^{1/2})^3, \quad \bar{R} = \frac{1}{N} \int_0^\infty f R dR, \quad N = \int_0^\infty f dR. \quad (24)$$

Отметим, что главный член в (22) линеен по R и поэтому получается точно независимо от остроты функции f .

Для радиуса экранировки в эффективной среде l из (12) имеем в этом же приближении

$$\frac{1}{l^2} = \frac{4\pi N \bar{R}}{1 - \bar{R}/(l + R_0(\bar{R}))}, \quad (25)$$

$$l = l_0 \left(1 - \frac{\sqrt{3}Q_0}{1 + \sqrt{3}Q_0^{1/2}}\right), \quad l_0 = (4\pi N \bar{R})^{-1/2} = \frac{\bar{R}}{\sqrt{3}Q_0}. \quad (26)$$

Число частиц в области размера радиуса экранировки

$$n = \frac{4\pi}{3} N l^3 = \frac{1}{3\sqrt{3}Q_0^{1/2}} \gg 1,$$

т. е. это то же самое условие, которое позволяет источники и стоки конечного размера считать «размазанными» в объеме. Отметим, что как $R_0(R)$, так и l — величины, которые определяются только структурой самой системы (\bar{R} , Q_0 , $N = Q/(4\pi/3 \cdot \bar{R}^3)$) и не зависят от мощности внешнего источника K . Так как эти формулы имеют самостоятельное значение не только

при $K \rightarrow 0$, но и при конечных значениях, то определим границы их применимости, которые вытекают из условия того, что концентрация $c^* < 1$. Следовательно,

$$K < 3DQ_0/\bar{R}^2 (1 - Q_0^{1/2})^3 \simeq 4\pi ND\bar{R},$$

где правая часть есть полный поток точечных дефектов на все макродефекты в единице объема. При более мощных источниках точечных дефектов неприменимо приближение $\partial c/\partial t \ll \text{div } \mathbf{j}$ и будет происходить не только рост общего объема макродефектов, но и накопление точечных дефектов в матрице. Полная скорость роста макродефекта с источниками из (15) и (17) будет

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dt} = -j_{1R} - j_{0R} = \frac{D}{R} (\bar{\varepsilon} - c_R) \frac{1}{1 - R/(l + R_0)} + \\ + K \left[\frac{R_0^2}{2R} \left(1 - \frac{R^2}{R_0^2} \right) - \frac{R_0^2}{3R} \left(1 - \frac{R^3}{R_0^3} \right) \frac{R_0}{l + R_0} \right] \frac{1}{1 - R/(l + R_0)}. \end{aligned} \quad (27)$$

Выпишем теперь скорость роста макродефекта в ансамбле без источников. Для этого нужно положить $K = c^* = 0$. Отсюда следует

$$\frac{dR}{dt} = D\varphi(R) (\bar{\varepsilon} - c_R) = \frac{D}{R} \frac{1}{1 - R/(l + R_0)} (\bar{\varepsilon} - c_R), \quad (28)$$

где l дается (26), а для $R_0(R)$ выпишем выражение, используя (21)

$$R_0(R) = R + (R\bar{R}^2)^{1/2} [1 - Q_0^{1/2}] \frac{1}{Q_0^{1/2}}. \quad (29)$$

Если на поверхности макродефекта успевает поддерживаться локальное термодинамическое равновесие, то c_R — это равновесная концентрация точечных дефектов у макродефекта размера R .

2. Скорость изменения размеров макродефектов с учетом поверхностной кинетики

Для получения скорости изменения размеров макродефектов необходимо написать уравнение для поверхностной концентрации $u = a^2 n_s$ и ее связи с объемной концентрацией. Согласно [5], эти уравнения в добавлении к уравнениям для объемной концентрации (6), (7), (11), (12) имеют вид

$$\frac{D_s}{R^2} \Delta_s u - \nu(u - u_R) + \frac{D}{a} \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} = 0, \quad (30)$$

$$D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} = \gamma (c - \eta u) \Big|_{r=R}, \quad (31)$$

где

$$\gamma = \frac{\alpha D}{aZ}, \quad \eta = \frac{a^2}{D\tau_s} \frac{Z}{a},$$

ν — частота усвоения адсорбированного атома поверхностью, $0 \leq \alpha \leq 1$ — коэффициент прилипания Z — координационное число матрицы, τ_s — время жизни атома на поверхности в адсорбированном состоянии до излучения его в объем, n_s — поверхностная плотность адсорбированных атомов, D_s — поверхностный коэффициент диффузии, Δ_s — поверхностная часть лапласиана. (31) — граничное условие, которое имеет ясный физический смысл. Первое слагаемое в правой части представляет собой число перескоков атомов в единицу времени в направлении, нормальном к поверхности макродефекта, из матрицы, которые могут прилипнуть к ней, т. е. образовать адсорбированное состояние. Второе слагаемое учитывает возможность испарения адсорбированных атомов. Отметим, что величину η можно определить и из условий равновесия химических потенциалов ато-

мов в макродефекте, адсорбированном состоянии и в объеме раствора, когда $\partial c/\partial r=0$. Если растворы на поверхности и в объеме слабые, то имеем

$$\eta = \frac{c}{u} = \exp [(\psi_S - \psi_V)/kT],$$

где ψ_S, ψ_V — постоянные химических потенциалов на поверхности и в объеме. Это означает, что кинетические коэффициенты D, α, τ_s связаны одним термодинамическим соотношением. Действительно, если заменить макродефект материалом того же раствора, то очевидно, что для этой мысленной поверхности $\tau_S = za^2/D$, а $\alpha=1$ и $\psi^V = \psi_S$. Таким образом, получим правильный предельный переход для η . Для получения скорости роста, учитывая радиальную симметрию c и u , вместо уравнений имеем алгебраические соотношения, так как $\Delta_s u = 0$

$$\frac{dR}{dt} = \alpha v (u - u_R) = D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} = \gamma (c - \eta u) \Big|_{r=R}, \quad (32)$$

где dR/dt дается (28), но под c_R нужно понимать $c \Big|_{r=R}$, которое вместе с u нужно еще определить из (32). В результате простых преобразований получим из (32)

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} (\bar{c} - c_R) \frac{1}{1 + \frac{Za}{\alpha R} \left(1 + \frac{1}{v\tau_S}\right) - \frac{R}{l + R_0}}. \quad (33)$$

Отсюда видно, что на поверхности успевает поддерживаться локальное термодинамическое равновесное значение концентрации c_R , если $1/v\tau_s \ll 1$ и $za/\alpha R \ll 1$ при $\alpha \approx 1$. В этом предельном случае получим (28). В случае $(za/\alpha R) (1/v\tau_s) \gg 1$ определяющим фактором в скорости роста будут не экранировка и подвод вещества из объема, а граничная кинетика. С учетом того что $\alpha D \tau_s$ определяется термодинамическим соотношением для η $\alpha D \tau_S = za^2 \exp [-(\psi_S - \psi_V)/kT]$, получим

$$\frac{dR}{dt} = \alpha v \exp \left[-\frac{\psi_S - \psi_V}{kT} \right] (\bar{c} - c_R). \quad (34)$$

3. Скорость изменения размеров макродефектов произвольного стехиометрического состава с учетом поверхностной кинетики

Если твердый раствор по всем растворенным точечным дефектам слабый, то поток определенного сорта точечного дефекта дается (28), где D и c_R нужно приписать номер сорта, а экранирующий множитель $\varphi(R)$ дается для всех потоков точечных дефектов одним и тем же выражением, так как он определяется только структурой ансамбля макродефектов. Уравнение для поверхностных концентраций имеет в этом случае вид, аналогичный (30)

$$\frac{D_{Si}}{R^2} \Delta_s u_i - v_i \mu^S a^2 \left(\prod_i u_i^{s_i} - K_R^S \right) + \frac{D_i}{a} \frac{\partial c_i}{\partial r} \Big|_{r=R} = 0, \quad (35)$$

v_i — стехиометрические коэффициенты соединения. Второй член здесь, так же как и в (30), — скорость образования, но уже молекулы соединения на узел решетки матрицы. Как известно, эта скорость пропорциональна изменению общего термодинамического потенциала при образовании на поверхности одной молекулы соединения. Для слабого раствора при малом отклонении от равновесия и получается приведенное выражение, где μ^S — феноменологическая постоянная, представляющая собой скорость образования молекулы в единицу времени на единицу поверхности; K_R^S — постоянная, характеризующая равновесие на поверхности с радиусом кривизны R . Для слабого раствора эти два члена имеют и простой

физический смысл. Первый $\mu^s a^2 \prod_i u_i^s$ есть скорость образования молекул на узел матрицы с учетом геометрической вероятности концентрации точечных дефектов $\prod_i u_i^s$, которая и дает возможность образования необходимой химической связи. Второй член $\mu^s a^2 K_R^s$ есть скорость распада на узел матрицы соединения. Естественно, что эти представления можно обобщить на случай неслабых растворов на поверхности соединения.

Для связи объемных и поверхностных потоков точечных дефектов имеем соотношения (31), но нужно приписать компонентам соответствующий индекс. Таким образом, в силу стехиометрии имеем для любой компоненты

$$\frac{\omega n_0}{v_i} D_i \frac{\partial c_i}{\partial r} \Big|_{r=R} = \gamma_i (c_i - \eta_i u_i) \Big|_{r=R} \frac{\omega n_0}{v_i}. \quad (36)$$

Здесь ω — объем одной молекулы, n_0 — плотность узлов матрицы.

В выражении для dR/dt (28), так же как и для однокомпонентного соединения, c_R нужно заменить на $c \Big|_{r=R}$ и соответственно определить. Для сферического макродефекта s не зависящим от угла источником $\Delta_s \mu = 0$. Таким образом, для определения скорости изменения его размеров через внешние заданные параметры имеем цепочку соотношений из (35) и (36)

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dt} &= \mu^s \omega \left(\prod_i u_i^s - K_R^s \right) = \frac{D_i}{v_i} \omega n_0 \varphi(R) (\bar{c}_i - c_i \Big|_{r=R}) = \\ &= \frac{\gamma_i}{v_i} \omega n_0 (c_i - \eta_i u_i) \Big|_{r=R}. \end{aligned} \quad (37)$$

Отсюда

$$u_i = \frac{1}{\eta_i} \left[\bar{c}_i - \left(1 + \frac{D_i}{v_i} \varphi(R) \right) (\bar{c}_i - c_i) \right], \quad \bar{c}_i - c_i = \frac{D_j v_i}{D_i v_j} (\bar{c}_j - c_j).$$

Для определения c_i , а с ним и dR/dt нужно использовать любое соотношение с участием скорости образования молекул на единице поверхности. В общем случае это сделать точно невозможно, но для самого интересного и важного случая слабой пересыщенности $\bar{c}_i - c_i \ll c_i$, разложив $\prod_i u_i^s$ и оставив главный член, получим уравнение для $c_i \Big|_{r=R} = c_{iR}$

$$\begin{aligned} \frac{D_i}{v_i} \omega n_0 \varphi(R) (\bar{c}_i - c_i) &= \mu^v a^3 n_0 \omega \left[\prod_i \bar{c}_i^v - K_R^v - \prod_i \bar{c}_i^v \times \right. \\ &\times \left. \sum_i \frac{v_i}{\bar{c}_i} \left(1 + \frac{D_i}{v_i} \varphi(R) \right) (\bar{c}_i - c_i) \right], \end{aligned} \quad (38)$$

где обозначили с учетом того, что $\eta_i = \exp [(\psi_{is} - \psi_{iv})/kT]$

$$\mu^v = \mu^s \exp \left[- \sum_i \frac{v_i (\psi_{is} - \psi_{iv})}{kT} \right], \quad K_R^v = K_R^s \exp \left[\sum_i \frac{v_i (\psi_{is} - \psi_{iv})}{kT} \right].$$

В результате, используя (37), для dR/dt получим, учитывая, что $D_i/v_i = Za/\alpha_i$,

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D^*}{R} \left(\Delta - \frac{\alpha}{R} \right) \frac{1}{1 + D^*/A}, \quad (39)$$

$$A = R \omega \mu^v K_\infty^v, \quad \frac{1}{D^*} = \frac{a^3}{\omega} \frac{\prod_i \bar{c}_i^v}{K_\infty^v} \sum_i \frac{v_i^2}{D_i \bar{c}_i} \left[(R \varphi(R))^{-1} + \frac{Za}{\alpha_i R} \right], \quad \frac{\prod_i \bar{c}_i^v}{K_\infty^v} \simeq 1,$$

$\Delta = (\prod_i \bar{c}_i^v - K_\infty^v)/K_\infty^v$ есть пересыщенность системы; $(K_R^v - K_\infty^v)/K_\infty^v = e^{\alpha/R} - 1 \simeq \frac{\alpha}{R}$; $\alpha \simeq 2\sigma\omega/kT$; $K_R^v = K_\infty^v e^{\alpha/R}$; σ — поверхностная энергия; K_∞ — по-

стоянная в законе действующих масс в равновесной химической реакции у плоской поверхности.

Заметим, что Δ можно выразить через начальные количества компонента и общего объема соединения на атом матрицы

$$\mathcal{J} = \frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} f R^3 dR,$$

записав из законов сохранения

$$\bar{c}_i = Q_i - p_i \mathcal{J}, \quad p_i = \frac{v_i}{\sum_i v_i}.$$

Естественно, что из (37) получается и (33) подстановкой $v_i = 0$, $v_1 = 1$,

$$K_R^V = c_R, \quad \mu^V \omega = \mu^V a^3 = \mu^S a^3 \frac{1}{\eta} = D \nu \tau_S a / aZ, \quad \mu^S a^2 = \nu.$$

Если скорость образования молекул на поверхности велика, т. е. $\mu^S \rightarrow \infty$, то без учета экранировки ($\varphi^{-1}(R) = R$) при большой скорости адсорбции на поверхности ($za/a_s R \ll 1$) и с учетом $\prod_i \bar{c}_i / K_{\infty}^V \simeq 1$ получаем скорость роста, полученную в этих предположениях в работе [8].

В заключение отметим, что рост макродефектов нестехиометрического состава происходит так же, как и стехиометрического, но стехиометрические коэффициенты определяются внешними условиями [7]. При достаточно большой объемной доле макродефектов существенную поправку к эволюции ансамбля макродефектов в приближении самосогласованного диффузионного поля будут давать парные «столкновения» макродефектов. Это парное близкое действие некоторого числа макродефектов можно учесть, также как и в работе [8], используя основное состояние, полученное в [1], но со скоростью роста макродефектов, найденной в этой работе.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Лифшиц И. М., Слезов В. В. // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. С. 479—492.
- [2] Косевич А. М., Саралидзе З. К., Слезов В. В. // ЖЭТФ. 1967. Т. 53. № 9. С. 912—926.
- [3] Brailsford A. D., Bullough R., Hagns H. R. // J. Nucl. Mater. 1976. V. 60. P. 246—266.
- [4] Слезов В. В., Березняк П. А. // Physics of radiation effects in crystals. Elsevier Scienza Publishers B. V., 1986. P. 575—601.
- [5] Слезов В. В., Танатаров Л. В. // Металлофизика. 1988. Т. 10. № 2. С. 90—93.
- [6] Слезов В. В., Сагалович В. В. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 8. С. 1497—1499.
- [7] Слезов В. В. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 9. С. 2557—2561.
- [8] Лифшиц И. М., Слезов В. В. // ФТТ. 1959. Т. 1. № 9. С. 1401—1411.

Харьковский физико-технический
институт АН УССР
Харьков

Поступило в Редакцию
16 ноября 1988 г.