

К ТЕОРИИ ЗАРОЖДЕНИЯ ПОР В ОБЛУЧАЕМЫХ КРИСТАЛЛАХ

Ф.Х. Мирзоев, Е.П. Фетисов, Л.А. Шелепин

УДК 621.315

С учетом свойств пересыщенных растворов вакансий и межузельных атомов вычислено среднее время образования устойчивого зародыша поры в облучаемых кристаллах. Выявлено существенное влияние межузельных атомов на это время.

При облучении высокоэнергетическими частицами в кристаллах образуется пересыщенный раствор вакансий и межузельных атомов. Он термодинамически неустойчив и с течением времени распадается с образованием зародышей новой фазы, пор и петель различного типа /1/. В кинетике фазовых превращений особую роль играет среднее время образования в кристалле устойчивого зародыша новой фазы, определяющее момент ее интенсивного развития. В /2/ было получено общее выражение для среднего времени τ образования устойчивого зародыша поры

$$\tau = \int_{n_0}^{n_K} \exp \left(- \frac{\Delta\Phi}{T} \right) dn \int_m^{\infty} \exp \left(- \frac{\Delta\Phi}{T} \right) \beta_v^{-1}(z) dz. \quad (1)$$

где $\Delta\Phi$ — изменение термодинамического потенциала системы при образовании одного зародыша из раствора вакансий и межузельных атомов, n_K — критический размер зародыша, n_0 — минимальный размер зародыша, T — температура в энергетических единицах. Оценка τ была проведена в /2/ для конкретного вида свободной энергии образования пор из пересыщенного раствора вакансий в отсутствие межузельных атомов. Однако, как хорошо известно /3/, при наличии межузельных атомов увеличивается как высота активационного барьера $\Delta\Phi$, так и размер критического зародыша поры. Поэтому среднее время для образования устойчивого зародыша поры в облучаемом кристалле, полученное в /2/, следует считать минимальным.

Целью настоящей работы является расчет среднего времени, необходимого для образования устойчивого зародыша в облучаемом кристалле, пересыщенном как вакансиями, так и межузельными атомами.

Согласно /4/ $\Delta\Phi$ определяется следующей формулой:

$$\Delta\Phi = T \sum_{j=n_0}^n \ln \left[\frac{\beta_i}{\beta_v} + \exp \left(\frac{1}{T} \frac{\partial (\Delta\Phi_0)}{\partial j} \right) \right]. \quad (2)$$

В формулах (1) и (2) β_i , β_v — скорости переходов пор из класса размеров n в класс размеров $n+1$ соответственно за счет поглощения межузельных атомов и вакансий, $\Delta\Phi_0$ — изменение свободной энергии системы при образовании одного зародыша поры из раствора вакансий, в отсутствие межузельных атомов, которое имеет следующий вид [1]:

$$\Delta\Phi_0 = -nT \ln S_v + \sigma n^{2/3}, \quad (3)$$

где n — число вакансий в поре, $\sigma = (4\pi)^{1/3} (3\omega)^{2/3} \gamma$; γ — коэффициент поверхностного натяжения, ω — объем вакансий ($\omega \approx d^3/4$), d — период решетки, $S_v = C_v/C_{v0}$, C_v — концентрация вакансий в кристалле, C_{v0} — тепловая концентрация вакансий.

Кинетические коэффициенты β_i и β_v в формуле (2) определяются следующими соотношениями [3]:

$$\beta_i = \frac{1}{\omega} \left(\frac{4\pi}{3\omega} \right)^{1/3} D_i C_i n^{1/3}, \quad \beta_v = \frac{1}{\omega} \left(\frac{4\pi}{3\omega} \right)^{1/3} D_v C_v n^{1/3}, \quad (4)$$

где D_i , D_v — коэффициенты диффузии соответственно межузельных атомов и вакансий, C_i — концентрация межузельных атомов.

На начальной стадии зарождения пор, пока общий объем новой фазы много меньше объема частиц метастабильной фазы и еще не наступила стадия интенсивного роста новой фазы, можно считать, что C_i , $C_v = \text{const}$.

Применяя к сумме в (2) формулу суммирования Эйлера — Маклорена, представим ее в следующем виде:

$$\Delta\Phi = T \left\{ \int_{n_0}^n f(z) dz - \frac{1}{2} [f(n) + f(n_0)] + \frac{1}{12} [f'(n) - f'(n_0)] - \frac{1}{720} [f^{(3)}(n) - f^{(3)}(n_0)] + \dots \right\}, \quad (5)$$

функция $f(n)$ с учетом формул (3) и (4) имеет вид:

$$f(n) = \ln \frac{D_i C_i + D_v C_{v0} \exp(-\frac{2}{3} \epsilon n^{-1/3})}{D_v C_v}, \quad (6)$$

где $\epsilon = \sigma/T$ (обычно величина ϵ находится между 10 и 30).

Критический размер зародыша в случае двухкомпонентного раствора соответствует максимуму $\Delta\Phi$ и находится из решения уравнений

$$\partial(\Delta\Phi)/\partial n|_{n=n_K} = 0. \quad (7)$$

Ограничиваясь членами порядка $1/n_K$, находим:

$$n_K = \left(\frac{2\epsilon}{3} \right)^3 / \ln^3 [(D_V C_V - D_I C_I) / D_V C_{V0}]. \quad (8)$$

Следует заметить, что функция $\exp(\Delta\Phi/T)$ в формуле (1) в интервале (n_0, ∞) имеет максимум в точке $z = n_K$, а $\exp(-\Delta\Phi/T)$ в интервале (n_0, n_K) убывает. Поэтому при интегрировании основной вклад дают окрестности точек $z = n_K$ и $m = n_0$. Оценивая интегралы при $n_K \gg 1$ методом Лапласа [5] и используя (5), (6), получаем

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta\Phi(n_K)/T), \quad (9)$$

где

$$\tau_0 = \sqrt{\frac{9\pi}{\epsilon} \frac{D_V C_V}{D_V C_V - D_I C_I}} n_K^{2/3} \left(1 + \frac{1}{20\lambda} + \frac{1}{20\lambda^2} + \dots \right) \frac{1}{\kappa \beta_V(n_K)},$$

$$\lambda = (3n_K^{4/3}/\epsilon) (D_V C_V - D_I C_I) / D_V C_V,$$

$$\kappa = \frac{1}{T} \frac{d(\Delta\Phi)}{dn} \Big|_{n=n_0} = \ln \left[\frac{D_I C_I + D_V C_{V0} \exp \left(\frac{2}{3} \epsilon n_0^{-1/3} \right)}{D_V C_V} \right],$$

$$\beta_V(n_K) = \omega^{-1} (4\pi/3\omega)^{1/3} D_V C_V n_K^{1/3},$$

$$\Delta\Phi(n_K) = T \left\{ \int_{n_0}^{n_K} \ln \left[\frac{D_I C_I + D_V C_{V0} \exp \left(\frac{2}{3} \epsilon \eta^{-1/3} \right)}{D_V C_V} \right] d\eta - f(n_0) - \frac{1}{2} f'(n_0) + O(1/n_K) \right\}.$$

При выполнении условий

$$(3n_K^{4/3}/\epsilon) (D_V C_V - D_I C_I) / D_V C_V \gg 1 \quad (10)$$

в разложении (10) можно ограничиться первым членом. Из формулы (9) следует, что τ определяется главным образом функцией $\Delta\Phi(n_K)$. Поэтому проведем детальное рассмотрение этой функции в зависимости от свойств растворов вакансий и межузельных атомов. Для этого представим $\Delta\Phi(n_K)$ в следующем виде:

$$\Delta\Phi(n_K) = T \left[\left(\frac{2}{3} \epsilon \right)^3 \int_{\eta_K}^{\eta_0} \frac{e^\eta}{e^{\eta_V} + e^\eta} \frac{d\eta}{\eta^3} - \Delta\Phi(n_0) \right],$$

$$\eta_V = \ln(D_1 C_i / D_V C_{V0}) = 2\epsilon n_V^{-1/3} / 3, \eta_i = 2\epsilon n_i^{-1/3} / 3, \Delta\Phi(n_0) = (n_0 + 1/2) f(n_0) + (1/12) f'(n_0) + \dots$$

Рассмотрим $\Delta\Phi(n_K)$ в условиях, представляющих наибольший практический интерес.

1. Процесс поглощения межузельных атомов в докритической области является доминирующим механизмом растворения, т. е. $D_1 C_i > D_V C_{V0} \exp \eta_0 > D_V C_V - D_1 C_i$. В этом случае $\Delta\Phi(n_K)$ можно представить в виде

$$\Delta\Phi(n_K) = T \left[\left(\frac{2}{3} \epsilon \right)^3 \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} l^2 \exp(-l\eta_0) \int_{l\eta_K}^{l\eta_0} \Theta^{-3} d\Theta \exp \Theta - \Delta\Phi(n_0) \right].$$

Раскладывая в ряд Тейлора по $1/\Theta$, ограничиваясь при условии $(\epsilon/6)^3 \gtrsim n_K$ членами порядка $1/\Theta^3$ и используя $/6/$, получаем:

$$\Delta\Phi(n_K, n_V) \approx \frac{\pi^2}{2} \frac{T n_0^{4/3}}{\epsilon} \exp(-\eta_V + \eta_0) - T \left[\left(\frac{9n_K}{2\epsilon} + n_K - n_0 \right) \times \right. \\ \left. \times \exp(-\eta_V + \eta_K) \right].$$

Заметим, что τ определяется не только критическим размером n_K , но также параметром n_V . В случае $D_1 C_i > D_V C_{V0}$ параметр n_V имеет следующий смысл: для поры, состоящей из n_V вакансий, процессы поглощения межузельных атомов и излучения вакансий происходят с одинаковой скоростью.

2. Теперь рассмотрим $\Delta\Phi(n_K)$ при условии $D_V C_{V0} \exp \eta_0 > D_1 C_i > D_V C_V - D_1 C_i$. Тогда в зависимости от соотношений между скоростями переходов, в различных областях интегрирования имеют место различные механизмы растворения. Так в области $n_0 < n < n_V$ доминирующим механизмом растворения является процесс интенсивного излучения порой вакансий, а в области $n_V < n < n_K$ — процесс интенсивного поглощения порой межузельных ато-

мов. В соответствии с этим разобьем область интегрирования (η_K, η_0) на части (η_K, η_V) , (η_V, η_0) и проводя расчеты отдельно в этих интервалах, аналогично предыдущему случаю, получаем

$$\Delta\Phi(n_K, n_V) \approx T \left[\frac{3\pi^2}{4\epsilon} n_V^{4/3} + \frac{1}{3} \epsilon n_V^{2/3} - \epsilon n_0^{2/3} + \frac{2}{3} \epsilon n_0 n_V^{-1/3} - (n_K - n_0 + \frac{9n_K^{4/3}}{2\epsilon}) \exp\left(-\frac{2}{3} \epsilon n_V^{-1/3} + \frac{2}{3} \epsilon n_K^{-1/3}\right) - \frac{9n_0^{4/3}}{2\epsilon} \exp\left(-\frac{2}{3} \epsilon n_0^{-1/3} + \frac{2}{3} \epsilon n_V^{-1/3}\right) \right].$$

Нетрудно заметить, что в этом случае τ в основном определяется параметром n_V , а не n_K . А это означает, что межузельные атомы существенно влияют на процесс зарождения устойчивых пор, увеличивая их среднее время образования.

В заключение отметим, что для однокомпонентного раствора $\Delta\Phi$ имеет резкий максимум, что позволяет легко вычислить τ , используя (1) [2]. В случае же двухкомпонентного раствора максимум оказывается не резким, что приводит нас к условиям (10) и $(\epsilon/6)^3 \geq n_K$, которые хорошо выполняются в наиболее интересной области значений критического размера зародыша.

Поступила в редакцию 5 июня 1984 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.L. Katz, H. Wiedersich, J. Chem. Phys., 55, № 3, 1414 (1971).
2. А.И. Рязанов. Препринт ИАЭ — 2778, М., 1977 г.
3. K.C. Russel, Acta Met., 19, 753 (1971).
4. K.C. Russel, Acta Met., 26, 1615 (1978).
5. А.Н. Тихонов, А.А. Самарский, Уравнения математической физики, "Наука", М., 1972 г.
6. Е. Янке, Специальные функции, "Наука", М., 1968 г.