

## Теория коалесценции газовых пор в условиях распухания

Л. П. Семенов

На последней стадии распада пересыщенного твердого раствора существенную роль играет процесс перерастворения «зерен новой фазы» через раствор (коалесценция). В настоящей работе изучается кинетика этого процесса в условиях газового распухания, когда зернами новой фазы являются поры, насыщенные инертным газом. При этом исследуются два случая: 1) полное количество газа в системе постоянно (режим отжига), 2) полное количество газа в системе растет со временем.

Получено асимптотическое решение этой задачи. Найдена асимптотика числа пор и их средних размеров, а также асимптотическое увеличение объема.

## Введение. Постановка задачи

Распад пересыщенного твердого раствора сопровождается образованием и последующим ростом большого количества зерен новой фазы. Интенсивный распад пересыщенного раствора происходит обычно на первой стадии, когда пересыщение велико и поэтому значительна вероятность образования зародыша новой фазы размером больше критического. На второй стадии, когда пересыщение уже мало, возникновение в результате флуктуаций термодинамически устойчивых центров новой фазы маловероятно. В этих условиях весьма существенную роль начинает играть процесс диффузионного перераспределения вещества по зернам через раствор. Этот процесс перераспределения зерен новой фазы по размерам, сопровождающийся ростом больших зерен за счет растворения малых и носящий название коалесценции, неоднократно обсуждался в литературе [1—4]. Наиболее последовательное теоретическое изучение кинетики коалесценции проведено в работе [3].

Следует отметить, что во всех работах в этом направлении предполагалось, что плотность зерен новой фазы постоянна и не зависит от числа частиц в ней. Вместе с тем интересно рассмотреть коалесценцию в условиях, когда плотность новой фазы переменна и существенно определяется числом частиц в ней. Это бывает в делящихся материалах, подвергнутых длительному облучению при достаточно высоких температурах, а также в режиме отжига при высоких температурах после облучения, предварительно проведенного при низкой температуре. При этом в материале образуется большое количество заполненных инертными газами пор разных размеров [5, 6], рас-

сматриваемых как зерна новой фазы, плотность частиц в которых определяется, в частности, количеством их в поре. Как в режиме отжига, так и при благоприятных условиях в режиме непрерывного высокотемпературного облучения [7] концентрация инертного газа, растворенного в решетке делящегося материала, при больших временах быстро спадает до величины, когда процессы перерастворения начинают играть заметную роль. В этих условиях практически уже можно пренебречь рождением газовых пор.

Из сказанного выше следует, что функция распределения  $f(r, t)$  пор по размерам  $r$  в момент времени  $t$  на второй стадии фазового превращения удовлетворяет уравнению непрерывности

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \operatorname{div}(fv_r) = 0 \quad (1)$$

с начальным условием

$$f(r, 0) = f_0(r), \quad (2)$$

где  $v_r = \frac{dr}{dt}$  — скорость направленного перемещения пор в пространстве размеров. Предполагается, что начальная функция распределения  $f_0(r)$  известна. Изменением функции распределения, происходящим за счет объединения пор, пренебрегается. Функция  $f(r, t)$  нормирована на полное число пор  $N(t)$  в единице объема.

Для конкретной формулировки задачи необходимо указать закон, в соответствии с которым изменяется радиус газовых пор. Скорость перехода частиц газа через границу раздела фаз определяется, вообще говоря, градиентами концентраций газа и вакансий у поверхности поры и упругими свойствами решетки. Если концентрация газа в материале значительно меньше концентрации газа внутри поры, то для квазистационарных условий поток атомов газа через поверхность поры дается выражением

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi Dr(c - c_r), \quad (3)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии;  $c$  — средняя концентрация газа в решетке;  $c_r$  — равновесная концентрация газа у поверхности поры, связанная с давлением в поре соотношением [8]

$$c_r = \frac{p}{kT} e^{-\psi/kT}, \quad (4)$$



где  $P$  — давление газа в поре. При этом предполагается, что газ в поре подчиняется уравнению состояния идеального газа

$$\frac{4\pi}{3} r^3 P = nkT. \quad (5)$$

Давление  $P$  в состоянии механического равновесия уравновешивается давлением поверхностного натяжения и упругими напряжениями в материале:

$$P = \frac{2\gamma}{r} + \sigma_{rr}, \quad (6)$$

где  $\gamma$  — коэффициент поверхностного натяжения;  $\sigma_{rr}$  — диагональная компонента тензора напряжений у поверхности поры. Однако если диффузионные процессы снятия искажений в решетке очень интенсивны, то упругие напряжения в материале практически не влияют на процессы перерастворения. В этом случае

$$P \approx \frac{2\gamma}{r}. \quad (7)$$

Экспериментальные и теоретические исследования [6, 9] дают основания считать, что в некоторых случаях при высоких температурах благодаря активной диффузии вакансий, приводящей к быстрой релаксации локальных напряжений в решетке, давление газа в поре в каждый момент времени с достаточной точностью определяется выражением (7). Учитывая это обстоятельство и принимая во внимание формулы (3), (4) и (5), находим, что

$$\frac{dr}{dt} = \frac{R_k}{2t_0 c_0} \left( c - \frac{R_k c_0}{r} \right), \quad (8)$$

где

$$R_k = \frac{2\gamma}{kT c_0} e^{-\psi/kT}; \quad t_0 = \frac{R_k^2}{3D} e^{\psi/kT}; \quad c_0 = c(0). \quad (9)$$

Введем безразмерные переменные

$$R = \frac{r}{R_k}, \quad \Delta = \frac{c}{c_0}, \quad \tau = \frac{t}{t_0}. \quad (10)$$

В этих переменных уравнение (8) принимает вид

$$\frac{dR^2}{d\tau} = (\Delta R - 1). \quad (11)$$

К этому уравнению нужно добавить закон сохранения вещества

$$1 + q_0 \tau = \frac{c_0}{Q_0} \Delta + v \int_0^{\infty} R^2 f(R, \tau) dR. \quad (12)$$

В последнем выражении  $q_0$  — скорость рождения атомов газа, а  $Q_0$  — полное количество газа в материале при  $\tau = 0$ ;

$$v = \frac{4\pi c_0}{3Q_0} R_k^3 e^{\psi/kT}. \quad (13)$$

Уравнения (1), (11) и (12) с начальным условием (2) позволяют полностью решить задачу о коалесценции газовых пор.

### Коалесценция газовых пор при отжиге

В этом случае в формуле (12)  $q_0 = 0$ . К сожалению, найти точное аналитическое решение вышеуказанной системы уравнений для всего интервала времен не удается. В связи с этим интересно найти асимптотическое поведение функций  $f(R, \tau)$ ,  $\Delta(\tau)$  и среднего радиуса пор  $\bar{R}(\tau)$ . Для этого воспользуемся методом, развитым в работе [3]. Введем новую функцию

$$v = \Delta R \quad (14)$$

и новое «время»

$$y = 2 \ln \frac{1}{\Delta}. \quad (15)$$

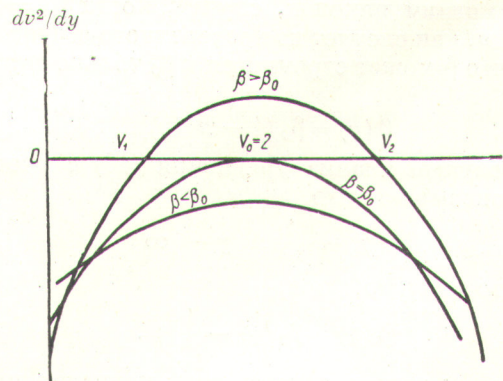
( $y = 0$ , когда  $\Delta = 1$ ;  $y \rightarrow \infty$ , когда  $\Delta \rightarrow 0$ ). Подставляя (14) и (15) в (11), получим

$$\frac{dv^2}{dy} = \beta(y) (v - 1) - v^2, \quad (16)$$

где

$$\beta(y) = \frac{d\tau}{d(\Delta^{-2})}. \quad (17)$$

Графическая зависимость скорости  $dv^2/dy$  от  $v$  для любых времен имеет вид параболы, изображенной на рисунке. Учитывая, что  $v(a, y)|_{y=0} = a$ , можно интеграл, входящий в уравнение



Изменение скорости  $dv^2/dy$  в зависимости от  $v$ .

(12), записать через начальную функцию распределения. В результате получим

$$1 = \frac{c_0}{Q_0} e^{-y/2} + v e^y \int_{a_0(y)}^{\infty} v^2(a, y) f_0(a) da. \quad (18)$$

Здесь  $a_0(y)$  решение уравнения  $v(a_0, y) = 0$ .



По физическому смыслу  $a_0(y)$  есть нижний предел размеров первоначальных пор, еще не растворившихся к моменту времени  $y$ .

Для последующего анализа предположим, что  $\beta(y)$  при неограниченном возрастании  $y$  стремится к  $\beta_\infty = \text{const}$ . При этом следует различать три случая: 1)  $\beta_\infty < \beta_0$ ; 2)  $\beta_\infty > \beta_0$ ; 3)  $\beta_\infty = \beta_0$ .

В первом случае скорость перемещения пор в пространстве размеров  $v$  всюду отрицательна. Это означает, что все точки  $v$  движутся в направлении уменьшения своих размеров и исчезают в начале координат. Таким образом, количество газа в порах при  $y \rightarrow \infty$  стремится к нулю, в то время как полное количество частиц в системе остается конечной величиной и, следовательно, закон сохранения вещества (уравнение (18)) нарушается.

В случае, когда  $\beta_\infty > \beta_0$ , в растворе при  $y \rightarrow \infty$  останутся только такие поры, первоначальный размер которых был больше  $v_1$ . При этом количество газа в порах будет неограниченно возрастать с ростом  $y$ :

$$ve^y \int_{a_0}^{\infty} v^2(a, y) f_0(a) da \rightarrow \\ \rightarrow v v_1^2 e^y \int_{v_1}^{\infty} f_0(a) da \rightarrow \text{const } e^y \rightarrow \infty,$$

и, следовательно, закон сохранения вещества снова не выполнится.

Рассмотрим, наконец, случай, когда  $\beta_\infty = \beta_0$ . Заметим, как следует из проведенного выше анализа, что  $\beta$  может стремиться к  $\beta_0$  только снизу, т. е.

$$\beta(y) = \beta_0 (1 - \Theta^2(y)). \quad (19)$$

Аналогичный анализ уравнения (16) с учетом (19) показывает, что

$$\Theta(y) \rightarrow \frac{1}{y}, \quad y \rightarrow \infty \quad (20)$$

и, следовательно,

$$\beta(y) = \beta_0 \left(1 - \frac{1}{y^2}\right). \quad (21)$$

Установим теперь связь между концентрацией атомов газа в материале и временем  $\tau$  для больших времен ( $\tau \rightarrow \infty$ ). Подставляя (21) в (17) и учитывая (15), находим, что

$$\Delta(\tau) = 2\tau^{-1/2} \left\{ 1 - \frac{1}{8 \left[ \ln \left( \frac{\tau^{1/2}}{2} \right) \right]^2} + \dots \right\}. \quad (22)$$

Как мы уже указывали, в процессе коалесценции происходит перераспределение пор по размерам. В связи с этим возникает вопрос, ка-

кое количество газовых пор будет обнаружено в элементе пространства размеров по истечении сколь угодно большого интервала времени  $\tau$ . Функция распределения в переменных  $v$  и  $y$  при больших  $y$  ( $y \rightarrow \infty$ ) всюду, кроме малой окрестности точки  $v_0 = 2$ , удовлетворяет уравнению\*

$$\frac{\partial \varphi}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial v} \left( \varphi \frac{(v-2)^2}{2v} \right) = 0. \quad (23)$$

Решая уравнение (23), получим

$$\varphi(v, y) = 2v \frac{\xi(y+X)}{(v-2)^2}, \quad v < v_0; \quad (24)$$

$$X(v) = \int_0^v \frac{2v dv}{(v-2)^2} = 2 \ln(2-v) - \frac{4}{v-2} - \ln(4)^2. \quad (25)$$

Можно показать, что асимптотическая вероятность найти пору размером  $v > v_0$  равна нулю.

Для отыскания неизвестной функции  $\xi(y+X)$ , входящей в формулу (24), воспользуемся законом сохранения вещества

$$1 = ve^y \int_0^{\infty} v^2(X) \xi(X+y) dX. \quad (26)$$

В результате получим

$$\xi(y+X) = \left[ \int_0^{\infty} v^2(X) e^{-X} dX \right]^{-1} \exp(-y-X). \quad (27)$$

Таким образом, в случае отжига асимптотическая функция распределения

$$\varphi(v, y) = \\ = \left[ v \int_0^{\infty} v^2(X) e^{-X} dX \right]^{-1} \frac{2v}{(v-2)^2} \exp(-y-X) \quad (28)$$

не зависит от начального распределения пор по размерам.

Полное число пор в единице объема вещества при  $\tau \rightarrow \infty$  равно

$$N(\tau) = \int_0^2 \varphi(v, y) dv = \\ = \left[ v \int_0^{\infty} v^2(X) e^{-X} dX \right]^{-1} \frac{4}{\tau}. \quad (29)$$

Заметим, что важной характеристикой процесса коалесценции является поведение во-

\* Очевидно, что  $\varphi(v, y)dv = f(R, \tau)dR$ .



времени среднего радиуса пор. Поскольку в рассматриваемых условиях полная поверхность газовых пор при больших временах постоянна, средний радиус пор в  $v$ -пространстве может быть определен из условия

$$\int_0^{\infty} (v-1) \varphi(v, y) dv = 0,$$

откуда

$$\bar{v} = 1, \quad \bar{R} = \frac{1}{\Delta} = \frac{\tau^{1/2}}{2} \left( 1 + \frac{1}{8 \ln^2 \left( \frac{\tau^{1/2}}{2} \right)} + \dots \right). \quad (30)$$

Следует иметь в виду, что в выражении (30) второй член будет мал по сравнению с первым лишь при условии

$$(\ln \tau)^2 \gg 1, \quad \tau \gg 1, \quad \bar{R} \gg R_k. \quad (31)$$

В заключение обратим внимание на тот факт, что процесс коалесценции газовых пор сопровождается обычно увеличением объема всего образца. Это связано с тем, что уход в поры вакансий, находящихся в решетке, приводящий к снятию локальных напряжений вокруг пор, компенсируется таким же количеством вакансий, поступающих внутрь материала с его поверхности. Полагая, что изменение объема материала точно равно изменению объема газовых пор, получим для больших времен ( $\tau \rightarrow \infty$ )

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{2\pi}{3} \tau^{1/2} R_k^3 \int_0^{\infty} v^3(X) \xi(X) dX - \frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} v^3 f_0(v) dv, \quad (32)$$

где  $V_0$  — первоначальный объем образца.

### Коалесценция в режиме непрерывного рождения частиц

В случае коалесценции в режиме непрерывного рождения частиц в уравнении (12)  $q_0 \neq 0$ . Приступая к рассмотрению механизма перерастворения пор в режиме непрерывного рождения частиц в решетке, мы, как и в предыдущем разделе, предположим, что функция  $\beta(y)$  при неограниченном возрастании  $y$  стремится к постоянному пределу  $\beta_{\infty}$ , который не может быть меньше  $\beta_0$ , так как в противном случае закон сохранения вещества (уравнение (12)) оказался бы нарушенным.

Принимая в формуле (17)  $\beta = \beta_{\infty}$ , найдем, что концентрация частиц газа в решетке изменяется со временем при  $\tau \rightarrow \infty$  по закону

$$\Delta(\tau) = \left( \frac{\beta_{\infty}}{\tau} \right)^{1/2}. \quad (33)$$

Используем этот результат для получения неизвестной величины  $\beta_{\infty}$ . Подстановка (33) в закон сохранения вещества дает асимптотическое уравнение

$$q_0 = \beta_{\infty}^v \int_0^{\infty} v^2 \varphi(v, y) dv. \quad (34)$$

Уравнение (34) можно использовать для определения величины  $\beta_{\infty}$ . Оно весьма сложно, и его точное решение без знания начальной функции распределения невозможно. Тем не менее можно сделать ряд выводов о коалесценции в условиях непрерывного возникновения в решетке газовых атомов. Детальное исследование показывает, что величина  $\beta_{\infty} > \beta_0$ . Это обстоятельство обуславливает своеобразный характер коалесценции в рассматриваемых условиях ( $q_0 \neq 0$ ). Прежде всего заметим, что в этом случае в некоторый момент времени  $\tau_0$  возникает (растущий со временем до величины  $\beta_{\infty} \sqrt{1-4/\beta_{\infty}}$  интервал  $\delta v$  значений  $v$ , для которых скорость изменения размера пор в  $v$ -пространстве положительна. Это означает, что при  $\tau \rightarrow \infty$  в твердом растворе останется нерастворенным конечное число зерен новой фазы — газовых пор, асимптотический размер которых равен  $v_2(q_0)$ . Из этого следует, что

$$q_0 \beta_{\infty} = v_2^2 N(q_0). \quad (35)$$

Величина  $\tau_0(q_0)$  определяется из условия

$$\beta(\tau_0) = \beta_0 = 4. \quad (36)$$

Из формулы (35) находим, что

$$\beta_{\infty} = \frac{\left( 1 + \frac{q_0}{vN(q_0)} \right)^2}{\frac{q_0}{vN(q_0)}}. \quad (37)$$

На первый взгляд кажется, что если  $q_0 \rightarrow 0$ , то  $\beta_{\infty} \rightarrow \infty$ , и таким образом соответствие между результатами настоящего и предыдущего разделов оказывается нарушенным. Однако это противоречие можно легко устранить, если учесть, что значение  $\beta_{\infty}$  достигается лишь асимптотически.

Уменьшение  $q_0$  приводит к увеличению интервала времени  $\tau_0$ , необходимого для того, чтобы кривая, изображающая зависимость  $\frac{dv^2}{dy} = \Phi(v, y)$ , при своем перемещении в на-



правлении положительных значений  $dv^2/dy$  коснулась оси  $v$  в точке  $v_0=2$ . При этом число точек, успевших пересечь окрестность точки  $v_0=2$  и, в конечном итоге, исчезнуть в начале координат, увеличивается, а число точек  $N(q_0)$ , асимптотически «захваченных» в точке  $v_2$ , соответственно уменьшается. В пределе, когда  $q_0 \rightarrow 0$ , значение  $v_2 \rightarrow v_1 \rightarrow v_0$  и касание в точке  $v_0=2$  происходит лишь асимптотически, т. е.  $N(q_0) \rightarrow 0$ ,  $q_0 \rightarrow 0$ ,  $\tau \rightarrow \infty$ . Наоборот, увеличение  $q_0$  сопровождается уменьшением  $\tau_0$  и, следовательно, увеличением  $N(q_0)$ . Так как значение  $N(q_0)$  не может быть больше первоначального числа пор, то  $N(q) \rightarrow \frac{N_0 q_0}{v}$  при больших  $q_0$ .

Найдем теперь аналогично тому, как это было сделано в предыдущем разделе, изменение объема материала в зависимости от времени для больших времен:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = B\tau^{3/2} - \frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} v^3 f_0(v) dv. \quad (38)$$

Сравнивая это выражение с соответствующими формулами работы [7], видим, что учет коалесценции не изменяет асимптотического характера зависимости изменения объема от времени. Из приведенных выше рассуждений следует, что роль коалесценции в режиме непрерывного рождения частиц состоит лишь в перераспределении пор по размерам, в результате которого поры, имеющие первоначальный размер меньше некоторого критического, растворяются, а

оставшиеся в растворе поры асимптотически выравнивают свои размеры. При этом полное число пор уменьшается, что, однако, не сказывается на характере зависимости изменения объема от времени.

Заметим, что в рассматриваемом режиме средний размер пор в  $v$ -пространстве для  $q_0 \neq 0$  асимптотически равен

$$\bar{v} = \left( 1 + \frac{q_0}{vN(q_0)} \right). \quad (39)$$

В заключение автор выражает благодарность В. М. Аграновичу за обсуждение результатов работы и ценные замечания, а также Э. Я. Михлину и Ю. В. Конобееву за полезные дискуссии.

Поступила в Редакцию 27/XII 1962 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. О. М. Годес. «Ж. физ. хим.», 20, 630 (1946).
2. О. М. Годес, В. В. Хрущев. Там же, 21, 302 (1947).
3. И. М. Лифшиц, В. В. Слезов. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 35, 479 (1958).
4. С. Вагнер. Z. Elektrochem., 65, 581 (1961).
5. Бернс. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии». Избр. докл. иностр. ученых. Т. 6. М., Атомиздат, 1959, стр. 325.
6. S. Pugh. J. Nucl. Mat., 4, 177 (1964).
7. В. М. Агранович, Э. Я. Михлин, Л. П. Семенов. «Атомная энергия», 15, 393 (1963).
8. G. Greenwood, A. Boltax. J. Nucl. Mat., 5, 234 (1962).
9. G. Greenwood, A. Foreman, O. Rimmer. J. Nucl. Mat., 1, 305 (1959).

