

# Задача об отжиге петель. Версия 4.2

20 декабря 2013 г.

## 1 Основные формулы

### 1.1 Уравнения основных физических законов

Исследуем поведение концентрации вакансий  $C$  под воздействием изменения температуры в образце, влияния дислокаций и других факторов.

Величина  $C$  имеет размерность  $\text{м}^{-3}$  и выражается через число вакансий как:

$$C = \frac{n}{V}, \quad (1)$$

где  $n$  — число вакансий в некотором образце,  $V$  — объём образца ( $\text{м}^3$ ).

Равновесная концентрация вакансий  $C^e(T, P)$  равна:

$$C^e = C^0 \exp\left(-\frac{U_f + Pv}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $C^0$  — постоянный коэффициент ( $\text{м}^{-3}$ ),  $U_f$  — энергия формирования вакансий (Дж),  $P$  — давление (Па),  $k$  — постоянная Больцмана (Дж/К),  $T$  — температура (К).

Коэффициент диффузии вакансий:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-U_m}{kT}\right), \quad (3)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии ( $\text{м}^2/\text{с}$ ),  $D_0$  — размерный коэффициент ( $\text{м}^2/\text{с}$ ),  $U_m$  — энергия миграции вакансий (Дж),  $T$  — температура (К).

Химический потенциал вакансий:

$$\mu = kT \ln \frac{C}{C^e}, \quad (4)$$

где  $\mu$  — химический потенциал (Дж).

Поток вакансий определяется по уточнённом закону Фика:

$$\mathbf{j} = -\frac{DC}{kT} \nabla \mu, \quad (5)$$

где  $\mathbf{j}$  — поток вакансий ( $\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$ ).

## 1.2 Замена переменных

Численное решение уравнений относительно величины  $C$  достаточно сложно и порой невозможно:

- В реальных экспериментах температура образцов меняется на сотни кельвин. При этом равновесная концентрация  $C^e$ , а вслед за ней и фактическая концентрация  $C$  меняется на много порядков.
- Величина  $C$  может принимать строго положительные значения, она даже не может быть равна нулю, в противном случае перестаёт работать формула (4).

Всё это осложняет работу обычных численных методов. Поэтому на практике удобно ввести следующую безразмерную величину и решать задачу относительно неё:

$$\gamma = \ln \frac{C}{C^e}. \quad (6)$$

Обратное преобразование:

$$C = C^e \exp(\gamma). \quad (7)$$

Производная концентрации по времени:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C^e}{\partial t} \exp(\gamma) + C^e \exp(\gamma) \frac{\partial \gamma}{\partial t}. \quad (8)$$

Производная равновесной концентрации по времени:

$$\frac{\partial C^e}{\partial t} = C^e \left( \frac{U_f + Pv}{kT^2} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{v}{kT} \cdot \frac{\partial P}{\partial t} \right). \quad (9)$$

Перепишем используемые уравнения. Химический потенциал:

$$\mu = kT\gamma. \quad (10)$$

Поток вакансий:

$$\mathbf{j} = -\frac{DC^e \exp(\gamma)}{kT} \nabla \mu. \quad (11)$$

### 1.3 Уравнения поглощения вакансий дислокацией

Рассмотрим круговую межузельную дислокацию — петлю. Количество мест для вакансий на контуре петли

$$n_L = \frac{2\pi Rb^2}{v}, \quad (12)$$

где  $n_L$  — число мест для вакансий,  $R$  — радиус петли (м),  $b$  — толщина петли, равная толщине одного атомного слоя (м).

Пусть скорость поглощения вакансий петлёй  $dn/dt$  будет пропорциональна  $n_L$ , тогда:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -n_L \nu p \mu = -\frac{2\pi Rb^2}{v} \nu p \mu H(\mu), \quad (13)$$

где  $\nu$  — частота Дебая,  $p$  — вероятность «перескока» вакансии в дислокацию,  $H$  — функция Хевисайда:

$$H(x) = 0 | x < 0, H(x) = 1 | x \geq 0. \quad (14)$$

Функция Хевисайда вводится искусственным образом для того, чтобы петля не начала испускать вакансии при отрицательном хим. потенциале.

### 1.4 Вспомогательные формулы

Средний пробег вакансий за время  $t$  для одномерной диффузии:

$$x_{avg} = \sqrt{2Dt}, \quad (15)$$

где  $x_{avg}$  — средний пробег (м).

Максимальный с точностью 99,9% пробег вакансий за время  $t$  для одномерной диффузии:

$$x_{max} = 4\sqrt{Dt}, \quad (16)$$

где  $x_{max}$  — максимальный пробег (м).

Формулы (15), (16) могут использоваться для выбора размера модели и времени релаксации.

Температура в образце при нагреве или охлаждении меняется по следующему закону:

$$T = T_1 + (T_0 - T_1) \cdot \exp\left(-\frac{t}{t_c}\right), \quad (17)$$

где  $T_0$  — начальная температура,  $T_1$  — конечная температура,  $t_c$  — характерное время охлаждения (нагрева).

Давление круговой дислокации вдоль оси  $Z$ , перпендикулярной плоскости дислокации и проходящей через её центр:

$$Sp\sigma = \frac{Gb}{2R} \cdot \frac{1+\nu}{1-\nu} \cdot \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{z}{R}\right)^2\right)^{\frac{3}{2}}}, \quad (18)$$

где  $Sp\sigma$  — давление (Па),  $R$  — радиус дислокации (м),  $z$  — расстояние до дислокации вдоль оси  $Z$  (м),  $G$  — модуль сдвига (Па),  $b$  — модуль вектора Бюргерса (м),  $\nu$  — коэффициент Пуассона.

## 2 Постановка задачи

### 2.1 Математическая модель

Рассматриваем систему в виде сферы, в центре которой расположена межузельная дислокация. Будем использовать сферическую систему координат, где  $r$  — расстояние от центра.

Возьмём сферический слой с радиусами  $r - \frac{\Delta r}{2}$  и  $r + \frac{\Delta r}{2}$ , где  $\Delta r \rightarrow 0$ . Центральный слой представляет собой просто сферу радиуса  $\Delta r$ . Всего в системе содержится  $N$  слоёв,  $N > 1$ .

**Примем следующие допущения:**

- Дислокация целиком располагается в центральном слое.
- Концентрация вакансий  $C$ , её производная по времени  $\frac{\partial C}{\partial t}$ , температура  $T$  и давление  $P$  одинаковы во всех точках слоя.
- Величины  $v$ ,  $U_f$ ,  $U_m$ ,  $D_0$ ,  $C^0$  одинаковы и неизменны для всей системы.
- Давление в системе не меняется во времени:

$$\frac{\partial P}{\partial t} \equiv 0. \quad (19)$$

Тогда изменение концентрации вакансий в слое:

$$\frac{\partial C}{\partial t} V_s = S \left( r - \frac{\Delta r}{2} \right) j \left( r - \frac{\Delta r}{2} \right) - S \left( r + \frac{\Delta r}{2} \right) j \left( r + \frac{\Delta r}{2} \right) + \frac{\partial n}{\partial t}, \quad (20)$$

где  $V_s$  — объём слоя,  $S(r)$  — площадь сферической поверхности в точке с радиусом  $r$ ,  $j(r)$  — поток вакансий в точке с радиусом  $r$  (положительное направление совпадает с осью  $OR$ ),  $\frac{\partial n}{\partial t}$  — вклад от источников (поглотителей) вакансий внутри слоя.

Объём слоя равен:

$$V_s = \frac{4}{3}\pi \left( \left( r + \frac{\Delta r}{2} \right)^3 - \left( r - \frac{\Delta r}{2} \right)^3 \right) = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{12r^2\Delta r + \Delta r^3}{4}. \quad (21)$$

Площадь границы между слоями в точке  $r$  равна:

$$S(r) = 4\pi r^2. \quad (22)$$

Подставим (21) и (22) в (20) и сократим на  $4\pi$ :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial C}{\partial t} \cdot \frac{12r^2\Delta r + \Delta r^3}{12} = \\ & = \left( r - \frac{\Delta r}{2} \right)^2 j \left( r - \frac{\Delta r}{2} \right) - \left( r + \frac{\Delta r}{2} \right)^2 j \left( r + \frac{\Delta r}{2} \right) + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial n}{\partial t}. \end{aligned} \quad (23)$$

Перейдём к дискретным величинам. Рассмотрим слой с номером  $i$  ( $i \geq 1$ ), радиус слоя  $r = \Delta r \left( i - \frac{1}{2} \right)$ . Уравнение концентрации для данного слоя:

$$\frac{dC_i}{dt} \cdot \frac{\Delta r^3 (3i^2 - 3i + 1)}{3} = \Delta r^2 (i-1)^2 j_i^{in} - \Delta r^2 i^2 j_i^{out} + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial n_i}{\partial t}, \quad (24)$$

где  $j_i^{in}$  — поток из слоя  $i-1$  в слой  $i$ ,  $j_i^{out}$  — поток из слоя  $i$  в слой  $i+1$ .

Перепишем уравнение (24), чтобы оно приобрело вид обыкновенного дифференциального уравнения (ОДУ), и сократим его:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{(i-1)^2 j_i^{in} - i^2 j_i^{out} + \frac{1}{4\pi\Delta r^2} \frac{\partial n_i}{\partial t}}{\Delta r \left( i^2 - i + \frac{1}{3} \right)}. \quad (25)$$

Произведём замену переменных в соответствии с (8):

$$\frac{d\gamma_i}{dt} = \frac{1}{C_i^e \exp(\gamma_i)} \left[ \frac{(i-1)^2 j_i^{in} - i^2 j_i^{out} + \frac{1}{4\pi\Delta r^2} \frac{\partial n_i}{\partial t}}{\Delta r \left( i^2 - i + \frac{1}{3} \right)} - \frac{dC_i^e}{dt} \exp(\gamma_i) \right]. \quad (26)$$

Раскроем  $\frac{dC_i^e}{dt}$  в соответствии с (9) и допущением (19):

$$\frac{d\gamma_i}{dt} = \frac{(i-1)^2 j_i^{in} - i^2 j_i^{out} + \frac{1}{4\pi\Delta r^2} \frac{\partial n_i}{\partial t}}{\Delta r \left(i^2 - i + \frac{1}{3}\right) C_i^e \exp(\gamma_i)} - \frac{U_f + P_i v}{kT_i^2} \cdot \frac{dT_i}{dt}. \quad (27)$$

В формуле (27) величина  $\frac{dT_i}{dt}$  является внешней по отношению к системе и потому не нарушает вида дифференциального уравнения.

Уравнение потока вакансий (11) в дискретном случае необходимо переписать следующим образом:

$$\mathbf{j} = -\frac{\bar{D}\bar{C}^e \exp(\bar{\gamma})}{k\bar{T}} \nabla \mu. \quad (28)$$

где  $\bar{D}$ ,  $\bar{T}$  и пр. — средние значения соответствующих величин на границе двух слоёв. Дело в том, что в дискретном случае у нас нет непрерывно изменяющихся величин, а есть просто два разных значения в соседних слоях. Для решения уравнения (28) мы вводим следующие определения:

Значение произвольной величины  $X(i)$  на границе слоёв  $i$  и  $i+1$ :

$$\bar{X} = \frac{X_{i+1} + X_i}{2}. \quad (29)$$

Дискретный градиент величины  $X(i)$  на границе слоёв  $i$  и  $i+1$ :

$$\nabla X = \frac{X_{i+1} - X_i}{\Delta r}. \quad (30)$$

Теперь, пользуясь (29) и (30), перепишем (28) для выражения потока вакансий из слоя  $i$  в слой  $i+1$ :

$$j_i^{out} = \frac{D_{i+1} + D_i}{2k} \cdot \frac{C_{i+1}^e + C_i^e}{T_{i+1} + T_i} \cdot \frac{\mu_i - \mu_{i+1}}{\Delta r} \exp\left(\frac{\gamma_{i+1} + \gamma_i}{2}\right). \quad (31)$$

Аналогично определяется поток вакансий из слоя  $i-1$  в слой  $i$ :

$$j_i^{in} = \frac{D_i + D_{i-1}}{2k} \cdot \frac{C_i^e + C_{i-1}^e}{T_i + T_{i-1}} \cdot \frac{\mu_{i-1} - \mu_i}{\Delta r} \exp\left(\frac{\gamma_i + \gamma_{i-1}}{2}\right). \quad (32)$$

Закон сохранения вакансий:

$$j_i^{in} = j_{i-1}^{out}, j_i^{out} = j_{i+1}^{in}. \quad (33)$$

## 2.2 Граничные условия

### 2.2.1 Внутренний слой

Очевидным образом в центральном слое отсутствует поток вакансий из низлежащих слоёв:

$$j_1^{in} \equiv 0. \quad (34)$$

Очевидно также, что  $\frac{\partial n_i}{\partial t} \equiv 0$  при  $i > 1$ , потому что во всех слоях кроме первого нет собственных источников и поглотителей вакансий.

### 2.2.2 Наружный слой

В реальных образцах всегда существуют дефекты решётки, границы зёрен и пр. источники и поглотители вакансий. При увеличении температуры они служат источниками вакансий, которые потом «растекаются» по образцу. При уменьшении температуры они служат местами стока избыточных вакансий.

Таким образом, и наша система сферических слоёв не изолирована от остального объёма образца, а сообщается с ним через наружный слой. Необходимо смоделировать как процесс поступления недостающих вакансий в систему, так и процесс удаления избыточных вакансий.

Примем допущение, что химический потенциал  $\mu_{N+1}$  в непосредственной близости к наружному слою всегда немного ближе к равновесному, то есть к нулю:

$$\mu_{N+1} = \mu_N \cdot (1 - \alpha), \quad (35)$$

где  $\alpha$  — параметр, при помощи которого регулируется мощность внешних источников и поглотителей вакансий,  $0 < \alpha < 1$ .

Подставляем (35) в (31) и считаем, что температура, давление и концентрация вакансий сразу за наружным слоем такие же, как в наружном слое:

$$j_N^{out} = \frac{D_N}{k} \cdot \frac{C_N^e}{T_N} \cdot \frac{\alpha \mu_N}{\Delta r} \exp(\gamma_N). \quad (36)$$

## 2.3 Начальные условия

Для численного решения системы ОДУ (27) необходимо задать начальные условия. Зададим их следующим образом. В начальный момент времени концентрации вакансий равны равновесным концентрациям при начальной температуре то есть:

$$\gamma_i(0) = 0. \quad (37)$$

## 2.4 Анализ результатов

По окончании интегрирования системы ОДУ (27) производится анализ результатов. Наибольший интерес представляет число поглощённых вакансий петлём в центральном слое, которое вычисляется по формуле:

$$n^{ads} = - \int_{t=0}^{t_{max}} \frac{\partial n}{\partial t} dt, \quad (38)$$

где  $n^{ads}$  — число вакансий, поглощённых петлём за исследуемое время,  $t_{max}$  — время интегрирования.