

ТЕОРИЯ ПОВЕДЕНИЯ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ ПОР В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ ТЕЛАХ

Ю.В. Левинский, заведующий кафедрой

кафедра Химии и технологии наноразмерных и композиционных материалов

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: levinsky@hotmail.ru

Показано, что замкнутые поры в кристаллических и аморфных веществах всегда содержат газ. В терминах вязкого течения для аморфных тел и диффузии вакансий и атомов газа для кристаллических тел предложены системы дифференциальных уравнений, описывающих кинетику изменения размеров пор и давления в них газа. Для некоторых, часто встречающихся на практике случаев, даны решения этих уравнений и проведен их анализ.

It is shown that, in crystalline and amorphous solids, the closed pore always contains gas, the pressure of which should be taken into account when calculating the rate that the pore size varies. Sets of differential equations describing the kinetics of varying the pore size and gas pressure in pore are suggested for two mechanisms of behavior of closed in compact powders. The behavior of the pores is analyzed for the general case at comparable values of the surface tension forces, gas pressure, and external pressure, as well as for various particular cases. The features of behavior of the pores in an infinite space and in the solid of final sizes, with the slow and rapid diffusion of the gas in the solid, if the filled with one-atomic and two-atomic gasses, and of the ensemble of the pores are established. The causes are analyzed, and methods for calculating the swelling of the articles at the final stage of sintering are suggested.

Ключевые слова: заполненные газом поры, диффузия вакансий, вязкое течение, теория поведения пор.

Key words: pores filled with gas, diffusion of vacancies, viscous flow, theory of behavior of pores.

Реальные аморфные и кристаллические твердые тела практически всегда содержат поры, размеры которых могут колебаться от нано- до миллиметров. Наличие пор в твердых телах существенно влияет на их физико-химические и механические свойства, что определяет необходимость изучения размера и структуры пор, их распределение в твердом теле, кинетики изменения этих характеристик в зависимости от внешних параметров (температуры, силовых полей, их градиентов).

Поры в твердых телах всегда содержат газ, количество которого или его давление в порах может различаться на много порядков. Источниками этого газа может служить газовая среда, в которой находилось тело в момент захопывания пор; выделение в поры газа, растворенного в твердом теле или образующегося в результате химических реакций; атомы или молекулы самого твердого тела, парциальные давления которых при определенных условиях могут быть существенными.

Теория поведения пор, не содержащих газ, разработана достаточно подробно [1–3]. Справедливость кинетических представлений этой теории, особенно для случаев, когда замкнутые поры изначально практически не содержали газ, многократно подтверждена экспериментально. Однако в этой теории не находилось места также наблюдаемым экспериментально, хотя и более редко, случаям набухания тел на заключительной стадии спекания. Логично предположить, что одной из причин такого поведения является находящийся в порах газ.

Изменение размеров поры происходит под действием внешнего давления, сил поверх-

ностного натяжения и давления газа. Механизмами переноса массы могут являться вязкое течение, диффузия через поверхность поры вакансий и атомов газа. В первом приближении оценить значимость на процесс в целом наличия газа в поре можно, сопоставив потоки вакансий и атомов газа. Эти потоки для вакансий и атомов газа пропорциональны соответственно $D_v C_v$ и $D_g C_g$ (D_v и D_g – коэффициенты диффузии вакансий и газа в твердом теле, C_v и C_g – равновесная концентрация вакансий и растворимость газа в твердом теле). Как правило $D_v \gg D_g$, а $C_v \ll C_g$, но их произведения могут быть сопоставимы. В связи с этим в общем случае давлением газа пренебрегать нельзя.

Твердое тело с заполненными газом порами представляет термодинамически неравновесную систему. Переход в равновесное состояние сопровождается выравниванием химического потенциала и сокращением поверхности пор. Выравнивание химического потенциала газа будет приводить к созданию в поре равновесного давления газа, а сокращение объема поры – к увеличению давления газа. Для общего случая, когда скорости обоих процессов соизмеримы, давление газа в поре является функцией времени и размера поры (при постоянной температуре), а кинетика изменения размера поры и давления в ней газа должны описываться единой системой уравнений, учитывающей скорость диффузионного выравнивания концентрации газа и скорость изменения размеров поры.

Поведение поры зависит от структуры твердого тела. В аморфных телах это поведение

определяется вязким течением, в монокристаллических – объёмной диффузией вакансий, в поликристаллических диффузионно-вязким течением. В последнем случае кинетика изменения размеров поры может быть описана как в терминах вязкого течения, так и в терминах диффузии вакансий, так как коэффициенты вязкости, диффузии и размеры кристаллитов связаны определённым соотношением.

Кинетика изменения размеров поры при вязком течении и объёмной диффузии вакансий имеет ряд отличительных особенностей и поэтому должна быть рассмотрена отдельно.

1. Кинетика изменения размера заполненной газом поры при вязком течении. Общий случай [4].

Рассмотрим изолированную сферическую пору в изотропной ньютоновской среде, находящейся под внешним давлением F_0 . Допустим, что среда представляет собой металл, в котором концентрация растворенного газа составляет C_0 и давление газа в поре p . Изменение радиуса поры происходит под действием поверхностного натяжения σ , внешнего давления F_0 и давления газа в поре p . Тогда кинетика изменения радиуса поры подчиняется уравнению

$$\frac{dr}{d\tau} = - \frac{r}{2\eta} \left(\frac{2\sigma}{r} + F_0 - p \right), \quad (1)$$

где r – радиус поры, τ – время, η – коэффициент вязкости σ – поверхностное натяжение.

Давление газа в поре p является функцией времени и радиуса поры. Если давление газа в поре больше равновесного, определяемого для двухатомных газов законом Сиверта $C = K \sqrt{p}$ (K – константа Сиверта), то газ из поры будет растворяться в металле, если меньше – то из металла будет выделяться в пору. В рассматриваемой системе три переменные r , τ и p и одна связь (1). Для определенности системы необходима еще одна связь, которую получаем, приравняв потоки газа через поверхность поры.

Примем, что скорость растворения и выделения газа определяется скоростью его диффузии через поверхность поры. Если допустить, что режим диффузии квазистационарен, то возникает задача, аналогичная задаче Лэнгмюра об испарении капли [5]. Для потока газа через поверхность поры имеем

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{d\tau} &= - \frac{DS}{r} (C - C_0) = \\ &= - 4\pi Dr (K \sqrt{p} - C_0), \end{aligned} \quad (2)$$

где Q – количество газа в поре; S – поверхность поры; D – коэффициент диффузии газа в металле

Количество газа в поре равно

$$Q = \frac{4M\pi r^3 p}{3RT}, \quad (3)$$

где M – молекулярная масса газа, R – газовая постоянная, T – температура.

Так как количество газа является функцией и давления и радиуса поры, то

$$\frac{dQ}{d\tau} = \frac{4M\pi r^3}{3RT} \frac{dp}{d\tau} + \frac{4M\pi r^2}{RT} \frac{dr}{d\tau} \quad (4)$$

Приравнявая правые части уравнений (2) и (4) получаем

$$\begin{aligned} - 4\pi Dr (K \sqrt{p} - C_0) &= \frac{4M\pi r^3}{3RT} \frac{dp}{d\tau} + \\ &+ \frac{4M\pi r^2}{RT} \frac{dr}{d\tau} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\frac{dp}{d\tau} = - \frac{3RTD}{Mr^2} (K \sqrt{p} - C_0) - \frac{3p}{r} \frac{dr}{d\tau} \quad (6)$$

Уравнения (1) и (6) представляют собой автономную систему уравнений. Эта система определяет кинетику изменения радиуса поры и давления в ней газа. Аналитического решения эта система не имеет.

Для качественного исследования системы и распространения результатов на широкий круг материалов и значений параметров перейдем к безразмерным координатам.

$$x = \frac{r}{E}; \quad y = \frac{p}{p_1}; \quad t = \frac{p_1}{2\eta} \tau, \quad (7)$$

$$\text{где } p_1 = \left(\frac{C_0}{K} \right)^2; \quad E = \frac{\sqrt{6\eta RTDC_0}}{p_1 + \sqrt{M}} \quad (8)$$

С учетом (7) и (8) систему уравнений (1) и (4) можно переписать в виде

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = x(y - B) - A \\ \frac{dy}{dt} = \frac{3Ay}{x} - 3y(y - B) + \frac{1 - \sqrt{y}}{x^2} \end{cases} \quad (9)$$

В системе уравнений (9) все физические константы сконцентрированы всего в двух параметрах A и B

$$\begin{aligned} A &= \frac{2\sigma}{p_1 E} = \frac{2\sigma \sqrt{M}}{\sqrt{6\eta RTDC_0}}; \\ B &= \frac{F_0}{p_1} = \frac{F_0 K^2}{C_0^2}. \end{aligned} \quad (10)$$

В реальных задачах, когда в качестве матрицы рассматривается металл, а в качестве газа – азот, кислород, водород, параметры A и B изменяются в пределах $A = 0.01 \div 1$; $B = 0.1 \div 10^4$.

Поделив первое уравнение системы (9) на второе, можно исключить время и получить зависимость x от y .

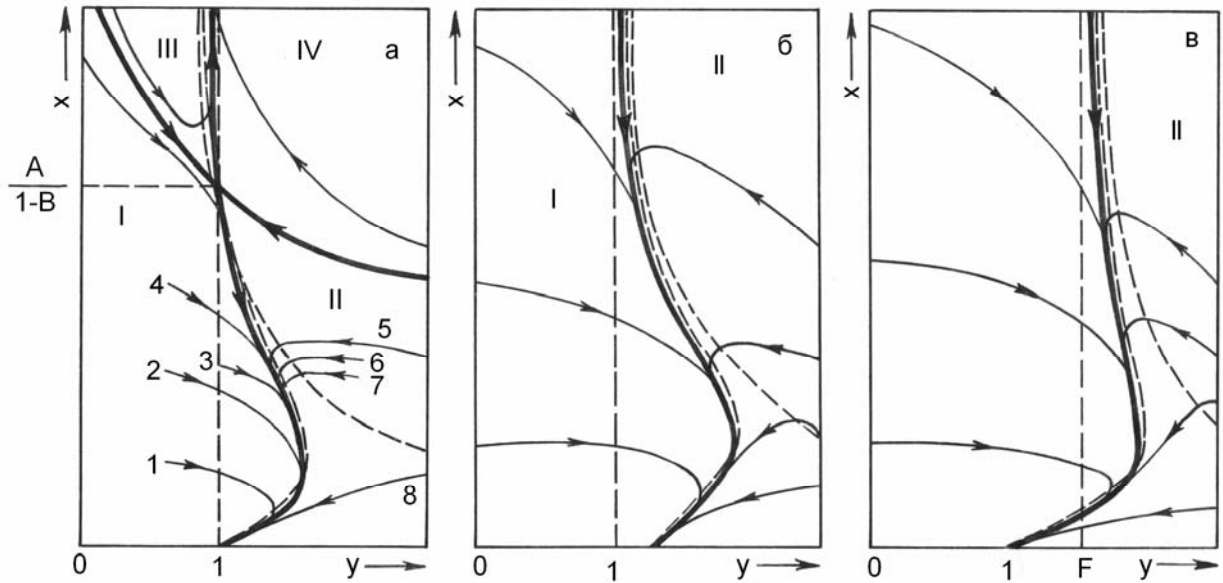


Рис. 1. Проекция траектории на плоскость (x, y) при $B < 1$ (а), $B = 1$ (б) и $B > 1$ (в). Жирными линиями обозначены сепаратрисы, пунктирными – изоклины, тонкими – траектории.

Траектории этих зависимостей на фазовой плоскости (x, y) показаны на рис.1. На этих рисунках кроме траекторий (тонкие линии) проведены сепаратрисы (жирные линии) и нулевые изоклины (пунктирные линии). При $B < 1$ система (9) имеет два положения равновесия $x_1 = \frac{A}{1-B}$; $y_1 = 1$ и $x_2 = 0$, $y_2 = 1$. Первое положение представляет собой седло, второе – особую точку, в которую все траектории входят справа. При $B < 1$ положение сепаратрисы между двумя особыми точками практически совпадает с изоклиной, где $dy/dt = 0$. Положение сепаратрисы в этой области может быть с достаточной точностью описано уравнением

$$x = \frac{A}{2(y-B)} \pm \frac{\sqrt{9y^2 A^2 - 12y(y-B)(\sqrt{y}-1)}}{6y(y-B)} \quad (11)$$

Координаты точек максимума x_M и y_M на кривой $x(y)$ являются решением системы уравнений

$$\begin{cases} x = \frac{A}{2(y-B)} \\ 3A^2 y - 4(y-B)(\sqrt{y}-1) = 0 \end{cases} \quad (12)$$

При $y > 1$

$$y_M \sim A^4; \quad x_M = \frac{A}{2(y-B)} \sim \frac{1}{A^3}$$

Таким образом, с возрастанием A y_M увеличивается, а x_M уменьшается.

Схемы рис. 1 а-в позволяют определить поведение поры в зависимости от исходных значений ее радиуса и давления газа.

Как следует из рис. 1б и 1в при $B \geq 1$ все траектории сходятся в точку $x = 0$, $y = 1$. Это означает, что независимо от начального радиуса поры и давления в ней газа в конечном счете пора все равно исчезнет, и в момент захлопывания давление в ней газа будет равно равновесному. На промежуточных стадиях и размер поры и давление в ней газа могут то увеличиваться, то уменьшаться в зависимости от изменяющегося во времени соотношения величины p и $(\frac{2\sigma}{r} + F_0)$.

При $B < 1$ (рис. 1а) две сепаратрисы, проходящие через точку $x = \frac{A}{1-B}$ и $y = 1$, делят фазовую плоскость на четыре области. Поры, попадающие в область I и II исчезают, а в области III и IV – безгранично расширяются. В области IV поры монотонно увеличиваются, в области I – монотонно уменьшаются, а в областях II и III могут попеременно увеличиваться или уменьшаться в зависимости от величин p и $(\frac{2\sigma}{r} + F_0)$.

Скорость изменения размера поры и давления в ней газа можно получить, решив систему уравнений (9) численными методами. Для значений $B = 0.1$ и $A = 0.5$ такие решения приведены на рис. 2 а, б. На этих рисунках приведена кинетика изменения радиуса и давления газа в восьми порах с разными начальными значениями этих величин. Для этих же пор на

рис. 1а приведены траектории. Сопоставление рис. 1а и рис. 2 показывает, что все траектории относительно быстро достигают сепаратрисы и в дальнейшем двигаются, практически сливаясь с ней. Поэтому заключительная стадия кинетики всех пор практически одинакова. Основное различие в скорости захлопывания поры определяется положением точки выхода траектории на сепаратрису. Чем выше эта точка, тем медленнее скорость захлопывания поры. Мелкие поры (траектории 1 и 8) независимо от начального давления в них газа, уменьшаются в размерах с примерно одинаковой скоростью. Для них учет влияния давления газа вносит лишь небольшую поправку. В относительно крупных порах влияние начального давления газа может быть существенным. Расчет, проведенный для пор одного начального размера (траектории 2, 3, 7, 6, 5), но отличающихся по начальному давлению от $y = 0.5$ до $y = 2.5$, показывает, что время до захлопывания может отличаться более, чем в два раза.

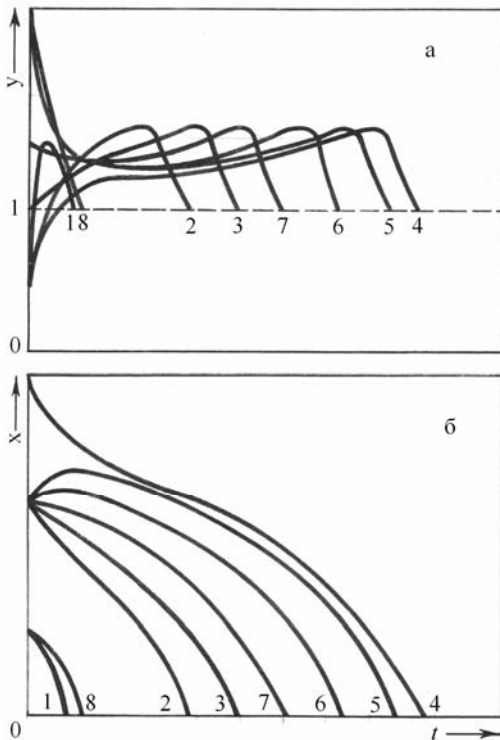


Рис. 2. Кинетика изменения давления газа в порах (а) и радиуса пор (б). (Номера кривых соответствуют обозначениям на рис. 1).

Проведенный в этом разделе анализ относится к механизму вязкого течения металла. Этот же анализ при замене

$$\eta = \frac{l^2 RT}{2V_0 C_0^1 D_e}, \quad (13)$$

где l – расстояние от поверхности поры до стоков вакансий или размер кристаллитов в поликристаллическом металле; C_0^1 – концентрация вакансий; D_e – коэффициент диф-

фузии вакансий, действителен, если к поведению поры подходить с позиций механизма диффузии вакансий. Оба механизма имеют место при $r \gg l$, то есть при диффузионно-вязком течении.

2. Кинетика изменения размеров заполненной газом поры по механизму объемной диффузии вакансий. Общий случай [6].

При $r \ll l$ поры изменяют свой размер путем объемной диффузии вакансий. Вакансии от поры переносятся к внешней поверхности или другим стокам вакансий. При условии $r \ll l$ можно считать, что пора находится в монокристаллическом бесконечном пространстве, которое представляет собой сток вакансий бесконечной мощности. При постоянном равновесном значении в объеме концентрации вакансий C_0^1 на поверхности возникает избыточная (или недостаточная) концентрация вакансий ΔC , определяемая кривизной поры, внешним давлением и давлением газа в поре

$$\Delta C = \frac{C_0^1 V_0}{RT} \left(\frac{2\sigma}{r} + F_0 - P \right). \quad (14)$$

Учитывая уравнения (1), (4), (13) и (14) можно получить автономную систему дифференциальных уравнений, определяющих поведение поры:

$$\begin{aligned} \frac{dr}{d\tau} &= -\frac{D_e V_0 C_0^1}{r RT} \left(\frac{2\sigma}{r} + F_0 - P \right) \\ \frac{dp}{d\tau} &= -\frac{3RTD}{r^2 M} (K\sqrt{p} - C_0) - \frac{3p}{r} \frac{dr}{d\tau}. \end{aligned} \quad (15)$$

Второе уравнение этой системы идентично уравнению (6), а первое отличается от (1) после подстановки в него условия (13) тем, что параметр l в нем заменен на радиус поры, так как вакансии будут растворяться в теле на расстоянии, равном радиусу поры.

Для удобства анализа системы уравнений (15) переходим к безразмерным координатам

$$x = \frac{F_0}{2\sigma} r; y = \frac{K^2}{C_0^2} p; t = \frac{D_e V_0 C_0^1 F_0^3}{4\sigma^2 RT} \tau. \quad (16)$$

Введя обозначения

$$A' = \frac{C_0^2}{K^2 F_0}; B' = \frac{3R^2 T^2 D K^2}{M C_0 D_B C_0^1 V_0 F_0}, \quad (17)$$

систему уравнений (15) преобразовываем к виду

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{x} \left(\frac{1}{x} + 1 - Ay \right) \\ \frac{dy}{dt} = -\frac{B}{x^2} (\sqrt{y} - 1) - \frac{3y}{x} \frac{dx}{dt}. \end{cases} \quad (18)$$

Если рассматривать в качестве матрицы металл, а в качестве газа – азот, кислород,

водород, то при температурах $(0.7 \div 0.9)T_{пл}$ значения параметров находятся в пределах $10^{-4} < A < 10$ и $10^4 < B < 10^8$.

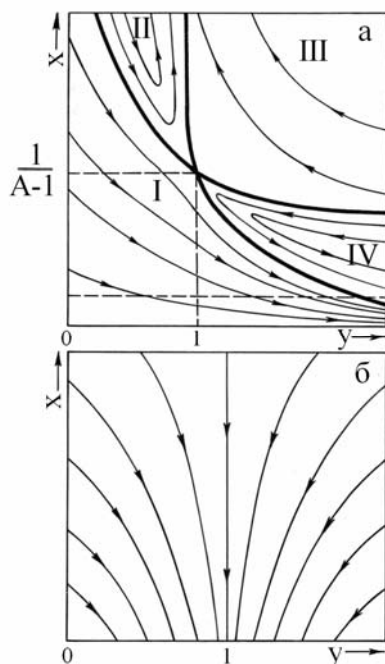


Рис. 3. Положение сепаратрис (толстые линии) и траекторий (тонкие линии) на плоскости (x, y) при $A > 1$ (а) и $A < 1$ (б).

Качественный анализ показывает, что при $A > 0$ и $B > 0$ система (18) имеет всего одно положение равновесия $x = \frac{1}{A-1}$, $y = 1$ ($A \neq 1$).

При $A > 1$ это положение равновесия представляет седло, а при $A < 1$ – устойчивый узел, находящийся при отрицательных значениях x .

Положение сепаратрис и траекторий при $A > 1$ и $A < 1$ показано на рис. 3 а, б.

При $A > 1$ поры, попадающие в области I и IV, сжимаются, а попадающие в области II и III – расширяются. Этот случай аналогичен изображенному на рис. 1а. При $A < 1$ все поры, независимо от начальных значений радиуса и давления газа, в конечном счете захлопываются.

Траектории в областях I и IV на рис. 3а с уменьшением значения x асимптотически приближаются к оси y . Действительно, разделив второе уравнение системы (18) на первое, получаем

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{3y}{x} + \frac{B(\sqrt{y}-1)}{1+(1-Ay)x}. \quad (19)$$

При малых значениях x

$$\frac{dy}{dx} \sim -\frac{3y}{x}; \quad y \sim \frac{C}{x^3} \quad (C = \text{const}). \quad (20)$$

Поэтому, при $x \rightarrow 0$, $y \rightarrow \infty$.

Математический анализ системы (18) при значениях x , близких к нулю, условен и не имеет физического смысла.

В уравнениях (15) и (18) математическая матрица смоделирована непрерывной однородной средой. Однако сами уравнения содержат константу, имеющую координаты (размер вакансий). Другими словами, металл представляет собой, дискретную среду и размер пор в нем не может быть меньше размера вакансий. При приближении x к размеру вакансий, математический анализ теряет смысл. На рис. 4 эта граница обозначена пунктиром. Можно условно считать, что пора захлопнулась, когда траектория достигла пунктирной линии.

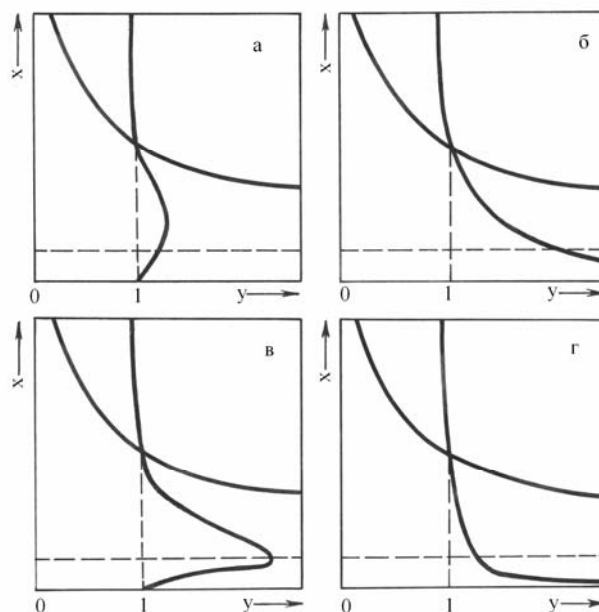


Рис. 4. Схемы расположения сепаратрис на плоскости (x, y) , рассчитанных по уравнениям вязкого течения (а, в) и объемной диффузии вакансий (б, г): а- $A=0.5$, $B=0.5$; б- $A=10$, $B=10^6$; в- $A=10$, $B=0.5$; г- $A=50$, $B=10^6$.

Сравнивая результаты анализа влияния газа на поведение изолированной сферической поры

при вязком течении среды ($r \gg l$) и ее диффузионном растворении ($r < l$), можно отметить

ряд общих и отличительных особенностей.

К общим чертам следует отнести аналогию в системах автономных дифференциальных уравнений, описывающих оба процесса; наличие четырех областей на фазовой плоскости (x, y) в случае, когда внешнее давление меньше равновесного; полную аналогию в поведении траекторий в областях III и IV и некоторую – в областях I и II.

Главной отличительной чертой является наличие при вязком течении особой точки $(x=0, y=1)$ и стремление всех траекторий в областях I и II к $y=1$ при $x \rightarrow 0$. Другими словами, при вязком течении поры стремятся захлопнуться при равновесном давлении газа, а при диффузионном растворении вакансий – при давлении газа, отличном от равновесного. Однако это отличие не является принципиальным. В обоих случаях рассмотрено только характерное положение сепаратрис на плоскости (x, y) , которое отвечает реальным значениям констант A, B, A' и B' .

Можно показать, что простым смещением констант из области реальных в область редко встречающихся значений оба случая легко трансформировать один в другой. Действительно, на рис. 5а, б показано разделение плоскости (x, y) при реальных значениях констант для случаев вязкого течения и объемной диффузии вакансий, соответственно. При увеличении константы A , сепаратрисы рис. 5а сдвигаются в положение рис. 5в, а при увеличении константы A' сепаратрисы рис. 5б – в положение рис. 5г. После такого преобразования положение сепаратрис выше пунктирной линии на рис. 5в и 5г становится идентичным.

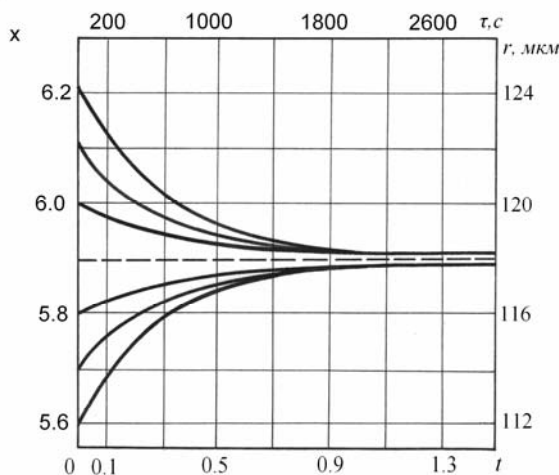


Рис. 5. Зависимость изменения безразмерного радиуса поры x от безразмерного времени t для $C = 240$.

3. Поведение поры, содержащей газ при постоянном давлении [7].

Рассмотрим поведение поры, содержащей газ при постоянном давлении. На практике такой случай реализуется, когда состав и

давление газа в поре соответствует составу и равновесному давлению пара над твердым телом, в котором находится пора. Близок к рассматриваемому и случай, когда быстро устанавливается равновесие между газом, находящимся в поре, и газом, растворенным в твердом теле. В последнем случае давление газа в поре будет постоянным и равным $p = C_o^2/K$.

При условии $p = \text{const}$ поведение сферической поры в бесконечном пространстве в модели вязкого течения описывается уравнением (1).

В безразмерных координатах

$$t = \frac{p - F_0}{2\eta} \tau; \quad x = \frac{p - F_0}{2\sigma} r \quad (21)$$

уравнение (1) приобретает вид

$$\frac{dx}{dt} = x - 1. \quad (22)$$

При начальных условиях $x = x_0$ и $t = 0$

$$x = (x_0 - 1)e^t + 1 \quad (23)$$

В модели объемной диффузии вакансий при $p = \text{const}$ поведение поры описывается первым уравнением системы (15). В безразмерных координатах

$$t = \frac{D_0 V_0 C_0' (p - F_0)}{RT \sigma^2} \tau; \quad x = \frac{p - F_0}{\sigma} r$$

уравнение (15) приобретает вид

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{x} - \frac{2}{x^2}. \quad (24)$$

При начальных условиях $x = x_0$ и $t = 0$

$$t = \frac{(x - x_0)^2}{2} + 2(x - x_0) + 4 \ln \left| \frac{x - 2}{x_0 - 2} \right| - 6 \quad (25)$$

Из уравнений (23) и (25) следует, что в обоих рассмотренных моделях при $F_0 > p$ пора со временем уменьшается при любых значениях r_0 , а при $F_0 < p$ пора уменьшается при $r_0 < \frac{2\sigma}{p - F_0}$ и увеличивается при $r_0 > \frac{2\sigma}{p - F_0}$. При $F_0 = p$ поры, имеющие радиус $r = \frac{2\sigma}{p - F_0}$ будут

находиться в состоянии неустойчивого равновесия.

Похожие на приведенные выше результаты получены в работе [8], в которой рассмотрен частный случай поведения крупных пор под постоянным высоким давлением, что позволяет пренебречь поверхностным натяжением.

4. Поведение поры, заполненной постоянным количеством газа [9].

Допустим, что пора заполнена газом,

который практически не растворяется и не диффундирует в твердое тело. На практике к этому случаю близка пора, заполненная инертным газом.

Если число молей газа в поре n остается неизменным во времени, то

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{3nRT}{4nr^3}. \quad (26)$$

Подставляя значение p из уравнения (26) в уравнение (1), получим для модели вязкого течения

$$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{r}{2\eta} \left(\frac{2\sigma}{r} + F_0 - \frac{3nRT}{4nr^3} \right). \quad (27)$$

В безразмерных координатах

$$t = \frac{F_0}{2\eta} \tau; \quad x = \frac{F_0}{2\sigma} r \quad (28)$$

уравнение (27) принимает вид

$$\frac{dx}{dt} = -x \left(\frac{1}{x} + 1 - \frac{C}{x^3} \right), \quad (29)$$

$$\text{где } C = \frac{3nRTF_0^2}{32n\sigma^3}. \quad (30)$$

Если при $t = 0$, $x = x_0$, то

$$t = - \int_{x_0}^x \frac{x^2 dx}{x^3 + x^2 - c}. \quad (31)$$

При $c > 4/27$, что чаще всего имеет место в реальных системах, дискриминант уравнения $x^3 + x^2 - c = 0$ больше 0 и это уравнение имеет один положительный корень α_1 и два мнимых α и β . Интеграл (31) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \int_{x_0}^x \frac{x^2 dx}{x^3 + x^2 - c} = \\ = \int_{x_0}^x \left(\frac{A}{x - \alpha_1} + \frac{Dx + E}{x^2 + px + q} \right) dx, \end{aligned} \quad (32)$$

где $p = -2a$; $q = a^2 + b^2$; $\alpha = a + bi$; $\beta = a - bi$

$$\begin{aligned} A = 1 - \frac{1}{1 - \frac{\alpha_1^2}{(q - \alpha_1 p)}}; \quad D = 1 - A; \\ E = \frac{q}{\alpha_1} A. \end{aligned} \quad (33)$$

После подстановки (33) в (32) и интегрирования, получаем

$$\begin{aligned} t = A \ln \left| \frac{x_0 - \alpha_1}{x - \alpha_1} \right| + \frac{D}{2} \ln \left| \frac{x_0^2 + px_0 + q}{x^2 + px + q} \right| + \\ + \frac{D \cdot p - 2E}{\sqrt{4q - p^2}} \left(\arctg \frac{2x + p}{\sqrt{4q - p^2}} - \right. \\ \left. \arctg \frac{2x_0 + p}{\sqrt{4q - p^2}} \right). \end{aligned} \quad (34)$$

Как следует из анализа уравнения (34) при $x > 0$; $t > 0$ существует всего одна особая точка $x_1 = \alpha$, представляющая асимптоту. Если $x_0 > x_1$, то x со временем уменьшается; а если $x_0 < x_1$ – увеличивается, в обоих случаях приближаясь к x_1 . Если $x_0 = x_1$, то пора находится в состоянии равновесия.

Для реальных значений физических констант $\sigma = 1$ н/см; $\eta = 10^6$ нс/см²; $F_0 = 10^3$ н/см²; $n = 10^{-10}$ моль; $T = 10^3$ град имеем $c = 240$ ($\alpha_1 = 5.9$).

Кинетика изменения размеров поры при разном значении x_0 и $c = 240$ показана на рис. 5.

Уравнение (27) описывает поведение заполненной постоянным количеством газа поры в общем случае, когда все три слагаемые этого уравнения имеют соизмеримые значения. Представляют интерес предельные случаи, когда одним или двумя слагаемыми можно пренебречь.

Если в поре заключено очень мало газа, то есть $n \sim 0$, то уравнение (27) принимает известный вид (22).

Если отсутствует внешнее давление ($F_0 = 0$), то, переходя к безразмерным координатам, выражаем константу c при помощи соотношений

$$\begin{aligned} t = \frac{\sigma}{\eta} \left(\frac{\sigma}{nRT} \right)^{1/2} \tau; \quad x = \frac{\sigma^{1/2}}{(nRT)^{1/2}} \tau; \\ c = \frac{3}{2\pi}. \end{aligned} \quad (35)$$

Из уравнения (27) получаем

$$\frac{dx}{dt} = \frac{c}{x^2} - 1. \quad (36)$$

С учетом начального условия $x = x_0$ при $t = 0$ это уравнение имеет решение

$$t = x_0 - x + \frac{\sqrt{c}}{2} \ln \left| \frac{(\sqrt{c} + x)(\sqrt{c} - x_0)}{(\sqrt{c} - x)(\sqrt{c} + x_0)} \right|. \quad (37)$$

Поведение поры в этом случае также можно иллюстрировать рис.5 ($x_1 = \sqrt{c}$).

Если $F_0 = \text{const}$, и относительно большая пора содержит много газа, другими словами, если членом $2\sigma/r$ на определенном этапе можно пренебречь по сравнению с F_0 и p , то, вводя безразмерные координаты

$$t = \frac{F_0}{2\eta} \tau; \quad x = \left(\frac{4\pi F_0}{3nRT} \right)^{1/3} r,$$

получаем

$$\frac{dx}{dt} = -x + \frac{1}{x^2} \quad (38)$$

$$\text{и } t = -\frac{1}{3} \ln \left| \frac{1 - x^3}{1 - x_0^3} \right|. \quad (39)$$

В том случае, если $2\sigma/r = 0$ и $F_0 = 0$, вводя

$$t = \frac{3nRT}{\eta r^3} \tau; \quad x = \frac{r}{r_0}, \text{ получаем}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{x^2}; \quad x = (3t + 1)^{1/3}. \quad (40)$$

Приведенные выше уравнения описывают поведение заполненной газом поры в модели вязкого течения.

В модели объёмной диффузии вакансий

$$\frac{dr}{d\tau} = - \frac{D_v V_0 C_0'}{rRT} \left(\frac{2\sigma}{r} + F_0 - \frac{3nRT}{4\pi r^3} \right). \quad (41)$$

В безразмерных координатах

$$t = \frac{D_v V_0 C_0' F_0^3}{4\sigma^2 RT} \tau; \quad x = \frac{F_0}{2\sigma} r \quad (42)$$

уравнение (41) принимает вид

$$t = \frac{x_0^2 - x^2}{2} + (x - x_0) + A_1 \ln \left| \frac{x_0 - \alpha_1}{x - \alpha_1} \right| + \frac{D_1}{2} \ln \left| \frac{x_0^2 + px_0 + q}{x^2 + px + q} \right| + \\ + \frac{D_1 p - 2E_1}{\sqrt{4q - p^2}} \left(\operatorname{arctg} \frac{2x + p}{\sqrt{4q - p^2}} - \operatorname{arctg} \frac{2x_0 + p}{\sqrt{4q - p^2}} \right), \quad (45)$$

где

$$A_1 = 1 - \frac{\alpha_1(c - p) + (c + q)}{q - \alpha_1(\alpha_1 + p)}; \quad D_1 = 1 - A; \quad E_1 = \frac{A_1 q + c}{\alpha_1};$$

$$p = -2a; \quad q = a^2 + e^2; \quad \alpha = a + ei; \quad \beta = a - ei.$$

Если отсутствует внешнее давление ($F_0 = 0$), то вместо (42) в безразмерных координатах

$$t = \frac{2D_v V_0 C_0' \sigma^{5/2}}{n^{3/2} (RT)^{5/2}} \tau; \quad x = \left(\frac{\sigma}{nRT} \right)^{1/2} C = \frac{3}{2\pi}$$

можно записать

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{x^2} + \frac{c}{x^4} \quad (46)$$

$$t = \frac{x_0^3 - x^3}{3} + \sqrt{C}(x_0 - x) + \\ + \frac{c^{3/2}}{2} \ln \left| \frac{(\sqrt{c} + x)(\sqrt{c} - x_0)}{(\sqrt{c} - x)(\sqrt{c} + x_0)} \right|. \quad (47)$$

Решения (45) и (47) графически имеют вид,

$$t = \frac{x_0^2 - x^2}{2} + \frac{\sqrt{c}}{6} \ln \left| \frac{(c^{2/3} + c^{1/3}x + x^2)(c^{1/3} - x_0)^2}{(c^{2/3} + c^{1/3}x_0 + x_0^2)(c^{1/3} - x)^2} \right| - \\ - \frac{1}{\sqrt{3}c^{1/3}} \left(\operatorname{arctg} \frac{2x + c^{1/3}}{\sqrt{3}c^{1/3}} - \operatorname{arctg} \frac{2x_0 + c^{1/3}}{\sqrt{3}c^{1/3}} \right). \quad (50)$$

Если F_0 и $2\sigma/r$ можно пренебречь по сравнению с p , то, принимая во внимание

$$t = \frac{3nV_0 C_0' D_v}{4\pi r_0^5} \tau; \quad x = \frac{1}{r_0} r, \quad (51)$$

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{x} \left(\frac{1}{x} + 1 - \frac{c}{x^3} \right), \quad (43)$$

где константа c имеет то же значение, что и в (29).

С учетом начального условия $x = x_0$ при $t = 0$ имеем

$$t = \int_{x_0}^x \frac{x^4 dx}{x^3 + x^2 - c} = -\frac{x^2 - x_0^2}{2} + \\ + (x - x_0) - \int_{x_0}^x \frac{x^2 + cx - c}{x^3 + x^2 - c} dx.$$

При $c > 4/27$ уравнение $x^3 + x^2 - c = 0$ имеет один действительный положительный корень (α_1) и два мнимых (α и β). В окончательном виде после интегрирования получаем

аналогичный рис. 5.

Если $F_0 = \text{const}$ и членом $2\sigma/r$ на определенном этапе можно пренебречь по сравнению с F_0 и p , то, вводя безразмерные координаты

$$t = \frac{D_v V_0 C_0' F_0}{RT} \left(\frac{F_0}{nRT} \right)^{2/3} \tau; \\ x = \left(\frac{F_0}{nRT} \right)^{1/3} \tau, \quad (48)$$

из уравнения (41) получаем

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{x} + \frac{c}{x^4}; \quad C = \frac{3}{4\pi}. \quad (49)$$

С учетом $x = x_0$ при $t = 0$ уравнение (49) имеет решение

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{x^4}; \quad x = \left(1 + 5t^{1/5} \right). \quad (52)$$

5. Поведение пор при медленной и быстрой диффузии газа в твердом теле [10].

Представляет интерес поведение поры в двух предельных случаях – при медленной и быстрой диффузии газа в твердом теле.

В первом случае скорость всего процесса лимитирует диффузия газа в металле. Такой случай может быть реализован при малой растворимости газа в металле или при малом значении коэффициента вязкости (в частности в аморфных телах при высокой температуре). В общем случае условие, необходимое для реализации рассматриваемого механизма, может быть записано следующим образом

$$J_{\text{вак}} \gg J_{\text{газ}}; D_6 \Delta C_6 r \gg D_2 \Delta C_2 l, \quad (53)$$

где $J_{\text{вак}}$ и $J_{\text{газ}}$ – потоки вакансий и газа через поверхность поры.

Механизм такого процесса следующий. В соответствии с принятыми условиями пора быстро приобретает размер, при котором $2\sigma/r + F_0 = p$. После этого, если давление газа в поре больше равновесного, определяемого исходным содержанием газа, то происходит растворение газа в металле. Пора уменьшается в объеме со скоростью уменьшения находящегося в ней газа, при этом все время сохраняется равенство $2\sigma/r + F_0 = p$. С уменьшением радиуса давление газа в поре увеличивается и скорость его растворения тоже увеличивается. Пора захлопывается и на ее месте остается повышенная по сравнению с исходной концентрация газа, которая рассасывается со временем.

Определим поток газа через поверхность поры.

Подставляя значение $p = 2\sigma/r + F_0$ в уравнение (2), получаем

$$\frac{dQ}{d\tau} = -4\pi Dr \left(K \sqrt{\frac{2\sigma}{r} + F_0} - C_0 \right). \quad (54)$$

Общее количество газа в поре равно

$$Q = \frac{4\pi r^3 M}{3RT} = \frac{4\pi \left(\frac{2\sigma}{r} + F_0 \right) r^3 M}{3RT}.$$

Скорость изменения количества газа в поре составляет

$$\frac{dQ}{d\tau} = \frac{4\pi Mr}{3RT} (4\sigma + 3F_0 r) \frac{dr}{d\tau}. \quad (55)$$

Приравняв правые части уравнений (54) и (55), получаем

$$\begin{aligned} -D \left(K \sqrt{\frac{2\sigma}{r} + F_0} - C_0 \right) &= \\ &= \frac{M}{3RT} (4\sigma + 3F_0 r) \frac{dr}{d\tau}. \end{aligned} \quad (56)$$

Переходя к безразмерным координатам

$$t = \frac{RTDC_0 F_0}{M\sigma^2} \tau; \quad x = \frac{F_0}{\sigma} r, \quad (57)$$

из уравнения (56) получаем

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{3A\sqrt{\frac{2}{x}+1}-1}{4+3x}; \quad A = \frac{K\sqrt{F_0}}{C_0}. \quad (58)$$

Если $F_0 \gg 2\sigma/r$, то с учетом

$$t = \frac{RTD(K\sqrt{F_0} - C_0)}{F_0 M}; \quad x = \frac{r}{r_0}; \quad (59)$$

из уравнения (56) имеем

$$x dx = -dt; \quad x = (1 - 2t)^{1/2}. \quad (60)$$

При $F_0 = 0$ в безразмерных координатах

$$t = \frac{3DRTC_0^3}{8\sigma^2 MK^2} \tau; \quad x = \frac{C_0^2}{2\sigma K^2} r. \quad (61)$$

получаем

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\sqrt{x}-1}{\sqrt{x}}. \quad (62)$$

С учетом начального условия $x = x_0$ при $t = 0$

$$t = x_0 + 4(\sqrt{x} - \sqrt{x_0}) + 2\ln \left| \frac{\sqrt{x}-1}{\sqrt{x_0}-1} \right|. \quad (63)$$

Из уравнения (63) следует, что при $x_0 \gg 1$ радиус поры линейно увеличивается со временем

$$x = x_0 + t, \quad (64)$$

а при $x_0 \ll 1$ размер поры уменьшается по закону

$$x^{3/2} = x_0^{3/2} - \frac{3}{2}t. \quad (65)$$

По такому же закону изменяется размер поры, если первоначально тело не содержало растворенного газа ($C_0 = 0$).

Чем выше содержание растворенного газа в теле, тем меньше величина критического начального радиуса r_0 , и поры со все меньшим начальным радиусом будут не уменьшаться, а увеличиваться с течением времени.

Во втором предельном случае (быстрая диффузия газа в металл) скорость всего процесса лимитирует вязкое течение или диффузия вакансий. Для этого случая

$$J_{\text{вак}} < J_{\text{газ}}; D_6 \Delta C_6 r < D_2 \Delta C_2 l. \quad (66)$$

Механизм такого процесса можно представить следующим образом. После образования замкнутой поры в ней очень быстро устанавливается равновесное давление газа $p = C_0^2/K^2$, которое остается неизменным и при безграничном набухании, и в момент захлопывания. В частности, рассматриваемый механизм применим к поведению поры в чистом металле, когда объем поры заполнен парами металла. В этом случае давление газа в поре остается постоянным и равным парциальному давлению металла. Отметим, что изменением давления пара металла в зависимости от радиуса поры в большинстве случаев можно пренебречь, так как даже

для пор радиусом 1 мкм уменьшение давления составляет

$$\frac{P_{\infty} - P_{\varepsilon}}{P_{\infty}} \approx \frac{2\sigma V_M}{rRT} \approx 10^{-3}, \quad (67)$$

где p_{∞} и p_r – равновесное давление пара над плоской поверхностью кривизной r .

Для рассматриваемого предельного случая кинетика изменения размера поры в модели вязкого течения описывается уравнением (1), а в модели объёмной диффузии вакансий – уравнением (15). В обоих уравнениях $p = C_0^2/K^2 = \text{const}$ для раствора газа в металле, и $p = p_{\text{равн}} = \text{const}$ для чистого металла. Решения этих уравнений с учетом начального условия $r = r_0$ при $\tau = 0$ и анализ этих решений также остаются в силе.

6. Поведение поры в условиях, приводящих к образованию соединений металлов с газами (оксидов, нитридов, гидридов).

Максимальное давление газа в поре может превышать равновесное давление над насыщением при данной температуре твердым раствором газа в металле. В этих условиях на поверхности поры должна образовываться новая фаза – соединение металла с газом. Рассмотрим для определенности насыщенный кислородом металл, в порах которого находится кислород, образующий на поверхности оксид MeO . В реальных условиях рост плотных оксидных пленок толщиной несколько микрон подчиняется, как правило, параболическому закону [11, 12]

$$\delta = K_1 \sqrt{\tau} \quad (68)$$

(δ – толщина оксидной плёнки, K_1 – константа).

При давлении газа $10^5 - 10^6$ Па и размере поры 10 -100 мкм заключенного в ней кислорода достаточно для образования слоя оксида, толщиной не более 1 % от начального радиуса поры. Поэтому кривизной окисляемой поверхности в дальнейшем можно пренебречь.

Процесс изменения размера поры в рассматриваемом случае можно разделить на два этапа. На первом происходит изменение давления кислорода от начального до равновесного по отношению к насыщенному твердому раствору.

На первом этапе скорость изменения давления кислорода в поре определяется скоростью роста оксидного слоя на поверхности поры.

Если считать, что K_1 не зависит от давления, то

$$Q = S\delta\omega = 4\pi r^2 K_1 \sqrt{\tau} \omega, \quad (69)$$

где ω – количество кислорода в оксиде.

Скорость изменения количества кислорода в оксидной пленке равна

$$\frac{dQ}{d\tau} = -2\pi r^2 K_1 \omega \tau^{-1/2}. \quad (70)$$

Приравнявая скорость изменения количества кислорода в оксидной пленке скорости

изменения количества кислорода в поре, связанной с изменением давления и радиуса поры уравнением (4), имеем

$$2\pi r^2 K_1 \omega \tau^{-1/2} = \frac{4M\pi r^3}{3RT} \frac{dP}{d\tau} + \frac{4M\pi r^2}{RT} \frac{dr}{d\tau} \quad (71)$$

Для описания поведения поры при вязком течении и объёмной диффузии вакансий получаем, соответственно, системы уравнений

$$\begin{cases} \frac{dr}{d\tau} = -\frac{r}{2\eta(\tau)r} \left(\frac{2\sigma}{r} F_0 - P \right) \\ \frac{dP}{dt} = -\frac{3K_1 \omega RT}{2Mr\tau^{1/2}} - \frac{3P}{r} \frac{dr}{d\tau} \end{cases} \quad (72)$$

$$\begin{cases} \frac{dr}{d\tau} = -\frac{D_{\text{эфф}} V_0 C_{0,\text{эфф}}}{rRT} \left(\frac{2\sigma}{r} + F_0 - P \right) \\ \frac{dP}{dt} = -\frac{3RTK_1 \omega}{2Mr\tau^{1/2}} - \frac{3P}{r} \frac{dr}{d\tau} \end{cases} \quad (73)$$

где $\eta(\tau, r)$ – вязкость металла с поверхностной оксидной пленкой, зависящая от времени и толщины пленки; $D_{\text{эфф}}$, C_0^I – эффективные значения коэффициента диффузии и концентрации вакансий.

Системы (72) и (73) не имеют аналитического решения и не являются автономными. Получение конкретных результатов при их численном решении затруднено неопределенностью функции $\eta(\tau, r)$ и значений $D_{\text{эфф}}$, C_0^I .

Особый случай представляет поведение газа в порах сплавов, способных к внутреннему окислению, азотированию, наводороживанию [13–15]. В условиях, когда на поверхности поры не образуется сплошного оксидного (нитридного, гидридного) слоя, то есть внешнее окисление отсутствует, фронт внутреннего окисления продвигается вглубь образца со скоростью

$$\delta = \left(\frac{2C_0^0}{\gamma C_{\text{Me}}^0} D \tau \right)^{1/2}, \quad (74)$$

где C_0^0 – концентрация кислорода в сплаве на поверхности поры; γ – отношение кислорода к металлу в оксиде легирующего элемента; C_{Me}^0 – концентрация легирующего элемента в сплаве.

При содержании легирующего элемента 1-2 масс.%, размере поры 10-100 мкм и давлении кислорода $10^5 - 10^6$ Па находящегося в поре кислорода достаточно для образования внутреннеокисленной зоны толщиной 1 – 5 % от начального радиуса поры. В таких условиях кривизной зоны можно пренебречь. Тогда количество кислорода, поглощённого к моменту времени τ , выразится уравнением

$$Q = S\delta\gamma C_{\text{Me}}^0 = 4\pi r^2 \sqrt{2C_0^0 \gamma C_{\text{Me}}^0} D \tau. \quad (75)$$

А скорость его поглощения – уравнением

$$\frac{dQ}{d\tau} = -2\pi r^2 (2K\gamma C_{Me}^o D)^{1/2} P^{1/4} \tau^{-1/2}. \quad (76)$$

Приравнивая скорость отсасывания кислорода из поры скорости уменьшения его количества вследствие сокращения размера пор и уменьшения в ней давления (4), получаем

$$\frac{dP}{d\tau} = \frac{3RT(2\gamma C_{Me}^o DK)^{1/2} P^{1/4}}{2Mr\tau^{1/2}} - \frac{3P}{r} \frac{dr}{d\tau}. \quad (77)$$

Это уравнение совместно с первым уравнением системы (72) или с первым уравнением системы (73) будет представлять систему дифференциальных уравнений, описывающих поведение поры при действии механизма вязкого течения и объёмной диффузии вакансий, соответственно.

7. Поведение пор в металлах, пересыщенных газом.

Системы уравнений (9), (15), (18) могут быть использованы в том числе и для расчёта поведения пор в пересыщенных газом металлах. Задачи такого рода возникают при изучении поведения металлов во время отжига при относительно низких температурах, если до этого металл был насыщен газом при более высоких температурах (в том числе и при затвердевании из жидкого состояния); во время спекания и эксплуатации спечённых из газонасыщенных порошков изделий; во время отжига металлов, насыщенных гелием в процессе нейтронного облучения.

Последний случай интересен ещё и тем, что при облучении нейтронами n , α – поглотителей выделяется одноатомный гелий. Зависимость растворимости одноатомных газов от их давления не подчиняется закону Сивергса, а является линейной. Это обстоятельство существенно упрощает математический анализ кинетики поведения пор [16].

Для рассматриваемого случая при действии механизма вязкого течения система уравнений (1) и (6) преобразуется к виду

$$\begin{cases} \frac{dr}{d\tau} = -\frac{r}{2\eta} \left(\frac{2\sigma}{r} + F_0 - P \right) \\ \frac{dP}{d\tau} = -\frac{3RTD}{Mr^2} [KP - C(\tau)] - \frac{3P}{r} \frac{dr}{d\tau}. \end{cases} \quad (78)$$

Эта система отличается от уравнений (1) и (6) линейной зависимостью концентрации газа в металле от его давления в поре ($C = KP$) и зависимостью концентрации газа в металле от времени $C(\tau)$. Эта зависимость может являться, в частности, следствием нарастания концентраций гелия при облучении нейтронами n , α – поглотителей. При учете зависимости $C(\tau)$ система уравнений может быть решена только численными методами.

Анализ поведения поры значительно упрощается для случая, когда $C(\tau) = C_0 = \text{const}$. Этот случай соответствует отжигу после нейтронного облучения, когда выделившимся в поры гелием можно пренебречь по сравнению с его общим количеством в металле.

Для анализа системы (78) после замены $C(\tau)$ на C_0 , переходим к безразмерным координатам

$$x = \frac{r}{\varepsilon}; \quad y = \frac{P}{P_0}; \quad t = \frac{C_0}{2\eta K} \tau \quad (79)$$

$$\varepsilon = [6\eta RTDC_0 / (C_0 / K\sqrt{M})]^{1/2}. \quad (80)$$

После этого система уравнений (78) преобразуется к виду

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = x(y - F) - \alpha \\ \frac{dy}{dt} = \frac{3\alpha y}{x} - 3y(y - F) + \frac{1 - y}{x^2}, \end{cases} \quad (81)$$

$$\text{где } \alpha = \frac{2\sigma\sqrt{M}}{\sqrt{6\eta RTDC_0}}; \quad F = \frac{F_0 K}{C_0}. \quad (82)$$

Если в качестве n , α – поглотителя принять сплав на металлической основе, а отжиг после облучения интегральным потоком, приводящим к значению $C_0 = 0.1 \text{ г/см}^3$, проводить при температуре $(0.7 - 0.9) T_{\text{пл}}$ металла, то физические константы будут иметь примерно следующие значения; $\eta \sim 10 \text{ н·с/см}^2$; $\sigma \sim 3 \text{ н/см}$; $R = 8.3 \cdot 10^5 \text{ н·см/град·моль}$; $T \sim 1.3 \cdot 10^3 \text{ град}$; $D \sim 1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$; $M \sim 60 \text{ г/моль}$; $K \sim 10^{-7} \text{ г/н·см}$.

В этом случае при отжиге на воздухе или в инертном газе при $p = 10^5 \text{ Па}$, $F_0 = 10 \text{ н/см}^2$. Отсюда получаем $p_1 = 10^6 \text{ н/см}^2$; $F = 10^{-3}$; $\varepsilon = 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, $\alpha = 2 \cdot 10^{-3}$.

Так как F относительно мало (а при отжиге в вакууме еще значительно меньше), то им можно пренебречь, и система (81) примет вид

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = xy - \alpha \\ \frac{dy}{dt} = \frac{3\alpha y}{x} - 3y^2 + \frac{1 - y}{x^2}. \end{cases} \quad (83)$$

Анализ показал, что система (83) качественно не меняет поведения решений в широких пределах параметров ($2 \cdot 10^{-4} < \alpha < 2 \cdot 10^{-2}$; $1 \cdot 10^{-4} < F < 1 \cdot 10^{-2}$).

Рассмотрим случай, когда начальное значение x меньше α (например, $x \leq 0.9 \alpha$). Тогда правая часть первого уравнения системы (83) в начальный момент отрицательна ($y \sim 1$) и уменьшается со временем до полного исчезновения поры. Таким образом, если перед отжигом в металле имелись поры диаметром $\alpha \sim 0.1$, то в процессе отжига эти поры захлопнутся.

Если же начальное значение x больше α (например $x > 3\alpha$), то при $0 \leq y \leq 0.9$ за $t=1$ ($\tau = 20\text{с}$), x уменьшится максимум на α , а y попадет в интервал $0.9 < y < 1$. Отсюда следует, что и далее $dx/dt = xy - \alpha > 0$ и x будет продолжать расти.

Не внося большой ошибки, примем $y=1$. Тогда первое из уравнений (83) преобразуется к виду

$$\frac{dx}{dt} = x = \alpha; \quad x = (x_0 - \alpha)e' + \alpha, \quad (84)$$

где $x=x_0$ при $t=0$.

В исходных переменных уравнение (84) принимает вид

$$r = \left(r_0 - \frac{2\sigma K}{C_0} \right) \exp\left(\frac{P_1}{2\eta} \tau \right) + \frac{2\sigma K}{C_0}, \quad (85)$$

где $r = r_0$ при $\tau = 0$.

Простое решение системы уравнений (81) имеет при относительно больших значениях x (порядка $r > 50\text{мкм}$). И этом случае можно пренебречь членами, содержащими α и $1/x$ и получим систему

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = xy \\ \frac{dy}{dt} = -3y^2 \end{cases} \quad (86)$$

При $t=0, y=y_0$ эта система имеет решение

$$\frac{1}{y} - \frac{1}{y_0} = 3t; \quad x = x_0 \sqrt[3]{3t+1}.$$

Считая $y_0 = 1$, в исходных переменных получаем

$$P = \frac{2C_0\eta}{3C_0\tau + 2\eta}; \quad r = r_0 \left(\frac{3C_0\tau}{2K\eta} + 1 \right)^{1/3}. \quad (87)$$

Таким образом, в рассматриваемом случае можно выделить три варианта поведения поры в зависимости от ее начальных размеров. В первом ($r_0 < 0.1\text{мкм}$) пора захлопывается; во втором ($0.2 < r_0 < 2\text{мкм}$) пора увеличивается по закону $r \sim e^{\tau}$; в третьем ($r > 50\text{мкм}$) пора увеличивается по закону $r \sim \tau^{1/3}$.

8. Поведение пор в металлах, содержащих разлагающиеся оксиды.

Рассмотрим компактную или содержащую закрытую пористость металлическую матрицу, в которой диспергированы частицы диссоциирующих с выделением газа соединений. Для определенности положим, что тело представляет собой металлическую матрицу с диспергированными в ней частицами чистого оксида металла матрицы (например, медь с частицами закиси меди). При нагреве такого тела независимо от внешнего давления и поверхностного натяжения в порах между частицами оксидов и

металлом давление кислорода будет постоянно и равно давлению разложения оксида. Такое положение будет сохраняться вплоть до полного исчезновения оксидной частицы (если в условиях нагрева оксид разлагается). Таким образом, $dp/d\tau = \text{const}$, и поведение поры в условиях вязкого течения и объемной диффузии вакансий описывается уравнением (1) и первым уравнением системы (15), соответственно, если в них $p(\tau, r)$ заменить на $p = \text{const}$.

Если принять, что в исходном состоянии металл находится в равновесии с оксидом, то есть он максимально насыщен кислородом, то после достижения равновесного давления кислорода в поре, оксид может разлагаться только при условии расширения поры. Такое положение действительно для случая, когда тело не обменивается с внешней средой кислородом. Это возможно, когда парциальное давление кислорода в ней равно равновесному давлению разложения оксида.

На практике чаще встречается случай, когда парциальное давление кислорода в окружающей среде ниже равновесного давления разложения оксида. Тогда создаются условия для вывода кислорода через внешнюю поверхность тела. Если в исходном состоянии объемная доля оксида существенно превосходит пористость, то в качестве модели удобно выбрать компактное металлическое тело с равномерно распределенными в нем сферическими частицами оксида радиусом r . Допустим, что в окружающей среде парциальное давление кислорода P_{O_2} и концентрация кислорода на поверхности тела $C_0 = K\sqrt{P_{O_2}}$. По условию $C_0 < C_{\text{max}}$ (C_{max} – концентрация кислорода в насыщенном твердом растворе).

По мере выдержки с поверхности тела в окружающую среду будет выделяться кислород и внутрь тела параллельно поверхности будет продвигаться фронт диссоциации, концентрация кислорода в котором будет изменяться от C_0 до C_{max} . Это зона твердого раствора кислорода в металле (рис. 6).

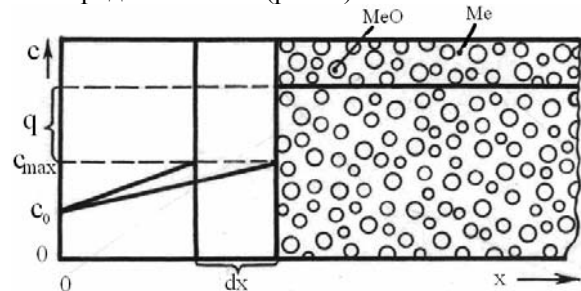


Рис. 6. Схема роста безоксидного поверхностного слоя.

Определим скорость передвижения фронта диссоциации [17]. Пусть за время τ фронт продвинется на расстояние x_1 от поверхности

тела, а за время $\tau_2 = \tau_1 + d\tau$ – на расстояние $x_2 = x_1 + dx$ (рис. 6). За время $d\tau$ в связи с расслоением оксида количество кислорода в образце, отнесенное к единице поверхности, уменьшится на величину

$$dQ = qdx, \quad (88)$$

где q – количество кислорода, связанного в оксид.

С другой стороны, принимая во внимание линейное распределение кислорода в первой зоне и предполагая процесс квазистационарным, можно записать

$$dQ = D \frac{dc}{dx} d\tau \approx D \frac{C_{\max} - C_0}{(1 - \mathcal{G})x} d\tau, \quad (89)$$

где $\mathcal{G}$ – уменьшение объема первой зоны за счет разложения оксида и усадки занимаемого им объема.

Приравняв правые части уравнений (88) и (89), получаем

$$qdx = D \frac{C_{\max} - C_0}{(1 - \mathcal{G})x} d\tau. \quad (90)$$

После интегрирования от 0 до τ_1 имеем

$$x^2 = \frac{2D(C_{\max} - C_0)}{(1 - \mathcal{G})q} \tau \quad (91)$$

$$x^2 = K\tau; \quad K = \frac{2D(C_{\max} - C_0)}{(1 - \mathcal{G})q}. \quad (92)$$

Таким образом, получим параболический закон продвижения фронта диссоциации с константой параболы, выраженной через физические свойства спекаемого тела.

Первая зона, не содержащая оксидных частиц, может быть либо компактной, либо пористой. Последнее будет наблюдаться в том случае, когда скорость отсоса кислорода через внешнюю поверхность будет превышать скорость усадки пор, объем которых первоначально занимали частицы.

Так как скорость отсоса кислорода в начальный момент времени очень велика, то в начальный период за фронтом диссоциации в тех местах, где были частицы оксидов, будут оставаться поры. По мере продвижения фронта диссоциации и замедления отсоса кислорода, поры в первой зоне будут уменьшаться в размерах и наступит момент, когда на фронте диссоциации одновременно с разложением оксидных частиц происходит захлопывание объема, который они занимали. Начиная с этого момента, за фронтом диссоциации будет находиться только компактный металл.

Если принять в первом приближении, что число частиц в единице поверхности равно n

$$\sim \frac{N}{\pi r_0^2} \quad (\text{где } N - \text{площадь занимаемая оксидом в}$$

единице поверхности исходного тела), то, с учетом уравнений (89) и (92), количество

кислорода, отсасываемое от одной частицы за время, составит

$$dQ = \frac{D(C_{\max} - C_0)\pi r_0^2}{NK\sqrt{\tau_n}}, \quad (93)$$

где τ_n – время, при котором равны скорости изменения объема, вызванные отсосом кислорода, и усадкой.

За то же время $d\tau$ объем уменьшится на величину

$$dV = \frac{D(C_{\max} - C_0)\pi r_0^2 \mathcal{G}'}{NK\sqrt{\tau_n}} d\tau \quad (94)$$

$$\text{где } \mathcal{G}' = \left(\frac{M_{MO}}{M_0 \cdot \gamma_{OK}} - \frac{M_M}{M_0 \gamma_M} \right), \quad M_{MO}, M_0, M_M -$$

молекулярные массы оксида, кислорода и металла, соответственно, γ_{OK} , γ_M – плотность оксида и металла, соответственно.

С другой стороны, объем поры радиуса r_0 уменьшается за то же время (если принять механизм вязкого затекания поры) на величину

$$dV = \frac{2\pi r_0^3}{\eta} \left(\frac{2\sigma}{r} + F_0 - P \right) d\tau. \quad (95)$$

Приравняв правые части уравнений (94) и (95), получаем

$$\frac{D(C_{\max} - C_0)\mathcal{G}'}{NK\sqrt{\tau_n}} = \frac{2r_0^3}{\eta} \left(\frac{2\sigma}{r} + F_0 - P \right) \quad (96)$$

$$\tau_n = \left(\frac{D(C_{\max} - C_0)\mathcal{G}'\eta}{2r_0 \left(\frac{2\sigma}{r} + F_0 - P \right) NK} \right)^2. \quad (97)$$

Если $C_{\max} \gg C_0$ и $\frac{2\sigma}{r} \gg (F_0 - P)$, то, учитывая (92),

$$\tau_n = \frac{DC_{\max}q}{32(1 - \mathcal{G})} \left(\frac{\mathcal{G}'\eta}{\sigma N} \right)^2. \quad (98)$$

Как следует из уравнения (98), τ_n не зависит от размера оксидных частиц и уменьшается с увеличением количества оксида в исходном состоянии.

При $\tau < \tau_n$ скорость отсоса кислорода больше скорости усадки и за фронтом диссоциации будут оставаться поры, причем обе скорости в момент появления оксидной частицы на фронте диссоциации равны; при $\tau > \tau_n$ скорость уменьшения объема, занимаемого оксидной частицей, сначала будет лимитироваться отсосом кислорода, а при $\tau \gg \tau_n$ – усадкой.

Величину r_k можно определить, сопостав-

для уравнения (94) и (95), если в первом из них r_0 заменить на $r(\tau)$

$$r_k = - \left[\frac{D(C_{\max} - C_0)r^2 g' \eta}{4K\sqrt{\tau_n} \sigma} \right]^{1/2}. \quad (99)$$

9. Поведение поры в металлах, содержащих несколько растворенных газов [18].

Реальные металлы чаще всего содержат на один, а несколько растворенных газов. Как правило, атмосферы и газовые атмосферы, в которых происходит спекание, также представляют смесь газов. Поведение пор в металлах, содержащих несколько газов, имеет ряд специфических особенностей. Эти особенности обусловлены возможностью образования устойчивых газовых соединений и различием в диффузионной подвижности газов в металле.

В простейшем случае, когда все растворенные в металле газы не образуют соединений с металлом и друг с другом, создавая газовую смесь, подчиняющуюся законам идеального газа, давление газа в поре равно сумме парциальных давлений.

Если исходная концентрация газов в металле $C_{0,i}$ достаточно мала, можно принять, что коэффициенты диффузии газа в металле остаются постоянными и отсутствует взаимное влияние на растворимость разных газов, то есть для каждого газа в отдельности выполняется закон Сиверса $C_i = K_i \sqrt{p_i}$ (рассматриваются только двухатомные газы). Тогда поток газа через поверхность поры радиусом r можно выразить в соответствии с уравнением (2) следующим образом

В диффузионном потоке газа через поверхность поры будут участвовать только атомы A и B , поэтому

$$\frac{dQ}{d\tau} = -4\pi r \left[D_A (K_A \sqrt{P_A} - C_{0,A}) + D_B (K_B \sqrt{P_B} - C_{0,B}) \right]. \quad (105)$$

Учитывая, что давление газа в поре создается всеми тремя видами молекул газа и используя уравнение (4), получаем зависимость скорости изменения количества газа в поре от давления в ней газа и радиуса поры

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{d\tau} = \frac{4\pi r^3}{3RT} \left(M_A \frac{dP_A}{d\tau} + M_B \frac{dP_B}{d\tau} + M_{AB} K_P \frac{dP_{AB}}{d\tau} \right) + \\ + \frac{4\pi r^3}{RT} (M_A P_A + M_B P_B + M_{AB} P_{AB}) \frac{dr}{d\tau}. \end{aligned} \quad (106)$$

Приравняв правые части уравнений (105) и (106) и проведя преобразования, получим связь между давлением газа в поре, ее радиусом и временем:

$$\begin{aligned} D_A (K_A \sqrt{P_A} - C_{0,A}) + D_B (K_B \sqrt{P_B} - C_{0,B}) = \\ = - \frac{r^3}{3RT} \left[(M_A + M_{AB} K_P P_B) \frac{dP_A}{d\tau} + (M_B + M_{AB} K_P P_A) \frac{dP_B}{d\tau} \right] - \\ - \frac{r}{RT} (M_A P_A + M_B P_B + M_{AB} K_P P_A P_B) \frac{dr}{d\tau}. \end{aligned} \quad (107)$$

Уравнения (104), (107) совместно с уравнениями (1) и (20) представляют системы урав-

$$\frac{dQ}{d\tau} = -4\pi r \sum_{i=1}^n D_i (K_i \sqrt{P_i} - C_{0,i}) \quad (100)$$

Приравнявая правые части уравнений (4) и (100), получаем

$$\begin{aligned} \frac{dP}{d\tau} = - \\ \left[\frac{3RT}{r^2} \sum_{i=1}^n \frac{D_i}{M_i} (K_i \sqrt{P_i} - C_{0,i}) - \frac{3P}{r} \frac{dr}{d\tau} \right] \end{aligned} \quad (101)$$

Уравнение (101) совместно с уравнением (1) для модели вязкого течения и первым из уравнений системы (15) для модели объемной диффузии вакансий представляет автономные системы дифференциальных уравнений, описывающих поведение поры.

Если в твердом теле газы образуют раствор, подчиняющийся закону Сиверса, а в газовой фазе взаимодействуют друг с другом, образуя устойчивые продукты реакции, то описание поведения поры усложняется появлением новых газообразных продуктов и практически отсутствием растворимости и диффузии двух и более атомных молекул в твердом теле.

Если в металле растворены всего два газа A и B , образующие в газе молекулы AB , то можно записать

$$A + B \leftrightarrow AB \quad A + B = AB; \quad (102)$$

$$P = P_A + P_B + P_{AB} = \quad (103)$$

$$P_A + P_B + K_P P_A \cdot P_B; \quad (104)$$

$$K_P = \frac{P_{AB}}{P_A \cdot P_B}.$$

Учитывая, что давление газа в поре создается всеми тремя видами молекул газа и используя уравнение (4), получаем зависимость скорости изменения количества газа в поре от давления в ней газа и радиуса поры

Учитывая, что давление газа в поре создается всеми тремя видами молекул газа и используя уравнение (4), получаем зависимость скорости изменения количества газа в поре от давления в ней газа и радиуса поры

$$\frac{dQ}{d\tau} = -4\pi r \left[D_A (K_A \sqrt{P_A} - C_{0,A}) + D_B (K_B \sqrt{P_B} - C_{0,B}) \right]. \quad (105)$$

Учитывая, что давление газа в поре создается всеми тремя видами молекул газа и используя уравнение (4), получаем зависимость скорости изменения количества газа в поре от давления в ней газа и радиуса поры

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{d\tau} = \frac{4\pi r^3}{3RT} \left(M_A \frac{dP_A}{d\tau} + M_B \frac{dP_B}{d\tau} + M_{AB} K_P \frac{dP_{AB}}{d\tau} \right) + \\ + \frac{4\pi r^3}{RT} (M_A P_A + M_B P_B + M_{AB} P_{AB}) \frac{dr}{d\tau}. \end{aligned} \quad (106)$$

Приравняв правые части уравнений (105) и (106) и проведя преобразования, получим связь между давлением газа в поре, ее радиусом и временем:

$$\begin{aligned} D_A (K_A \sqrt{P_A} - C_{0,A}) + D_B (K_B \sqrt{P_B} - C_{0,B}) = \\ = - \frac{r^3}{3RT} \left[(M_A + M_{AB} K_P P_B) \frac{dP_A}{d\tau} + (M_B + M_{AB} K_P P_A) \frac{dP_B}{d\tau} \right] - \\ - \frac{r}{RT} (M_A P_A + M_B P_B + M_{AB} K_P P_A P_B) \frac{dr}{d\tau}. \end{aligned} \quad (107)$$

Уравнения (104), (107) совместно с уравнениями (1) и (20) представляют системы урав-

диффузии вакансий, соответственно.

В частном случае когда $P_{AB} \gg P_A$ и $P_{AB} \gg P_B$, то есть $K_p \gg 1$ и реакция (102) полностью сдвинута вправо, и когда скорость диффузии A и B в пору намного выше скорости расширения поры, изменение радиуса поры в теле бесконечных размеров в модели вязкого течения описывается уравнением (1) а в модели объемной диффузии вакансий уравнением (15). (В обоих уравнениях значение p нужно заменить на p_{AB}).

Из уравнений (1) и (15) следует, что в обеих рассматриваемых моделях при $F_0 \gg F_{AB}$ пора со временем уменьшается при любых значениях r_0 ; при $F_0 \ll F_{AB}$ пора уменьшается при r_0

$$< \frac{2\sigma}{P_{AB} - F_0} \text{ и увеличивается при } r_0 > \frac{2\sigma}{P_{AB} - F_0}.$$

Если реакция (102) сдвинута вправо, то можно считать, что газы из металла диффундируют в пору и образуют газ AB до тех пор, пока концентрация лимитирующего газа в металле не станет практически равной нулю. Положим, что n – число молей лимитирующего участника реакции (A или B) в объеме металла, приходящегося на одну пору. Тогда, пренебрегая p_A и p_B по сравнению с p_{AB} , получаем для модели вязкого течения уравнение (17) и для модели объемной диффузии вакансий – уравнение (41). Из этих уравнений следует, что при значениях

$$r_1 = \left(\frac{3nRT}{8\pi\sigma} \right)^{1/2} \quad (108)$$

пора находится в состоянии равновесия, при $r_0 < r_1$ – монотонно увеличивается, а при $r_0 > r_1$ – уменьшается, в обоих случаях приближаясь к значению r_1 .

Если один из газовых компонентов (для определенности A) связан в металле в дисперсные частицы соединения с матрицей, скорость диффузии B к дисперсным частицам больше скорости набухания пор, образующихся у поверхности частиц пор, и концентрация B больше средней концентрации в металле A , то произойдет полное разложение дисперсных частиц и образовавшегося газа AB (реакция (102) сдвинута вправо) будет способствовать набуханию пор. Если же средняя концентрация A больше B , то дисперсные частицы разложатся не полностью, а концентрация B в твердом теле станет равной практически нулю.

Рассмотрим случай, когда в исходном металле растворен только один газ A . При $D_B \gg D_A$ атомы газа B в процессе отжига диффундируют из окружающей среды через

внешнюю поверхность вглубь тела. На границе $x=\delta$ атомы A и B соединяются, образуя молекулы газа AB , который и заполняет поры. Таким образом, на участке $\delta \leq x \leq \infty$ поры заполнены только газом A , а на участке $0 \leq x \leq \delta$ – практически только газом AB .

Граница $x = \delta$ передвигается от поверхности вглубь тела со скоростью, определяемой уравнением (74). С момента выхода поры на глубину $x = \delta$ давление газа в поре становится равным p_{AB} , а изменение ее размеров описывается уравнениями (1) и (15) при замене в них p на $p_{AB} = \text{const}$.

Экспериментально рассмотренный случай наблюдали в работе [19], в которой предварительно насыщенные кислородом компактные пластины серебра отжигали в водороде. После отжига в пластинах появлялись сферические поры, заполненные парами воды, скорость распространения зоны, в которой возникали поры, подчинялась уравнению (74).

При соизмеримых значениях D_A и D_B общее давление газа в поре не остается постоянным. Оно сначала увеличивается по мере нарастания в окрестностях поры концентрации атомов B , достигает $p \sim p_{AB} \sim k_p p_A p_B$, а затем уменьшается вследствие диффузии атомов A к внешней поверхности тела до полного выравнивания общего давления газа в поре и у поверхности тела.

10. Поведение пор в полубесконечном теле и теле конечных размеров.

В предыдущих разделах рассматривалось поведение поры в бесконечном твердом теле. Строгий математический анализ поведения поры в теле конечных размеров существенно усложнен необходимостью учета расстояния поры от внешней поверхности и рядом других факторов. Это вносит дополнительные трудности в математический анализ и делает его настолько громоздким, что исключает возможность его практического использования.

Выход из этого положения может быть найден в создании такой упрощенной модели процесса, которая с одной стороны допускала бы относительно простой математический анализ, а с другой стороны вводила бы лишь незначительные ограничения на пределы его применения. Одна из таких моделей основана на следующих предположениях: растворенный в теле газ удаляется из него путем диффузии к внешней поверхности (при этом наличием пор в теле можно пренебречь); распределение газа по сечению задается решением второго уравнения Фика, не учитывающим возмущения, вызванных наличием пор; в каждый данный момент времени давление газа в поре равно равновесному давлению газа на твердом растворе такой концентрации, которая задается решением диффузионного уравнения для точки,

отстоящей от внешней поверхности на таком же расстоянии как и центр рассматриваемой поры.

Физический смысл таких предположений сводится к тому, что равновесное давление газа в непрерывной изменяющий свой размер поре устанавливается гораздо быстрее, чем происходит заметное изменение концентрации газа в металле вблизи поры. Это предположение справедливо при выполнении условия $z \gg r$ (z – расстояние от центра поры радиуса r до внешней поверхности тела).

Рассмотрим полубесконечное тело в области $0 < x < z$.

При начальном условии $c(x, 0) = c_0$ и граничном условии $c(0, \tau) = c_1$ второе уравнение Фика имеет решение

$$C = C_0 \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}} \right) + C_1 \quad (109)$$

При соблюдении закона Сиверкса, из уравнений (1) и (109) для поры на расстоянии $x = X$ от поверхности имеем (в случае вязкого течения)

$$\frac{dr}{d\tau} = - \frac{r}{2\eta} \left[\frac{2\sigma}{r} + F_0 - \frac{1}{K^2} \left(C_0 \operatorname{erf} \frac{X}{2\sqrt{D\tau}} + C_1 \right)^2 \right] \quad (110)$$

В безразмерных координатах

$$t = \frac{F_0}{2\eta} \tau; \quad x = \frac{F_0}{2\sigma} r \quad (111)$$

имеем

$$\frac{dx}{dt} = -1 - x + Ax \left(C_0 \operatorname{erf} \frac{B}{\sqrt{t}} + C_1 \right)^2 \quad (112)$$

$$\frac{dr}{d\tau} = - \frac{r}{2\eta} \left\{ \frac{2\sigma}{r} + F_0 - \left[\frac{4}{\pi} C_0 \exp \left(- \frac{\pi^2}{z^2} D\tau \right) \operatorname{Sin} \frac{\pi}{z} X + C_1 \right]^2 \frac{1}{K^2} \right\}. \quad (120)$$

в безразмерных координатах $t = \frac{F_0}{2\eta} \tau; \quad x = \frac{F_0}{2\sigma} r$.

Уравнение (120) приобретает вид:

$$\frac{dx}{dt} = -1 - x + \frac{1}{A} [B \exp(-Nt) + C_1]^2, \quad (121)$$

$$\text{где } A = \frac{1}{K^2 F_0};$$

$$B = \frac{4}{\pi} C_0 \operatorname{Sin} \frac{\pi}{z} X; \quad N = \frac{\pi^2}{z^2} D. \quad (122)$$

В случае спекания в вакууме ($c_1=0; F_0=0$)

$$\frac{dr}{d\tau} =$$

$$- \frac{r}{2\eta} \left\{ \frac{2\sigma}{r} - \left[\frac{4C_0}{\pi K} \exp \left(- \frac{\pi^2}{z^2} D\tau \right) \operatorname{Sin} \frac{\pi}{z} X \right]^2 \right\} \quad (123)$$

$$A = \frac{1}{K^2 F_0}; \quad B = \frac{X\sqrt{F_0}}{\sqrt{8\eta D}}. \quad (113)$$

В случае спекания в вакууме $c_1=0; F_0=0$, тогда

$$\frac{dr}{d\tau} = - \frac{r}{2\eta} \left[\frac{2\sigma}{r} - \frac{1}{K^2} \left(C_0 \operatorname{erf} \frac{X}{2\sqrt{D\tau}} \right)^2 \right]. \quad (114)$$

В безразмерных координатах

$$t = \frac{C_0^2}{2\eta K^2} \tau; \quad x = \frac{C_0^2}{2\sigma K^2} \tau \quad (115)$$

$$\frac{dx}{dt} = \left(\operatorname{erf} \frac{A}{\sqrt{t}} \right)^2 x - 1, \quad (116)$$

$$\text{где } A = \frac{XC_0}{2K\sqrt{2D\eta}}. \quad (117)$$

Если рассматривать тело с характерным размером z , то при выполнении начального условия $C(x, 0) = C_0$ и граничных условий

$$C(0, \tau) = C(z, \tau) = C_1; \quad \tau > 0; \quad C_0 > 1 \quad (118)$$

второе уравнение Фика имеет решение

$$C(x, \tau) =$$

$$\frac{4}{\pi} C_0 \exp \left(- \frac{\pi^2}{z^2} D\tau \right) \operatorname{Sin} \frac{\pi}{z} x + C_1. \quad (119)$$

Считая, что растворимость газа в металлах подчиняется закону Сиверкса, из уравнений (1) и (119) для поры на расстоянии $x = X$ от поверхности (в случае вязкого течения) имеем

В безразмерных координатах

$$t = \frac{8 \left(C_0 \operatorname{Sin} \frac{\pi}{z} X \right)^2}{\pi^2 K^2 \eta} \tau; \quad (124)$$

$$x = \frac{8 \left(C_0 \operatorname{Sin} \frac{\pi}{z} X \right)^2}{\pi^2 K^2 \sigma} r$$

имеем

$$\frac{dx}{dt} = e^{-At} \cdot x - 1, \quad (125)$$

$$\text{где } A = \frac{\pi^3 D K^2 \eta}{4 z^2 C_0^2 \operatorname{Sin}^2 \frac{\pi}{z} X}.$$

С учетом начального условия $x=x_0$ при $t=0$, уравнение (125) имеет решение

$$x = x_0 \exp\left[-\frac{1}{A} \exp(-At)\right] - \exp\left[-\frac{1}{n} \exp(-At)\right] \times \int_0^t \exp\left(\frac{1}{A} \exp(-At)\right) dt. \quad (126)$$

В случае действия механизма объемной диффузии вакансий уравнения, аналогичные (112) и (120), могут быть получены путем подстановки уравнения (119) в первое из уравнений системы (15) (с учетом $p=c^2/k^2$).

В качестве примера расчета по уравнению (120) рассмотрим поведение сферической поры в медной матрице с $z=15$ при температуре 900°C . Допустим, что в начальный момент давление газа (азота) в поре составляет $4 \cdot 10^5$ Па. Примем следующие значения констант: $c_0=0.01$ з/см³; $\kappa=10^{-5}$ з/дн^{1/2} см²; $\eta=5 \cdot 10^{-9}$ нз; $D=5 \cdot 10^{-5}$ см²/с; $F_0=10^3$ н/см²; $\sigma=1.0$ н/см²; $c_I=0.005$ з/см³.

На рис. 7 показаны решения уравнения (120) для пор различного радиуса, расположенных в центре тела ($\sin \frac{\pi}{z} X = 1$); на расстоянии $\frac{1}{3}$ от поверхности ($\sin \frac{\pi}{z} X = 0.866$) и $\frac{1}{6}$ от его поверхности ($\sin \frac{\pi}{z} X = 0.500$) от его поверхности.

Из рис. 7 следует, что поведение пор существенно зависит от их расположения в теле. Поры одного и того же начального размера у поверхности могут сжиматься, а в центре – расширяться. Этим можно объяснить широко известный на практике факт неравномерного набухания медных прессовок при спекании.

11. Поведение ансамбля пор, заполненных газом.

В предыдущих разделах было рассмотрено влияние газа на поведение изолированной сферической поры. Результаты, полученные в этих разделах, могут быть перенесены на пористые тела только в том случае, если они содержат мало пор, расположенных друг относительно друга на расстояниях гораздо больших их размера.

Практический интерес представляет описание поведения с относительно высокой пористостью, когда необходимо учитывать расстояние между порами.

Реальное пористое тело, как правило, характеризуется статистическим распределением пор по размерам и по объему тела. Описание поведения такого тела встречает значительные математические трудности [3]. Задача упрощается, если тело представить однородной средой с равномерно распределенными сферическими порами одного размера.

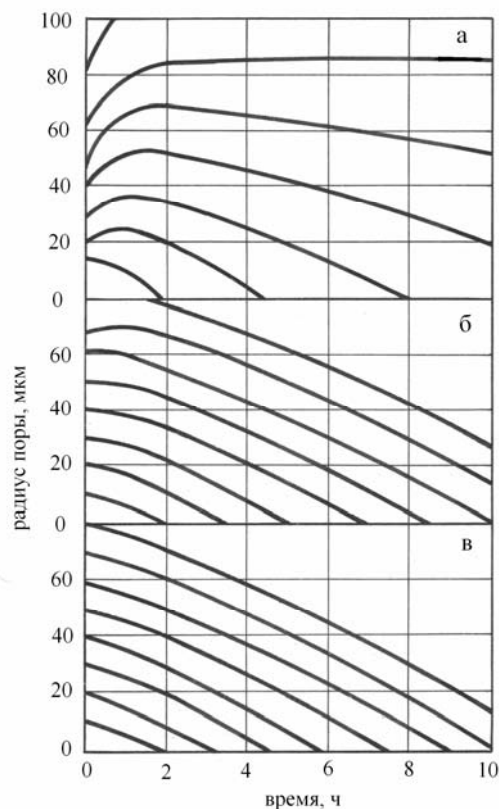


Рис. 7. Кинетика изменения размера поры, рассчитанная по уравнению (120): а – в центре образца; б – на расстоянии 1/3 от поверхности до центра образца; в – на расстоянии 1/6 от поверхности до центра образца.

Удобную модель для расчета поведения такого тела предложили Маккензи и Шатлворс [21]. Согласно этой модели пористую среду с общей плотностью ρ_0 и размером пор r_1 можно рассматривать как тело, в центре которого расположена пора радиусом r_0 . При $r_0 < r < \infty$ пористость тела равна ρ . Значение r_0 определяется из условия $\rho_0 = 1 - r_1^3 / r_0^3$, а плотность всего тела остается равной ρ_0 .

Модель Маккензи–Шатлворса успешно применена к телам, поры которых не содержат газа [3, 21, 22]. Представляет интерес рассмотреть более общий случай, когда поры заполнены газом.

За основу расчета принято положение, согласно которому в процессе изменения пористости в каждый данный момент времени должны совпадать суммы скоростей выделения энергии вследствие сокращения поверхности пор (w_s) и энергии деформации под действием внешней силы (w_c), с одной стороны, и скоростей рассеяния энергии вследствие вязкого течения тела (w_o) и сжатия газа в поре (w_r), с другой стороны:

$$\frac{dW_s}{d\tau} + \frac{dW_F}{d\tau} = \frac{dW_o}{d\tau} + \frac{dW_r}{d\tau}. \quad (127)$$

Значения первых трех слагаемых уравнения (127) известны [3]

$$\begin{aligned}\frac{dW_s}{d\tau} &= -8\pi\sigma r \frac{dr}{d\tau}; \\ \frac{dW_F}{d\tau} &= -\frac{4\pi Fr^2}{1-\rho} \frac{dr}{d\tau}; \\ \frac{dW_0}{d\tau} &= 16\pi\eta r \rho \left(\frac{dr}{d\tau}\right)^2.\end{aligned}\quad (128)$$

Последнее слагаемое можно выразить следующим образом

$$\frac{dW_\Gamma}{d\tau} = -p \frac{dV}{d\tau} = -4\pi r^2 p \frac{dr}{d\tau}. \quad (129)$$

С учетом (127), (128) и (129) имеем

$$\begin{aligned}-2\sigma \frac{dr}{d\tau} - \frac{Fr}{1-\rho} \frac{dr}{d\tau} = \\ 4\eta\rho \left(\frac{dr}{d\tau}\right)^2 - rp \frac{dr}{d\tau}.\end{aligned}\quad (130)$$

При $p=0$, $F=0$ получаем известное выражение [3].

$$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{\sigma}{2\eta\rho} \quad (131)$$

Для перевода уравнения (130) от значений r к ρ необходимо учесть очевидное соотношение

$$r = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3} \left(\frac{1-\rho}{\rho}\right)^{1/3}. \quad (132)$$

Тогда

$$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{1}{3} \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3} \frac{1}{(1-\rho)^{2/3} \rho^{4/3}} \frac{d\rho}{d\tau}, \quad (133)$$

где n – число пор в единице объема.

После подстановки уравнений (132) и (133) в (130), получаем

$$\begin{aligned}2\sigma \left(\frac{4\pi n}{3}\right)^{1/3} (1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3} + F = \\ = \frac{4}{3} \eta \frac{d\rho}{d\tau} + P(1-\rho).\end{aligned}\quad (134)$$

В уравнении (134) плотность ρ и давление газа в поре являются функциями времени. Для определения этих функций необходимо второе уравнение, связывающее ρ , p и τ . Это уравнение записываем из условия равенства потока газа через поверхность поры и скорости уменьшения его количества в поре.

Если как ранее допустить, что режим диффузии газа через поверхность поры квазистационарен, то

$$\begin{aligned}\frac{dQ}{d\tau} = -DS \frac{dC}{dx} \approx \\ -DS \frac{dC}{dx} \approx -4\pi Dr^2 \frac{K\sqrt{P} - C(\tau)}{r_0 - r},\end{aligned}\quad (135)$$

где $c(\tau)$ – функция изменения во времени концентрации растворенного в твердом теле газа; эта функция зависит от начального

содержания газа в теле c_0 и условий удаления газа из твердого тела в окружающую среду.

Приравнявая правые части уравнений (4) и (135) и проведя преобразования с учетом (132) и (133), получаем

$$\frac{dP}{d\tau} = \frac{P}{1-\rho} \frac{d\rho}{d\tau} - \frac{\sqrt{3}(4\pi n)^{2/3} [K\sqrt{P} - C(\tau)] RT \rho^{2/3}}{(1-\rho)^{2/3} [(1-\rho)^{1/3} - 1] M} \quad (136)$$

Уравнения (134) и (136) представляют систему дифференциальных уравнений, в наиболее общем случае описывающую зависимость пористости и давления газа в порах от времени. Главным неудобством использования этой системы является необходимость предварительного определения функции $c(\tau)$.

Этого неудобства можно избежать при относительно больших значениях ρ , когда $r_0 \gg r_1$. В этом случае уравнение (135) может быть заменено уравнением (2) и уравнение (136) приобретает вид

$$\begin{aligned}\frac{dP}{d\tau} = \frac{\rho}{(1-\rho)\rho} \frac{d\rho}{d\tau} - \\ - \frac{\sqrt{3}RTD(4\pi n)^{2/3} \rho^{2/3} (K\sqrt{P} - C_0)}{(1-\rho)^{2/3} M},\end{aligned}\quad (137)$$

где c_0 – исходная концентрация газа в твердом теле.

Совместное использование уравнений (134) и (137) предполагает относительно медленную диффузию газа в твердом теле по сравнению с диффузией вакансий.

Система уравнений (134) и (136) значительно упрощается и приводится к одному уравнению в некоторых предельных случаях.

– При $F=0$, $p=0$ получаем известную [3] зависимость пористости от времени.

– При $F=const$, $p=0$ имеем

$$\frac{d\rho}{d\tau} = A(1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3} + B, \quad (138)$$

$$\text{где } A = \frac{3\sigma}{2\eta} \left(\frac{4\pi n}{3}\right)^{1/3}; B = \frac{3F}{4\eta}.$$

– При $F=0$, $p=const$

$$\frac{d\rho}{d\tau} = A(1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3} - C(1-\rho), \quad (139)$$

$$\text{где } C = \frac{3P}{4\eta}.$$

Условие реализуется, когда давление в поре представляет равновесное давление паров твердого тела; либо, когда очень быстро устанавливается равновесие между газом в поре и газом, растворенным в твердом теле.

– При $F=const$, $p=const$

$$\frac{d\rho}{d\tau} = A(1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3} - C(1-\rho) + B. \quad (140)$$

– При $F=0$, $N=const$ (N – количество молей газа в поре)

Давление газа в поре зависит только от

радиуса $p = 3NRT/4\pi r^3$. Этот случай реализуется, когда поры заполнены практически не растворяющимся и не диффундирующим через твердое тело газом (например, инертным газом). Учитывая, что

$$P = \frac{3NRT}{4\pi r^3} = \frac{NnRT\rho}{1-\rho}; \frac{dP}{d\tau} = 0;$$

$$-rp \frac{dr}{d\tau} = \frac{NnRT}{(1-\rho)^{1/3} \rho^{2/3}} \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{2/3} \frac{d\rho}{d\tau}. \quad (141)$$

Уравнение (139) преобразуется к виду

$$\frac{d\rho}{d\tau} = A(1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3} - D\rho, \quad (142)$$

где $D = \frac{3NnRT}{4\eta}$.

– При $F=const, N=const$

$$\frac{d\rho}{d\tau} = A(1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3} - D\rho + B. \quad (143)$$

Решение уравнений (138), (139), (140), (142), и (143) могут быть получены с помощью подстановки $x = \left(\frac{1}{\rho} - 1^{1/3} \right)$. Однако эти решения

настолько громоздки, что неудобны не только для анализа, но и для получения численных значений. Поэтому всю информацию о поведении пористого тела в перечисленных выше случаях проще получать, решая дифференциальные уравнения численными методами

– При $F \gg 2\sigma \left(\frac{4\pi n}{3} \right)^{1/3} (1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3}$, то

есть когда силами поверхностного натяжения можно пренебречь по сравнению с внешним давлением; $F=const, p=0$, имеем

$$\frac{d\rho}{d\tau} = B; \rho = \rho_0 - B\tau. \quad (144)$$

– При $F \gg 2\sigma \left(\frac{4\pi n}{3} \right)^{1/3} (1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3}$;

$F=const, p=const$

$$\frac{d\rho}{d\tau} = B - C(1-\rho), \quad (145)$$

где $\tau = \frac{1}{C} \ln \left| \frac{B - C(1-\rho)}{B - C(1-\rho_0)} \right|$.

– При $F \gg 2\sigma \left(\frac{4\pi n}{3} \right)^{1/3} (1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3}$; $F =$

$const, N=const$,

$$\frac{d\rho}{d\tau} = B - D\rho; \tau = \frac{1}{D} \ln \left| \frac{B - D\rho_0}{B - D\rho} \right|. \quad (146)$$

– При $F \gg 2\sigma \left(\frac{4\pi n}{3} \right)^{1/3} (1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3}$; $F=0$,

$p=const$

$$\frac{d\rho}{d\tau} = -C(1-\rho)$$

$$\rho = 1 - \exp(C\tau)(1-\rho_0); \quad (147)$$

$$0 < \tau < \ln \left(\frac{1}{1-\rho} \right).$$

Основные уравнения кинетики поведения заполненных газом пор приведены в итоговой таблице. В этой таблице представлены результаты, полученные в большинстве из одиннадцати рассмотренных выше разделов. В графе 2 таблицы указан механизм массопереноса (В – вязкое течение, Д – объемная диффузия вакансий) и кратко сформулированы его условия, для каждого конкретного случая эти условия подробно изложены в разделах, обозначенных в графе 1. Особо следует отметить, что во всех случаях кинетические уравнения приведены как в реальных значениях времени, давления и размера поры, так и в безразмерных координатах. Последнее обстоятельство не только упрощает анализ, но и позволяет свести многочисленные физические константы всего к одному или двум обобщенным параметрам. Практически во всех случаях решения дифференциальных уравнений устойчивы в широких пределах значений этих параметров. В безразмерных координатах обобщенные параметры фактически являются критериями подобия поведения пор. Результаты, полученные с использованием этих критериев, могут быть распространены не только на любые кристаллические и аморфные твердые тела, но и на вязкие и даже жидкие системы. Последняя возможность была продемонстрирована при использовании полученных результатов для объяснения экспериментов с газовыми пузырями в воде, выполненных на космической орбите в условиях невесомости [23, 24].

В заключение хотелось бы отметить, что в обзоре представлен общий подход к решению проблемы поведения замкнутых пор и анализ лишь некоторых частных случаев.

Среди случаев, представляющих практический интерес и ждущих подробного анализа, можно назвать следующие.

– Образование и поведение пор в твердых телах при восстановлении имеющихся в них оксидов атомами восстановителей, доставляемых к частицам оксидов путем внешней или внутренней диффузии.

– Распухание твердых тел в результате облучения нейтронами n , α -поглопителем или других воздействий, вызывающих увеличение концентрации вакансий или атомов газа.

– Поведение замкнутых пор в присутствии порофора и, в частности, образование и формирование структуры пеноматериалов.

– Поведение заполненных газом пор при перемен-

УРАВНЕНИЯ КИНЕТИКИ ПОВЕДЕНИЯ ЗАПОЛНЕННЫХ ГАЗОМ ПОР

№ раз-дела	Механизм и условия переноса массы	Дифференциальные уравнения	Безразмерные координаты и параметры	Дифференциальные уравнения в безразмерных координатах	Аналитическое решение
1	2	3	4	5	6
1	В; $F(\tau, p, r) = 0$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{r}{2\eta} \left(\frac{2\delta}{r} + F_0 - p \right);$ $\frac{dp}{d\tau} = -\frac{3RTD}{Mr^2} (K\sqrt{p} - C_0) - \frac{3p}{r} \frac{dr}{d\tau};$	$x = \frac{M^{\frac{1}{2}} C_0^{\frac{3}{2}}}{K^2 (6\eta RTD)^{\frac{1}{2}}} r;$ $y = -\frac{K^2}{C_0^2} p; \quad t = \frac{C_0^2}{2K^2 \eta} \tau;$ $A = \frac{2\sigma \sqrt{M}}{(6\eta RTD C_0)^{\frac{1}{2}}};$ $B = \frac{F_0 K^2}{C_0^2};$	$\frac{dx}{dt} = x(y - B) - A;$ $\frac{dy}{dt} = \frac{3A}{x} - 3y(y - B) + \frac{1 - \sqrt{y}}{x^2};$	—
2	Д; $F(\tau, p, r) = 0$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{D_e V_0 C_0'}{rRT} \left(\frac{2\sigma}{r} + F_0 - p \right);$ $\frac{dp}{d\tau} = -\frac{3RTD}{r^3 M} (K\sqrt{p} - C_0) - \frac{3p}{r} \frac{dr}{d\tau};$	$x = \frac{F_0}{2\sigma} r; \quad y = \frac{K^2}{C_0^2} p;$ $t = \frac{D_e V_0 C_0'^3}{4\sigma^2 RT} \tau; \quad A = \frac{C_0^3}{K^3 F_0};$ $B = \frac{3R^2 T^3 DK^3}{m C_0 D_{es} V_0 F_0};$	$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{x} \left(\frac{1}{x} + 1 - Ay \right)$ $\frac{dy}{dt} = -\frac{B}{x^2} (\sqrt{y} - 1) - \frac{3y}{x} \frac{dx}{dt}$	—
3	В; $p = const$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{r}{2\eta} \left(\frac{2\sigma}{r} + F_0 - p \right)$	$x = \frac{p - F_0}{\sigma} \tau; \quad t = \frac{p - F_0}{2\eta} \tau;$	$\frac{dx}{dt} = x - 1;$	$x = (x_0 - 1)e^t + 1$
	Д; $p = const$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{D_e V_0 C_0'}{rRT} \left(\frac{2\sigma}{r} + F_0 - p \right)$	$x = \frac{p - F_0}{\sigma} \tau;$ $t = \frac{D_e V_0 C_0' (p - F_0)}{RT\sigma^2} \tau;$	$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{x} - \frac{2}{x^2};$	$t = \frac{(x - x_0)^2}{2} + 2(x - x_0) - 6 + 4\ln \left \frac{x - 2}{x_0 - 2} \right $

1	2	3	4	5	6
4	B: $P = \frac{3nRT}{4\pi r^3}$ $F_0 = \text{const}$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{r}{2\eta} \left(\frac{2\sigma}{r} + F_0 - \frac{3nRT}{4\pi r^2} \right)$	$x = \frac{F_0}{2\sigma} r; \quad t = \frac{F_0}{2\pi} \tau;$ $C = \frac{3nRTF_0}{32\pi\sigma^3}$	$\frac{dx}{dt} = -x \left(\frac{1}{x} + 1 - \frac{C}{x^3} \right)$	$t = A \ln \left \frac{x_0 - \alpha}{x - \alpha} \right + \frac{D}{2} \ln \left \frac{x_0^2 + p x_0 - q}{x^2 + p x - q} \right +$ $\frac{D(P-2E)}{\sqrt{4q-p^2}} \left(\arctg \frac{2x+p}{\sqrt{4q-p^2}} - \arctg \frac{2x_0+p}{\sqrt{4q-p^2}} \right)$
	$F_0 = 0$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{1}{2\eta} \left(\frac{2\sigma}{r} - \frac{3nRT}{4\pi r^2} \right)$	$x = \left(\frac{\sigma}{RT\eta} \right)^{\frac{1}{3}} r;$ $t = \frac{\sigma}{\eta} \left(\frac{\sigma}{RT\eta} \right)^{\frac{1}{3}} \tau; C = \frac{3}{8\pi}$	$\frac{dx}{dt} = \frac{C}{x^3} - 1$	$t = x_0 - x + \frac{\sqrt{C}}{2} \ln \left \frac{\sqrt{C} + x}{\sqrt{C} - x} \right \left \frac{\sqrt{C} - x_0}{\sqrt{C} + x_0} \right $
	B: $\frac{2\sigma}{r} < F_0 - \frac{3nRT}{4\pi r^3}$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{r}{2\eta} \left(F_0 - \frac{3nRT}{4\pi r^2} \right)$	$x = \left(\frac{4\pi F_0}{3nRT} \right)^{\frac{1}{3}} r; t = \frac{F_0}{2\eta} \tau;$	$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{x^2} - x$	$t = -\frac{1}{3} \ln \left \frac{1-x^3}{1-x_0^3} \right $
	B: $\frac{2\sigma}{r} = 0; F_0 = 0$	$\frac{dr}{d\tau} = \frac{3nRT}{8\pi r^2 \eta}$	$x = \frac{r}{r_0}; \quad t = \frac{3nRT}{\eta r_0^3} \tau;$	$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{x^2}$	$x = (3t + 1)^{\frac{1}{3}}$
	П: $P = \frac{3nRT}{4\pi r^3}$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{D_e V_0 C_0}{rRT} \left(\frac{2\sigma}{r} + F_0 - \frac{3nRT}{4\pi r^2} \right)$	$x = \frac{F_0}{2\sigma} r; C = \frac{3nRTF_0^3}{32\pi\sigma^3}$ $t = \frac{D_e V_0 C_0 F_0}{4\sigma^2 RT} \tau;$	$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{x} + 1 - \frac{C}{x^3}$	$t = \frac{x_0^2 - x^2}{2} + (x - x_0) + A \ln \left \frac{x_0 + \alpha}{x - \alpha} \right +$ $\frac{D_1}{2} \ln \left \frac{x_0^2 + p x_0 + q}{x^2 + p x + q} \right +$ $\frac{D_1(P-2E)}{\sqrt{4q-p^2}} \left(\arctg \frac{2x+p}{\sqrt{4q-p^2}} - \arctg \frac{2x_0+p}{\sqrt{4q-p^2}} \right)$

1	2	3	4	5	6
4	Π_i $F_0 = 0$ $P = \frac{3nRT}{4\pi^3}$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{D_e V_0 C_0'}{RT r} \left(\frac{2\sigma}{r} - \frac{3nRT}{4\pi^3} \right)$	$x = \left(\frac{\sigma}{nRT} \right)^{1/2} r; C = \frac{3}{8\pi}$ $t = \frac{2D_e V_0 C_0' \sigma^{1/2}}{n^{1/2} (RT)^{1/2}} \tau;$	$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{x^2} + \frac{C}{x^4}$	$t = \frac{x_0^3 - x^3}{3} + \sqrt{C} (x_0 - x) + \frac{C^{3/2}}{2} \ln \left \frac{(\sqrt{C} + x)(\sqrt{C} - x_0)}{(\sqrt{C} - x)(\sqrt{C} + x_0)} \right $
	Π_i $\frac{2\sigma}{r} \ll \frac{3nRT}{4\pi^3}$ $\ll F_0 - \frac{3nRT}{4\pi^3}$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{D_e V_0 C_0'}{RT r} \left(F_0 - \frac{3nRT}{4\pi^3} \right)$	$x = \left(\frac{F_0}{nRT} \right)^{1/2} r; C = \frac{3}{4\pi}$ $t = \frac{D_e V_0 C_0' F_0}{RT} \left(\frac{F_0}{nRT} \right)^{1/2} \tau;$	$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{x} + \frac{C}{x^4}$	$t = \frac{x_0^3 - x^3}{3} + \frac{\sqrt{C}}{6} \ln \left \frac{(C^{1/2} + C^{1/2} x + x^3)(C^{1/2} - x_0)}{(C^{1/2} + C^{1/2} x_0 + x_0^3)(C^{1/2} - x)} \right - \frac{1}{\sqrt{C}} \left(\arctg \frac{2x + C^{1/2}}{\sqrt{C}} - \arctg \frac{2x_0 + C^{1/2}}{\sqrt{C}} \right)$
	Π_i $\frac{2\sigma}{r} = 0; F_0 = 0$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{3RTD \left(K \sqrt{\frac{2\sigma}{r} + F_0} - C_0 \right)}{4\pi r^4}$	$x = \frac{r}{r_0}; t = \frac{3nV_0 C_0' D e}{4\pi r_0} \tau$	$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{x^4}$	$x = (1 + 5t)^{1/5}$
5	Π_i $J_{\text{max}} > J_r$ $\left(\frac{2\sigma}{r} + F_0 = P \right)$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{3RTD \left(K \sqrt{\frac{2\sigma}{r} + F_0} - C_0 \right)}{M(4\sigma + 3F_0 r)}$	$x = \frac{F_0}{\sigma}; t = \frac{RTDC_0' F_0}{M\sigma^2} \tau;$ $A = \frac{K\sqrt{F_0}}{C_0}$	$\frac{dx}{dt} = -\frac{3 \left(A \sqrt{\frac{2}{x} + 1} - 1 \right)}{4 + 3x}$	—
	Π_i $J_{\text{max}} > J_r$ $\frac{2\sigma}{r} \ll F$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{RTD(K\sqrt{F_0} - C_0)}{MF_0 r}$	$x = \frac{r}{r_0}$ $t = \frac{RTD(K\sqrt{F_0} - C_0)}{F_0 M} \tau$	$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{x}$	$x = (1 - 2t)^{1/2}$
6	Π_i $J_{\text{max}} \gg J_r$ $F_0 = 0$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{3RTD \left(K \sqrt{\frac{2\sigma}{r}} - C_0 \right)}{4M\sigma}$	$x = \frac{C_0^2}{2\sigma K^2} r;$ $t = \frac{3DRTC_0^3}{8\sigma^2 MK^2} \tau;$	$\frac{dx}{dt} = \frac{\sqrt{x} - 1}{\sqrt{x}}$	$t = (x_0 - x) + 2(\sqrt{x} - \sqrt{x_0}) + \ln \left \frac{\sqrt{x} - 1}{\sqrt{x_0} - 1} \right $

1	2	3	4	5	6
6	В; $P > P_{расх}$ $\delta = K_1 \sqrt{\tau}$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{\gamma}{2\eta(\tau, r)} \left(\frac{2\sigma}{r} + F_0 - p \right);$ $\frac{dp}{d\tau} = -\frac{3K_1 wRT}{2Mr\tau^{\frac{1}{2}}} - \frac{3P}{r} \frac{dr}{d\tau}$	$x = \frac{F_0}{2\sigma} r; \quad y = \frac{p}{F_0}$ $t = \left(\frac{3K_1 wRT}{4M\sigma} \right)^2 \tau;$ $A = 8F_0 \left(\frac{M\sigma}{3K_1 wRT} \right)^2$	$\frac{dx}{dt} = -\frac{Ax}{\eta(t)} \left(\frac{1}{x} + 1 - y \right)$ $\frac{dy}{dt} = -\frac{1}{xt^{\frac{1}{2}}} - \frac{3y}{x} \frac{dx}{dt}$	—
	А; $P > P_{расх}$ $\delta = K_1 \sqrt{\tau}$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{D_{3\Phi\Phi} V_0 C_{03\Phi\Phi}'}{rRT} \left(\frac{2\sigma}{r} + F_0 - p \right)$ $\frac{dp}{d\tau} = -\frac{3K_1 wRT}{2Mr\tau^{\frac{1}{2}}} - \frac{3P}{r} \frac{dr}{d\tau}$	$x = \frac{F_0}{2\sigma} r; \quad y = \frac{p}{F_0}$ $t = \left(\frac{3K_1 wRT}{4M\sigma} \right)^2 \tau$ $A = \frac{4D_{3\Phi\Phi} V_0 C_{03\Phi\Phi}'}{9(RT)^{\frac{3}{2}} K_1^2 w^2}$	$\frac{dx}{dt} = -\frac{A}{x} \left(\frac{1}{x} + 1 - y \right)$ $\frac{dy}{dt} = -\frac{1}{xt^{\frac{1}{2}}} - \frac{3y}{x} \frac{dx}{dt}$	—
	В; $\delta = \left(\frac{2C_0^0 D\tau}{\nu C_{Me}^0} \right)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{\gamma}{2\eta(\tau)} \left(\frac{2\sigma}{r} + F_0 - p \right)$ $\frac{dp}{d\tau} = -\frac{3RT(2\nu C_{Me}^0 DK)^{\frac{1}{2}} p^{\frac{1}{2}}}{2Mr\tau^{\frac{1}{2}}} - \frac{3P}{r} \frac{dr}{d\tau}$	$x = \frac{F_0}{2\sigma} r; \quad y = \frac{p}{F_0}$ $t = \frac{(3RT)^2 (9C_{Me}^0 DK)^{\frac{1}{2}} \tau}{8M^2 \sigma^2}$ $A = 8F_0 \left[\frac{M\sigma}{3RT(2\nu C_{Me}^0 DK)^{\frac{1}{2}} F_0^{\frac{1}{2}}} \right]^2$	$\frac{dx}{dt} = -\frac{Ax}{\eta(t)} \left(\frac{1}{x} + 1 - y \right)$ $\frac{dy}{dt} = -\frac{y^{\frac{1}{2}}}{xt^{\frac{1}{2}}} - \frac{3y}{x} \frac{dx}{dt}$	—
	А; $\delta = \left(\frac{2C_0^0 D\tau}{\nu C_{Me}^0} \right)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{DV_0 C_0'}{rRT} \left(\frac{2\sigma}{r} + F_0 - p \right)$ $\frac{dp}{d\tau} = -\frac{3RT(2\nu C_{Me}^0 DK)^{\frac{1}{2}} p^{\frac{1}{2}}}{2Mr\tau^{\frac{1}{2}}} - \frac{3P}{r} \frac{dr}{d\tau}$	$x = \frac{F_0}{2\sigma} r; \quad y = \frac{p}{F_0}$ $t = \frac{(3RT)^2 (9C_{Me}^0 DK)^{\frac{1}{2}} \tau}{(2M\sigma)^2}$	$\frac{dx}{dt} = -\frac{A}{x} \left(\frac{1}{x} + 1 - y \right)$ $\frac{dy}{dt} = -\frac{y^{\frac{1}{2}}}{xt^{\frac{1}{2}}} - \frac{3y}{x} \frac{dx}{dt}$	—

* – В – вязкое течение; Д – объемная диффузия вакансий

1	2	3	4	5	6
9	B; $P = \Sigma P_i$ $P = P_A + P_B +$ $+ K_P P_A P_B$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{r}{2\eta} \left(\frac{2\sigma}{r} + F_0 - P \right)$ $D_A [K_A \sqrt{P_A - C_{0,A}} + D_B (K_B \sqrt{P_B - C_{0,B}})] =$ $= -\frac{r^2}{3RT} [(M_A + M_{AB} K_P P_A)] \frac{dP_B}{d\tau} +$ $+ \frac{r}{RT} (M_B P_B + M_A P_A + M_{AB} K_P P_B) \frac{dr}{d\tau}$	—	—	—
10	B; $0 < \alpha < L;$ $C(0, \tau) = C_1;$ $C(x, 0) = C_0$	$\frac{dr}{d\tau} =$ $-\frac{r}{2\eta} \left[\frac{2\sigma}{r} + F_0 - \frac{1}{K^2} \left(C_0 \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D\tau}} + C_1 \right)^2 \right]$	$x = \frac{F_0}{2\delta} r \quad t = \frac{F_0}{2\eta} \tau$ $A = \frac{1}{K^2 F_0} \quad B = \frac{x \sqrt{F_0}}{\sqrt{8\eta D}}$	$\frac{dx}{dt} = -1 - x -$ $- Ax (C_0 \operatorname{erf} \left(\frac{B}{\sqrt{F_0}} \right) + C_1)^2$	—
	B; $0 < \alpha < L;$ $C_1 = 0;$ $F_0 = 0$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{r}{2\eta} \left[\frac{2\sigma}{r} - \frac{1}{K^2} \left(C_0 \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D\tau}} \right)^2 \right]$	$x = \frac{C_0^2}{2\sigma K^2} r \quad t = \frac{C_0^2}{2\eta K^2} \tau$ $A = \frac{C_0 x}{2K\sqrt{D\eta}}$	$\frac{dx}{dt} = \left(\operatorname{erf} \frac{A}{\sqrt{F_0}} \right)^2 x - 1$	—
	B; $0 < \alpha < L;$ $L \gg r;$ $C(0, \tau) = C_1;$ $C(x, 0) = C_0$	$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{r}{2\eta} x$ $\left\{ \frac{2\sigma}{r} + F_0 - \left[\frac{4}{\pi} C_0 \exp \left(-\frac{\pi^2}{L^2} D\tau \right) \operatorname{Snr} \frac{\pi}{L} x + C_1 \right]^2 \frac{1}{K^2} \right\}$	$x = \frac{F_0}{2\delta} r \quad t = \frac{F_0}{2\eta} \tau$ $A = \frac{1}{K^2 F_0} \quad B = \frac{4}{\pi} \operatorname{Snr} \frac{\pi}{z} x \quad N = \frac{\pi^2}{z^2} D$	$\frac{dx}{dt} = -1 - x +$ $+ \frac{1}{A} [B \exp(-Nt) + C_1]^2$	—
	B; $C_1 = 0;$ $F_0 = 0$	$\frac{dr}{d\tau} =$ $-\frac{r}{2\eta} \left[\frac{4C_0}{\pi K} \exp \left(-\frac{\pi^2}{L^2} D\tau \right) \operatorname{Snr} \frac{\pi}{L} x \right]^2 \left\{ \right.$	$x = \frac{8 \left(C_0 \operatorname{Snr} \frac{\pi}{L} x \right)^2}{\pi^2 K^2 \sigma} r \quad t = \frac{8 \left(C_0 \operatorname{Snr} \frac{\pi}{L} x \right)^2}{\pi^2 K^2 \eta} \tau$ $A = \frac{\pi^2 D R^2 \eta}{4L^2 C_0 \operatorname{Snr} \frac{\pi}{L} x}$	$x = x_0 \exp \left[-\frac{1}{A} \exp(-At) \right] -$ $- \exp \left[-\frac{1}{A} \exp(-At) \right] \times$ $\times \int_0^t \exp \left(\frac{1}{A} \exp(-At) \right) dt$	—

1	2	3	4	5	6
11	Ансамбль пор	$\frac{dP}{d\tau} = \frac{3}{4\pi} \left[\frac{4\pi n}{3} \right]^{\frac{1}{3}} (1-\rho)^{\frac{2}{3}} + P_0 - \rho(1-\rho)$ $\frac{dP}{d\tau} = \frac{P}{1-\rho} \frac{d\rho}{d\tau} - \frac{\sqrt{3D(4\pi n)^{\frac{2}{3}}}}{(1-\rho)^{\frac{2}{3}}} \left[K\sqrt{P-CI} + RT\rho^{\frac{2}{3}} \right]$	—	—	—
	$P = 0$	$\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{3\sigma \left(\frac{4\pi n}{3} \right)^{\frac{1}{3}}}{2\eta} (1-\rho)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} + \frac{3P}{4\eta}$	$t = \frac{3P}{4\eta} \tau \quad A = \frac{2\sigma \left(\frac{4\pi n}{3} \right)^{\frac{1}{3}}}{P_0} \quad B = \frac{P}{P_0}$	$\frac{d\rho}{dt} = A(1-\rho)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} + 1$	—
	$P_0 = 0, P = const$	$\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{3\sigma \left(\frac{4\pi n}{3} \right)^{\frac{1}{3}}}{2\eta} (1-\rho)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} - \frac{3P_0}{4\eta} + \frac{3P}{4\eta}$	$t = \frac{3P}{4\eta} \tau \quad A = \frac{2\sigma \left(\frac{4\pi n}{3} \right)^{\frac{1}{3}}}{P} \quad B = \frac{P}{P_0}$	$\frac{d\rho}{dt} = A(1-\rho)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} - \rho + 1$	—
	$P = const$	$\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{3\sigma \left(\frac{4\pi n}{3} \right)^{\frac{1}{3}}}{2\eta} (1-\rho)^{\frac{2}{3}} - \frac{3P}{4\eta} (1-\rho) + \frac{3P_0}{4\eta}$	$t = \frac{3P}{4\eta} \tau \quad A = \frac{2\sigma \left(\frac{4\pi n}{3} \right)^{\frac{1}{3}}}{P} \quad B = \frac{P}{P_0}$	$\frac{d\rho}{dt} = A(1-\rho)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} - B\rho +$	—
	$P_0 = 0, N = const$	$\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{3\sigma \left(\frac{4\pi n}{3} \right)^{\frac{1}{3}}}{2\eta} (1-\rho)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} - \frac{3NnRT}{4\eta} \rho$	$t = \frac{3NnRT}{4\eta} \tau \quad A = \frac{2\eta\sigma \left(\frac{4\pi n}{3} \right)^{\frac{1}{3}}}{NnRT} \quad B = \frac{P}{P_0}$	$\frac{d\rho}{dt} = A(1-\rho)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} - \rho$	—
	$N = const$ $P_0 = const$	$\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{3\sigma \left(\frac{4\pi n}{3} \right)^{\frac{1}{3}}}{2\eta} (1-\rho)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} - \frac{3NnRT}{4\eta} \rho + \frac{3P_0}{4\eta}$	$t = \frac{3NnRT}{4\eta} \tau \quad B = \frac{P_0}{NnRT} \quad A = \frac{2\eta\sigma \left(\frac{4\pi n}{3} \right)^{\frac{1}{3}}}{NnRT}$	$\frac{d\rho}{dt} = A(1-\rho)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} - \rho + B$	—
	$P_0 \cdot$ $2\sigma \left(\frac{4\pi n}{3} \right)^{\frac{1}{3}} \times$ $\times (1-\rho)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{1}{3}}$	$P = 0$ $\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{3P_0}{4\eta}$	$t = \frac{3P_0}{4\eta} \tau$	$\frac{d\rho}{dt} = 1$	$\rho = \rho_0 - t$
	$P = const$	$\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{3P_0}{4\eta} - \frac{3P}{4\eta} (1-\rho)$	$t = \frac{3P_0}{4\eta} \tau \quad A = \frac{P}{P_0}$	$\frac{d\rho}{dt} = 1 - A(1-\rho)$	$t = \frac{1}{A} \ln \left \frac{1+A(\rho-1)}{1+A(\rho_0-1)} \right $
	$P_0 = const$ $N = const$	$\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{3P_0}{4\eta} - \frac{3NnRT}{4\eta} \rho$	$t = \frac{3P_0}{4\eta} \tau \quad A = \frac{NnRT}{P_0}$	$\frac{d\rho}{dt} = 1 - A\rho$	$t = \frac{1}{A} \ln \frac{1-A\rho_0}{1-A\rho}$
	$P_0 \cdot$ $2\sigma \left(\frac{4\pi n}{3} \right)^{\frac{1}{3}} \times$ $\times (1-\rho)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{1}{3}}$	$P_0 = 0$ $\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{3P}{4\eta} (\rho-1)$	$t = \frac{3P_0}{4\eta} \tau$	$\frac{d\rho}{dt} = \rho - 1$	$\rho = 1 - (1-\rho_0)e^t$

ных значениях температуры и внешнего давления.

– Процессы коагуляции в ансамбле пор, заполненных газом.

– Движение заполненных газом пор как целого в градиентных силовых полях. В частном случае – всплытие пузырьков газа в жидкостях в гравитационном поле.

– Формулирование условий подобия и безразмерных критериев, позволяющих моделировать процесс высокотемпературного спекания твердых тел наблюдением за газовыми пузырями в прозрачных пластмассах, гелях, жидкостях при низких температурах.

– Определение условий образования и времени релаксации мест исчезновения в кристаллических телах пор, заполненных газом. В кристаллическом теле в месте захлопывания поры может возникать повышенная концентрация атомов газа или вакансий, которые в течение времени релаксации могут влиять на свойства твердого тела.

Следует заметить, что подробное, комплексное (экспериментальное и теоретическое) исследование каждого из перечисленных случаев может служить основой интересной и полезной диссертационной работы.

Выводы.

Разработана теория поведения заполненных газом пор в твердых телах. Установлены общие и отличительные черты в поведении поры при действии механизмов вязкого течения и объемной диффузии вакансий. Показано, что использование безразмерных координат в дифференциальных уравнениях кинетики поведения поры позволяет свести многочисленные физические константы всего к одному или двум параметрам. Приведен анализ поведения заполненных газом пор при различных начальных и граничных условиях. Установлена аналогия в поведении заполненных газом пор в кристаллических, аморфных, вязких и жидких телах.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Френкель, Я. И. О вязком течении твердых тел / Я. И. Френкель // ЖЭТФ. – 1946. – Т. 16, № 1. – С. 29–38.
2. Пинес, Б. Я. О спекании в твердой фазе / Б. Я. Пинес // ЖТФ. – 1946. – Т. 16. – С. 137–145.
3. Гегузин, Я. Е. Физика спекания / Я. Е. Гегузин. – М.: Наука, 1967. – 360 с.
4. Влияние газа на процесс спекания пористых тел. I. Влияние газа на процесс залечивания изолированной поры / С. С. Кипарисов, Л. З. Румшиский, Ю. В. Левинский // Порошковая металлургия. – 1974. – № 12. – С. 30–34.
5. Жуховицкий, А. А. Физическая химия / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1968. – 520 с.
6. Левинский, Ю. В. Влияние газа на процесс спекания пористых тел. IV. Роль газа в залечивании изолированной поры путем объемной диффузии вакансий / Ю. В. Левинский // Порошковая металлургия. – 1977. – № 2. – С. 17–19.
7. The Influence of the Gas on the Isolated Pore Closure / S. S. Kiparisov, L. Z. Rumshiskii, Y. V. Levinskii, O. A. Nikiforov // Sintering Theory and Practice. / Ed. by M. M. Ristic. – Herceg-Novi, 1973. – P. 63–73.
8. Улановский, Я. Б. Кинетика изменения размеров поры с учетом диффузии газа / Я. Б. Улановский, А. А. Жуховицкий // Изв. АН СССР. Металлы. – 1971. – № 3. – С. 243–248.
9. Левинский, Ю. В. Влияние газа на процесс спекания пористых тел. VIII. Поведение поры, заполненной постоянным количеством газа / Ю. В. Левинский, В. П. Пакулин // Порошковая металлургия. – 1979. – № 6. – С. 34–38.
10. Левинский, Ю. В. Влияние газа на процесс спекания пористых тел. VII. Поведение поры в случае медленной диффузии газа в твердом теле / Ю. В. Левинский // Порошковая металлургия. – 1979, № 3. – С. 21–24.
11. Окисление металлов / Под ред. Ж. Бенара; перевод с франц. – М.: Металлургия, 1968. – 499 с.
12. Кофстад, П. Высокотемпературное окисление металлов / П. Кофстад; перевод с англ. Г. С. Петелиной, С. И. Троянова. – М.: Мир, 1969. – 392 с.
13. Кипарисов, С. С. Внутреннее окисление и азотирование сплавов / С. С. Кипарисов, Ю. В. Левинский. – М.: Металлургия, 1979. – 200 с.
14. Левинский, Ю. В. Внутреннеокисленные и внутреннеазотированные наноматериалы / Ю. В. Левинский. – М.: Экомет, 2007. – 400 с.
15. Кипарисов, С. С. Влияние газа на процесс спекания твердых тел. III. Залечивание изолированной поры, сопровождающееся внутренним окислением / С. С. Кипарисов, Ю. В. Левинский // Порошковая металлургия. – 1976. – № 12. – С. 13–19.
16. Анализ поведения пор (n , α)-поглотителей в процессе отжига после нейтронного облучения / С. С. Кипарисов, Б. Г. Арабей, Ю. В. Левинский, Д. Л. Розенталь // Атомная энергия. – 1975. – Т. 79, № 2. – С. 132–134.
17. Левинский, Ю. В. Кинетика роста поверхностной пленки при отжиге смеси порошка металла с разлагающимся окислом / Ю. В. Левинский // Порошковая металлургия. – 1978. – № 2. – С. 22–25.
18. Левинский, Ю. В. Влияние газа на процесс спекания пористых тел. VI. Спекание тел, содержащих несколько растворенных газов // Порошковая металлургия. – 1979. – № 2. – С. 39–44.
19. Kluch, R. L. Structure and Properties of Annealed Silver Films / R. L. Kluch, W.W. Mulins // Acta Metallurg. – 1969. – Vol. 17. – P. 59–67.
20. Кипарисов, С. С. Влияние газа на процесс спекания пористых тел. II. Спекание тел конечных размеров / С. С. Кипарисов, Ю. В. Левинский, С. М. Буданов // Порошковая металлургия. – 1976. – № 11. – С. 22–25.
21. Mackensie, J. A phenomenological theory of sintering / J. Mackensie, R. Shattleworth // Proc. Phys. Soc. – 1949. – Vol. 62. – P. 838–848.
22. Скороход, В. В. Реологические основы теории спекания / В. В. Скороход. – Киев: Наук. Думка, 1972. – 320 с.
23. Предварительные результаты технологических экспериментов на станции «Салют-5» / В. С. Авдудевский [и др.] // 7-е Гагаринские чтения: тез. докл. научн.-практ. конф., 1977. – М., 1977. – С. 12–17.
24. Коалесценция газовых пузырей в жидкостях в условиях невесомости / С. С. Кипарисов, Ю. В. Левинский, Ю. Г. Бушуев, В. М. Жолобов, В. В. Савичев // Теор. основы хим. технологии. – 1980. – Т. 14, № 6. – С. 377–383.