

Я. Е. ГЕГУЗИН

МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ ДЕФЕКТЫ В МЕТАЛЛАХ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Москва 1962

АННОТАЦИЯ

В книге освещаются теоретические и экспериментальные исследования механизма и кинетики процессов, происходящих в металлах с макроскопическими дефектами структуры (царапины, выступы, объемные трещины, поры и др.) при высоких температурах. Рассматриваемые явления и процессы определяют важные характеристики металлов, в частности жаропрочность, длительную прочность и др.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников металлургических и машиностроительных заводов и институтов, а также может быть полезна студентам вузов, специализирующимся в области физики твердого тела.

Автор

ГЕГУЗИН Яков Евсеевич

Редактор *А. К. НАТАНСОН*

Редактор изд-ва *Е. Н. Берлин* Технический редактор *Л. В. Добужинская*
Переплет и суперобложка художника *Ю. М. Ващенко*

Сдано в производство 18/VI 1962 г.	Подписано в печать 21/IX 1962 г.
Бумага 60×90 ^{1/16} бум. л.=7,875 печ. л.=15,75. Изд. № 3369. Уч.-изд. л. 15,57	
T-10460	Тираж 5450 Заказ 488 Цена 98 коп.

Металлургиздат

Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер. д. 14
Типография Металлургиздата, Москва, Цветной б., 30.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	5
Введение	7
Глава I. Вакантные узлы в кристаллической решетке	11
1. Вакансии в кристаллической решетке	11
2. Пересыщение кристаллической решетки вакансиями	20
Глава II. Шероховатость поверхности кристаллических тел	29
3. Равновесная огранка монокристалла	29
4. Микрошероховатость граней кристалла	32
5. Шероховатость плоскости произвольного сечения кристалла	34
6. Межзеренные «канавки» и ямки термического травления	41
Глава III. Сглаживание макроскопических дефектов поверхности твердых тел	49
7. Теория процесса	49
8. Сглаживание дефектов определенной геометрии	60
9. Искажения приповерхностного слоя	66
Глава IV. Поры и трещины в кристаллических телах	72
10. Макроскопические трещины деформационного происхождения	72
11. Зарождение пор диффузионного происхождения	78
12. Диффузионная пористость в «однородных» системах	86
13. Пористость, возникающая при циклической термической обработке	88
14. Диффузионная пористость, возникающая при взаимной диффузии металлов	94
15. Пористость в сплавах, возникающая при испарении летучего компонента	106
Глава V. Одиночная пора при высокой температуре	113
16. Кинетика «залечивания» одиночной поры при высокой температуре	113
17. Экспериментальные исследования поведения одиночных пор при высоких температурах	123
Глава VI. Ансамбль пор при высокой температуре	129
18. Теория коалесценции ансамбля пор	130
19. Развитие «корки» у поверхности пористого тела	136
20. Усадка (спекание) тела с макроскопическими порами	138
21. Экспериментальные исследования поведения ансамбля пор в кристаллических телах	143
22. Расширение локализованной пористой области в кристаллическом теле	148
23. Влияние давления на коалесценцию и «залечивание» пор	151

Глава VII. Диффузия в телах с макроскопическими дефектами	160
24. О возможной роли макроскопических дефектов	160
25. Коэффициент диффузии в поликристаллических телах с сеткой границ, щелей и пор	167
26. Экспериментальные исследования диффузии в металлах с неоднородностями структуры	174
Глава VIII. Спекание в твердой фазе	179
27. Роль сетки границ и щелей в спекании пористых тел	179
28. Явление «роста» при спекании пористых брикетов из смеси порошков взаимно диффундирующих металлов	187
29. Роль диффузии в газе при спекании пористых брикетов из смеси порошков взаимно диффундирующих металлов	194
Глава IX. Рекристаллизация и распад пересыщенных растворов ..	200
30. Торможение процесса рекристаллизации канавками термического травления	200
31. Форма пор, расположенных на межзеренных границах	203
32. Собирательная рекристаллизация в поликристаллах с макроскопическими порами	207
33. Распад пересыщенных твердых растворов	212
34. Диффузионная сегрегация у поверхностей макроскопических неоднородностей структуры	215
Глава X. Механические свойства тел с макроскопическими дефектами структуры	221
34. Упругость, вязкость и прочность пористых тел	221
36. Ползучесть и длительная прочность	224
37. Распространение упругих колебаний в телах с макроскопическими дефектами (порами)	235
Литература	239

ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие физики металлов в течение последней четверти века убедительно свидетельствует о том, что многие свойства и служебные характеристики металлов и сплавов определяются не только собственно их кристаллической структурой, но и в значительной степени имеющимися дефектами, т. е. отклонениями реальной структуры от идеальной. Именно поэтому на изучение различного рода дефектов кристаллических тел (в частности металлов) в наши дни направлены практически основные усилия исследователей, которые занимаются вопросами физики твердого тела, близкими к приложениям. Исследование характеристик кристаллических тел с дефектами необходимо для решения задачи создания новых материалов со специальными свойствами, к чему призывают советских ученых решения XXII съезда КПСС.

Эта книга посвящена одной из разновидностей дефектов, а именно макроскопическим дефектам типа шероховатости поверхности, пор, трещин, царапин и др.

В книге, которая называется «Макроскопические дефекты в металлах», естественно было бы описать также и те из них, которые возникают в процессе кристаллизации слитка (усадочные раковины, трещины) и вследствие облучения металла потоком тяжелых частиц. Уместно было бы рассмотреть свойства границ между зернами в поликристаллах, которые, строго говоря, тоже являются макроскопическими дефектами. Мы этих вопросов не касались потому, что некоторые из них сравнительно недавно достаточно полно были рассмотрены в других книгах (Мак-Лин. Границы зерен в металлах, Металлургиздат, 1960; Д. Динс, Дж. Виньярд. Радиационные эффекты в твердых телах, ИЛ, 1960), а изучение иных стоит несколько в стороне от развития той главы прикладной металлофизики, которая посвящена изучению поведения металлов с макроскопическими дефектами при высоких температурах.

Выбор вопросов, которые рассматриваются в книге, в некоторой степени определен также интересами автора и направлением исследований, проводившихся на протяжении последних лет в одной из лабораторий Харьковского университета.

Цель нашей монографии, которая написана главным обра-

зом на основании работ, опубликованных в Советском Союзе и за рубежом в последние десять лет, в основном заключалась в обсуждении тех особенностей процессов, происходящих при высоких температурах, которые обусловлены наличием макроскопических дефектов. Поэтому в книге явления диффузии, рекристаллизации, механические свойства и др. обсуждены не полно, а лишь в том специфическом аспекте, который связан с наличием макроскопических дефектов.

Некоторые явления в книге описаны на примере неметаллических твердых тел. Это делалось, однако, в тех случаях, когда явление не обладает спецификой, характерной лишь для металлов, и могло быть на неметаллических кристаллах прослежено с большей полнотой.

Первая глава книги, посвященная вакансиям в кристаллической решетке, несколько выпадает из общего плана. Целесообразность ее помещения, на наш взгляд, оправдывается тем, что представления о вакантных узлах решетки широко используются во всех последующих главах.

Рукопись была прочтена С. З. Бокштейном, М. А. Кривоглазом и И. В. Смушковым. Сделанными ими замечаниями автор с благодарностью воспользовался при окончательном редактировании текста.

Автор искренне благодарен И. М. Лифшицу за полезное обсуждение многих вопросов, изложенных в книге. Автор благодарит также редактора книги А. К. Натансона, который во многом способствовал улучшению ее текста.

ВВЕДЕНИЕ

Представления об идеальном кристалле как о совокупности атомов, расположенных в строго определенном порядке, когда каждый атом находится в узле кристаллической решетки и каждый узел замещен атомом, были развиты в трудах кристаллографов прошлого столетия и являлись основными представлениями классической кристаллографии и кристаллофизики. Однако уже первые попытки изучения строения кристаллических тел с помощью рентгеновых лучей, предпринятые в начале этого столетия, показали, что даже монокристаллы, выращенные с соблюдением всех предосторожностей, оказываются отнюдь не идеальными. Исследование интенсивности рентгеновских отражений от кристаллических тел, выполненное Дарвиным еще в 1914 г., показало, что, как правило, структура кристалла далека от совершенства. Экспериментально найденные значения интенсивности дифрагированных лучей могли быть объяснены лишь наличием мозаичных блоков, взаимно повернутых на малые углы. В многочисленных экспериментальных и теоретических исследованиях тех лет [3, 4, 5] были выяснены особенности мозаичных структур, и с тех пор представление о мозаичных блоках прочно вошло в кристалло- и металлофизику.

Экспериментальные исследования явлений самодиффузии и электропроводности ионных кристаллов, активно развившиеся в начале 20-х годов, привели к представлениям о новом виде отклонения от идеального строения кристаллических тел — наличии вакантных узлов в кристаллической решетке и атомов, внедренных в междоузлия. Эти представления, введенные в науку А. Ф. Иоффе [6] и Я. И. Френкелем [7], сыграли весьма важную роль при описании не только собственно диффузии и электропроводности, но и многих других явлений и свойств кристаллических тел, таких, к примеру, как ползучесть.

Резкое несоответствие между фактическим сопротивлением кристаллических тел сдвиговым напряжениям и теоретическим (следующим из представления об идеальной кристаллической решетке) привело к введению понятия о дислокации (Тэйлор [8], Орован [9], Поляни [10], Бриллиантов и Обреимов [354]), как о специфической разновидности отклонения реальной структуры кристалла от идеальной. Представление о дислокациях оказалось очень плодотворным не только при объяснении расхождения между теоретическим и фактическим сопротивлением сдвиговой деформации, но и при решении множества других проблем физики кристаллических тел и, в частности, проблемы механизма и кинетики процесса кристаллизации. Исследование строения кристаллических тел, полученных с соблюдением специальных предосторожностей, свидетельствует о том, что и в таких телах имеется весьма большое количество дислокаций, нарушающих идеальность их структуры.

В «обычных» реальных объектах и, в частности, поликристаллических металлах наблюдается огромное количество различных несовершенств кристаллического строения. Очевидным отклонением от идеальной структуры являются границы зерен в поликристаллических телах, микротрещинки, возникшие в процессе деформирования или кристаллизации слитка, макроскопические несплошности типа пор, появление которых может быть следствием специфической предыстории образца и процессов, протекающих в образце при высоких температурах.

Итак, реальные кристаллические тела, в частности металлы, характеризуются далеко не идеальной структурой, имея большое количество микроскопических и макроскопических дефектов строения, которые проявляют себя в различных «структурно-чувствительных» свойствах и обнаруживаются при изучении структуры с помощью тонких структурных экспериментальных методов.

Все множество дефектов строения кристаллических тел может быть классифицировано по их «мерности». В такой классификации «нульмерными» дефектами (точечными дефектами) являются вакантные узлы кристаллической решетки и отдельные атомы, внедренные в междоузлиях. К «одномерным» дефектам относятся линии дислокаций и цепочки внедренных атомов и вакансий. К «двумерным» — границы раздела между элементами микроструктуры (блоки мозаики) и макроструктуры (границы

зерен). К «трехмерным» относятся различного рода дефекты (трещины, поры, царапины), линейный размер которых во всех измерениях существенно превосходит межатомное расстояние.

В дальнейшем, говоря о «макроскопических» дефектах, мы имеем в виду эти «трехмерные» дефекты.

Эта классификация, как, впрочем, и всякая другая, в значительной мере условна. В частности, условность заключается в том, что указанная мерность дефектов соблюдается не строго. Так, например, с дислокационной линией связано наличие искажений в окружающем ее объеме; межзеренная граница, строго говоря, локализована отнюдь не в двух измерениях. Имея в виду такого рода условность, можно все же пользоваться этой классификацией при описании дефектов.

Как показывают исследования последних десятилетий, перечисленные выше разновидности дефектов в строении реальных твердых тел отнюдь не являются независимыми, и дефекты одного типа могут при надлежащих условиях превращаться в дефекты другого типа. Так, совокупность вакансий может превратиться в дислокацию, а совокупность дислокаций — в макроскопическую трещину.

Изучению свойств и характеристик вакансий, дислокаций, межблочных и межзеренных границ посвящено большое количество экспериментальных и теоретических исследований, обобщенных в известных монографиях [1, 2, 13].

Всесторонние исследования «нульмерных», «одномерных» и «двумерных» дефектов кристаллических тел явились источником важных сведений не только о собственно строении реальных кристаллических тел, но и о закономерностях, которым подчиняются «структурно-чувствительные» свойства.

Существенно меньше внимания было уделено изучению «трехмерных» дефектов типа царапин, трещин и пор, хотя их наличие в кристаллических телах существенно влияет на эксплуатационные характеристики последних. Макроскопические дефекты поверхности кристаллических тел типа глубоких и мелких царапин, уступов, ламелей и т. п. определяют закономерности взаимодействия таких поверхностей с газовой фазой и, в частности, кинетики роста кристалла из газовой фазы. Дефекты поверхностей кристаллических тел в значительной мере определяют их каталитические и адсорбционные свойства, закономерности поверхностной миграции атомов и др. [16]. Они определяют также

коррозионную стойкость кристаллических тел. Макроскопические дефекты поверхности и приповерхностных слоев в значительной степени влияют на механические свойства твердых тел, определяя, например, срок их службы в условиях знакопеременных нагрузок (усталостная прочность) в напряженном состоянии при высоких температурах.

Макроскопические дефекты, расположенные в объеме кристаллических тел, в частности металлов и сплавов, резко влияют на их механические свойства, а также на процессы диффузии. Жаропрочность металлов и сплавов, как об этом свидетельствуют многочисленные экспериментальные работы, в значительной степени определяется наличием и развитием макроскопических дефектов типа внутризеренных и межзеренных трещин и пор диффузионного происхождения. Макроскопические дефекты строения металлов и сплавов в существенных чертах определяют также кинетику фазовых превращений.

Исследования макроскопических дефектов в объеме кристаллических тел имеют большое значение для решения таких важных проблем порошковой металлургии, как спекание пористых тел.

Отмеченные явления и процессы, связанные с наличием макроскопических дефектов, были предметом исследования многих отдельных экспериментальных и теоретических работ. Имея в виду научную и практическую важность изучения поведения макроскопических дефектов в твердых телах, мы сочли целесообразным посвятить изложению уже полученных результатов предлагаемую монографию.

ГЛАВА I

ВАКАНТНЫЕ УЗЛЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

1. ВАКАНСИИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

При достижении термодинамического равновесия в результате длительного высокотемпературного отжига кристаллическое тело не становится совершенным в том смысле, что все узлы кристаллической решетки замещены атомами и все атомы находятся в узлах. Такое идеальное строение кристаллического тела могло бы иметь место в области низких температур, когда энтропийное слагаемое свободной энергии пренебрежимо мало по сравнению с внутренней энергией кристалла. При высоких температурах, когда роль энтропийного слагаемого возрастает, минимум свободной энергии оказывается совместимым с наличием некоторого «беспорядка» в решетке. Это либо узлы, не замещенные атомами («вакансии», «дырки»), либо атомы, находящиеся в междоузлиях, либо то и другое вместе.

В дальнейшем мы будем различать два типа «равновесных» высокотемпературных дефектов кристаллической решетки: так называемые дефекты «по Френкелю» [7] и дефекты «по Шоттки» [17].

Дефектом «по Френкелю» называется совокупность вакантного узла решетки и атома, перешедшего в междоузлие; предполагается, что последний находится вдали от вакансии. Дефекты «по Шоттки» — это отдельные вакантные узлы кристаллической решетки при отсутствии атомов в междоузлиях¹.

Равновесная концентрация точечных («нульмерных») дефектов в кристаллической решетке в общем случае, когда предполагается одновременное присутствие и одиночных вакансий (концентрация ξ) и внедренных в междоузлия атомов (концентрация ς), может быть найдена из условия минимума общей свободной энергии слабых растворов в решетке вакансий и внед-

¹ Разумеется в механизме диффузии собственно вакансии ведут себя одинаково вне зависимости от их происхождения.

ренных атомов. Величина свободной энергии (F) этих растворов может быть записана в виде

$$F = N_0 \{ \xi u_v + c u_m + kT [\xi (\ln \xi - 1) + c (\ln c - 1)] \}, \quad (1)$$

где u_v и u_m — энергии образования вакансии и атома в междоузлии;

N_0 — число узлов решетки в единице объема;

k — константа Больцмана;

T — температура, °K.

В случае ионных кристаллов в формуле (1) должно было бы фигурировать слагаемое $\psi[\xi, (\xi - c)]$, учитывающее потенциальную электростатическую энергию, наличие которой обусловлено возможной нескомпенсированностью зарядов, когда $\xi \neq c$. В этом случае слагаемое $\psi[\xi, (\xi - c)]$ оказывается определяющим, так как оно имеет резко выраженный минимум при $\xi = c$; концентрации вакантных узлов и атомов, внедренных в междоузлия, в электрически нейтральных ионных кристаллах равны. Таким образом, дефекты «по Френкелю», как они были выше определены, могут иметься, как правило, в ионных кристаллах. Заметим, что исторически представление о парных дефектах «по Френкелю» и было введено, чтобы объяснить электропроводность именно ионных кристаллов [22].

В случае металлов, когда слагаемое $\psi[\xi, (\xi - c)]$ можно не учитывать, из соотношения (1) и условий

$$\partial F / \partial \xi = 0 \text{ и } \partial F / \partial c = 0$$

следует¹:

$$\left. \begin{aligned} \xi_0 &= e^{-\frac{u_v}{kT}} \\ c_0 &= e^{-\frac{u_m}{kT}} \end{aligned} \right\}. \quad (2)$$

Определяемые согласно (2) величины ξ_0 и c_0 в случае металлов отнюдь не равны друг другу. Разница между ними существенна и определяется значительным различием энергии образования соответствующих единичных дефектов.

Возникновение дефекта «по Френкелю» в плотноупакованных структурах, состоящих из атомов одного сорта (в частности, в металлах с решеткой гранецентрированного куба), может оказаться энергетически весьма затрудненным, так как расположение атома в междоузлии среди себе подобных должно сопровождаться возникновением значительных упругих напряжений. Из расчетов Хантингтона [19] следует, что энергия образования

¹ Формула (1) получена в конфигурационном приближении. Если учесть изменение энтропии при переходе дефекта из равновесного в активированное состояние (ΔS), то в (1) появится множитель $e^{\Delta S/k}$, имеющий, как это показывают оценки, порядок единиц.

внедренного атома в меди должна составлять 5,1—6,1 эв, в то время как энергия образования вакансии ~ 1 —1,2 эв.

Из этих оценок величин энергии образования рассматриваемых дефектов следует, что в металлах с плотноупакованными структурами в основном могут быть точечные дефекты «по Шоттки», т. е. одиночные вакансии, образование которых не предполагает переход атома в междоузлие. Заметим, что, вообще говоря, атомы в междоузлиях в металлах могут появляться, в частности, в виде «неравновесного» дефекта, образующегося в области нарушения радиационного происхождения. Они могут возникать также и в растворах, когда атомы растворяющегося металла имеют меньшие линейные размеры и большую сжимаемость, чем атомы металла-растворителя.

Дефекты «по Шоттки» в случае монокристаллов должны возникать путем «зарождения» вакантного узла на свободной поверхности и последующей диффузии его в глубь кристалла. В этом случае равновесная концентрация атомарных вакансий должна была бы устанавливаться в течение времени, необходимого для диффузии вакансий от периферии к центру кристалла.

В реальных кристаллах возникновение дефектов «по Шоттки» существенно облегчается наличием различных других дефектов, которые могут явиться источниками вакансий.

Как указано в работах Рида [2] и Зейтца [20], источником вакансий могут явиться залечивающиеся и взаимно пересекающиеся при движении дислокации. Рид [2] обратил внимание на то, что атомарные вакансии могут появиться вследствие пересечения двух винтовых дислокаций. Движущаяся линейная дислокация, содержащая зубцы [20], также может явиться источником вакансий, так как на каждом зубце заканчивается недостроенный ряд атомов. Удлинение этого ряда может произойти за счет поглощения атомов из решетки, сопровождающегося появлением вакансий. Вакантные узлы в решетке должны появляться и при развитии линейной дислокации, когда избыточная полуплоскость будет удлиняться за счет атомов окружающего объема. Источником вакансий «по Шоттки» в реальных кристаллических телах могут быть различные макроскопические неоднородности их строения — межзеренные границы, границы между мозаичными блоками, трещины и др.

Убедительное экспериментальное доказательство роли макроскопических неоднородностей в зарождении атомарных вакансий содержится в работе Барнеса, Ридинга и Коттрелла [21], предложивших метод локализации и наблюдения источников вакансий в металлах не в атомном, а в макроскопическом масштабе. Если в решетку металла путем бомбардировки его α -частицами вводить атомы гелия, то при последующем высокотемпературном отжиге они будут осаждаться в виде пузырьков в тех местах, где имеются источники вакансий. Именно в этом случае атомы гелия в решетке металла будут вызывать мини-

мальные напряжения. Приводимые авторами фотографии структур образцов меди, подвергавшихся облучению и последующему отжигу, убедительно свидетельствуют, что преимущественными источниками вакансий являются межзеренные границы. Отдельные источники наблюдались также и внутри зерен (рис. 1); скопления пузырьков гелия, расположенные вокруг этих источников, имели форму, близкую к сферической. Природа внутризеренных источников опытами Барнеса и др. [21] однозначно не выяснена. Этими источниками могут быть микро-

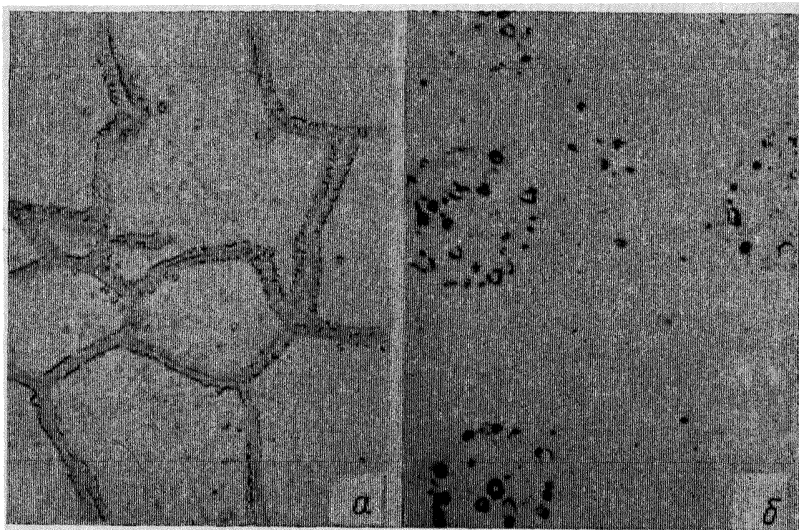


Рис. 1. Структура меди после облучения и отжига при 700° , 2 часа [21]: а — границы зерен, обогащенные гелием, $\times 500$; б — выделение пузырьков гелия внутри зерна, $\times 7000$

трещинки, теряющие вакансии и залечивающиеся в процессе отжига. Такими источниками могут быть также выходы дислокационных линий, соединенных с внутренними границами зерен. Из этих границ поставляются вакансии. В работе [21] отмечено также, что границы двойников, как правило, не являются источниками вакансий; они могут лишь способствовать их быстрому перемещению. Так как источником атомарных вакансий может явиться разветвленная сетка макроскопических неоднородностей в пределах зерна, резко сокращается диффузионный путь вакансий и соответственно сокращается время установления их равновесной концентрации во всем образце.

Описанный механизм появления атомарных вакансий является, видимо, основным для гранецентрированных металлов. Косвенным экспериментальным свидетельством этого служит хорошо известный факт значительного «разбухания» диффузионной пары из двух взаимнорастворимых металлов, когда диффузия сопровождается образованием избыточных вакансий (см.

гл. IV). Появление вакансий «по Френкелю» должно было бы сопровождаться дилатометрическим эффектом, значительно меньшим, чем в случае вакансий «по Шоттки».

В кристаллической решетке имеются не только одиночные вакансии, но и комплексы, состоящие из двух, трех и большего числа вакансий [23]. Эти комплексы могут, в частности, возникать при случайных столкновениях одиночных вакансий. Заметим, например, что пары вакансий («двойки») при высоких температурах возникают довольно часто. Действительно, полагая, что совокупность вакансий образует идеальный газ, можно длину свободного пробега вакансий λ (до образования «двойки», т. е. до встречи с другой вакансией) определить с помощью формулы: $\lambda \simeq \frac{1}{n \kappa^2}$, где n — число вакансий в единице объема, κ^2 — эффективный поперечник процесса столкновения. Так как в нашем случае $\kappa \approx \delta$, а $n = \xi N_0$ ($N_0 \approx \frac{1}{\delta^3}$ — число узлов решетки в единице объема), то $\lambda \approx \delta/\xi$ (δ — постоянная решетки). В отличие от газов, где между двумя столкновениями частица движется по прямой, вакансия в решетке движется по ломаному пути, где все прямолинейные отрезки одинаковы и равны периоду решетки. С учетом этого «время ожидания» столкновения двух вакансий $\tau = it$, где $i = \frac{\lambda}{\delta}$ — число скачков вакансии меж-

ду столкновениями, $t \approx \frac{\delta^2}{D_B}$ — время ее оседлой жизни. Таким образом, $\tau = \frac{\lambda}{\delta} \frac{\delta^2}{D^2} \approx \delta^2/D_a$. При $\delta \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см, $D_{a/T=1000^\circ \text{C}} \approx 10^{-10} - 10^{-9}$ см²/сек находим $\tau \sim 10^{-5} - 10^{-6}$ сек.; D_a и D_B — соответственно коэффициенты диффузии атомов и вакансий.

Понимая под комплексом порядка ϕ образование, состоящее из ϕ вакансий, можно концентрацию таких комплексов $\xi_\phi = \frac{N_\phi}{N}$ определить [23] с помощью соотношения

$$\xi_\phi = N_\phi \exp\left(-\frac{u_\phi}{kT}\right), \quad (3)$$

где N_ϕ — число возможных ориентаций комплекса порядка ϕ . В частности, для «двоек» $N_\phi = \frac{z}{2}$, где z — координационное число. Из общих соображений следует, что с ростом порядка комплекса число их будет убывать.

Примерные оценки показывают, что в случае гранецентрированных решеток в области температур, близких к плавлению, «двойки» составляют проценты общего числа вакансий. В

связи со значительной подвижностью «двоек»¹ можно предполагать [24], что они вносят заметный вклад в самодиффузию атомов, что, вообще говоря, может быть справедливо либо в области очень высоких температур, либо когда в решетке искусственно поддерживается пересыщение вакансиями.

Следующие данные дают представление об относительных количествах одиночных вакансий, «двоек» и атомов в междоузлиях в решетке меди при различных температурах [24], [25], [26].

	Температура, °C		
	0	500	1000
Одиночные вакансии . . .	10^{-18}	$10^{-6,5}$	$10^{-3,9}$
Пары вакансий («двойки»)	10^{-29}	10^{-10}	$10^{-6,3}$
Атомы в междоузлиях	10^{-180}	10^{-65}	10^{-39}

Строгий расчет величины энергии образования вакансий связан с трудностями. С помощью грубых модельных представлений можно, однако, выполнить полуколичественные оценки.

Вакансию «по Шоттки» можно представить как результат испарения атома из внутренней области и последующей конденсации на поверхности кристалла. Интересующая нас величина u_v в этом случае может быть записана в виде

$$u_v \approx \left(\frac{z_0}{2} - \frac{z_0 - z_n}{2} \right) u_{AA} \approx \frac{z_n}{2} u_{AA}, \quad (4)$$

где z_0 и z_n — соответственно объемное и поверхностное координационные числа;

u_{AA} — потенциальная энергия взаимодействия пары соседних атомов.

Так как $u_{AA} = \frac{2Q_i}{Nz_0}$, где Q_i — молярная теплота испарения,

то

$$u_v \approx \frac{z_n}{z_0} \cdot \frac{Q_i}{N}. \quad (5)$$

Для меди это дает $u = 1,75$ эв, что превосходит истинное значение (~ 1 эв), однако имеет разумную величину.

Величина u может быть оценена и с помощью иной примитивной модели, согласно которой энергия образования вакансии расходуется на создание ее «поверхности»², т. е.

$$u_v \approx 4\pi \cdot r^2 \sigma, \quad (6)$$

¹ Элементарный акт перемещения «двойки» заключается в обмене одной из вакансий «двойки» с каким-либо из соседних атомов. Наличие двух спаренных вакансий делает этот обмен более вероятным, чем в случае одиночной вакансии. Повышенная подвижность «двоек» обусловлена также понижением соответствующего потенциального барьера.

² Энергетическая целесообразность образования комплексов вакансий следует, в частности, из того, что слияние изолированных вакансий сопровождается уменьшением свободной поверхности. Заметим при этом, что общее слияние всех вакансий исключено, так как это означало бы резкое уменьшение энтропии раствора вакансий в решетке.

где r_v — «радиус» вакансии;

σ — поверхностная энергия на границе металл — вакуум¹.

Следует учесть, что поверхностное натяжение стремится несколько уменьшить объем вакантной полости и соответственно упруго искривить прилегающую к вакансии область кристалла и что поверхностное натяжение искривленной поверхности в связи с изменением эффективной поверхностной плотности атомов будет несколько уменьшено. В этом случае, согласно [6], можно получить для меди $u_v = 1,85$ эв.

Рассмотрим экспериментальные исследования процесса образования и перемещения вакансий в решетке. Хотя идея о вакансионном механизме процесса диффузии возникла еще в 20-х годах и вызвала большое количество экспериментальных и теоретических исследований, работы, посвященные непосредственному доказательству существования вакансий, появились лишь тридцатью годами позже.

Можно указать два существенно различных подхода к экспериментальному изучению процессов образования и перемещения вакансий в решетке.

Первый подход, идея которого была впервые предложена Френкелем [27], основан на изучении свойств образцов чистых металлов, подвергавшихся резкой закалке от высоких температур. Зафиксированные при этом вакансии в решетке должны определить изменение некоторых физических свойств закаленных металлов. Эти изменения могут стать источником сведений о концентрациях вакансий, а данные о восстановлении свойств в процессе отжига — о подвижности вакансий².

Второй подход заключается в изучении различных физических свойств при высоких температурах. Данные о концентрации вакансий в таких опытах могут быть получены из сопоставления экспериментально найденной величины, характеризующей изучаемое свойство, и того ее значения, которое определяется решеткой, свободной от вакансий.

Из работ первого направления наиболее доказательны те, в которых энергия образования и перемещения вакансий определяется по данным об омическом сопротивлении проволок чистых металлов [28—30], закаленных от высоких температур. Вакансии, застрявшие в решетке закаленного металла, в механизме электропроводности будут вести себя как примесь, т. е. обусловят появление добавочного сопротивления, пропорционального

¹ Здесь (и далее) имеется в виду собственно поверхностная энергия металла (твердого тела). Эта энергия практически одинакова на поверхности раздела с вакуумом или с атмосферой собственных насыщенных паров.

² Некоторый вклад в экспериментально наблюдаемый прирост омического сопротивления в закаленных образцах могут внести и дислокации, которые, в димо, также возникают при закалке. Об этом, в частности, свидетельствуют результаты работы [35], авторы которой изучали дислокационную структуру закаленного алюминия.

концентрации вакансий. Добавочное сопротивление (ΔR) образца, закаленного от температуры T , должно изменяться по закону

$$\Delta R \approx \xi = e^{-\frac{u_B}{kT}}.$$

Таким образом, данные о температурной зависимости величины ΔR могут служить источником сведений о величине u_B . Последнее, разумеется, справедливо лишь, когда в процессе закалки фиксируются все равновесные вакансии, бывшие в решетке при температуре T .

Сведения о подвижности вакансий в решетке и соответственно об энергии элементарного акта их перемещения ($u_{\text{п}}$) могут быть также получены из определения кинетики восстановления омического сопротивления закаленных проволок в условиях изотермического отжига. Согласно расчету должно быть:

$$\frac{d}{dt} \left(\ln \frac{\Delta R}{\Delta R_0} \right) \approx \frac{D_B}{r^2}$$

(r — радиус цилиндрической проволоки).

Эта пропорциональность и может быть использована [30] для нахождения D_B , а затем и $u_{\text{п}}$. Согласно опытам по закалке золотых проволок [30], энергия образования вакансии $u_B \approx 0,88$ эв, а энергия активации ее перемещения $u_{\text{п}} \approx 0,9$ эв. Так как по представлениям о вакансионном механизме самодиффузии энергия активации процесса самодиффузии $\theta = u_B + u_{\text{п}}$, можно считать, что данные Лазарева и Овчаренко [30] вполне удовлетворительно согласуются с результатами прямых измерений величины θ для золота, проведенных с помощью меченых атомов [31]. Согласно [31], $\theta = 1,71$ эв.

Коэффициент самодиффузии вакансий в золоте, определенный в описываемых опытах по скорости восстановления омического сопротивления, оказывается на несколько порядков больше, нежели найденный в опытах с применением радиоактивных изотопов [31]. Такое резкое расхождение может быть понято, если предположить, что стоками вакансий могут быть не только внешние границы проволоки, но и различного рода неоднородности, расположенные на расстояниях, значительно меньших, чем диаметр проволоки. В работе Лазарева и Овчаренко [30], впервые обративших внимание на этот эффект, расстояние между стоками оценивается величиной порядка 10^{-5} см, что также свидетельствует в пользу представления о вакансиях «по Шоттки», фиксируемых в процессе закалки.

Сведения о концентрации и энергии образования вакансий могут быть получены из дилатометрических измерений, выполненных с закаленными образцами. Заметим, что все дилатометрические методы основаны на предположении, что изучаемые вакансии являются вакансиями «по Шоттки» (смотри далее):

Значительный интерес представляют те работы с закаленными образцами, в которых энергия образования вакансий определялась калориметрически [35, 34]. Перваков и Хоткевич [34] определяли энергию образования вакансий и их концентрацию в золоте по данным о количестве энергии, выделившейся в процессе отжига предварительно закаленных проволок. Отжиг осуществлялся в калориметре, работавшем в импульсном режиме [36]. В этих опытах энергию образования вакансий определяли по данным о температурной зависимости суммарной выделившейся энергии, а их концентрацию — по отношению суммарной энергии образования всех вакансий к энергии образования единичной вакансии. Таким образом, в этой работе концентрация вакансий определялась независимым путем, что придает полученным величинам особую ценность. Согласно [34], величина энергии образования вакансии в золоте оказалась равной 19000 кал/моль, а концентрация вакансий

$$\xi_0 \approx 2,6 \cdot e^{-\frac{u_B}{kT}}.$$

В экспериментальных работах второго направления объектом исследований были металлы при высоких температурах, т. е. образцы, которые не подвергались закалке.

Изучались температурные зависимости омического сопротивления [37], [38], коэффициента линейного расширения [32], удельной теплоемкости.

Общий недостаток работ этого направления — нахождение величин, определяющих изучаемую характеристику в решетке, свободной от вакансий, путем экстраполяции из области низких температур, где концентрация вакансий мала. Неоднозначность такой экстраполяции может стать источником значительных ошибок.

В связи с этим укажем на серию работ, свободных от такого недостатка, выполненных Баллуффи и его сотрудниками [39]. В этих работах весьма точно на одном и том же образце определялась в области высоких температур температурная зависимость теплового расширения $\left(\frac{\Delta L}{L}\right)$ и величина относительно изменения параметра решетки $\left(\frac{\Delta \delta}{\delta}\right)$ (рентгеновским путем). Прирост объема образца, обусловленный появлением вакансий, определялся по формуле

$$\frac{\Delta V_{\text{вак}}}{V} = 3 \left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta \delta}{\delta} \right). \quad (7)$$

К работам, выполненным на незакаленных образцах, относятся также работы Мюллера [40], в которых использовался ионный проектор, заполненный гелием. Достигаемые в ионном

проекторе увеличения порядка $2 \cdot 10^6$ и разрешающая способность порядка $3 \cdot 10^8$ дают возможность получать изображение отдельного атома и соответственно узла, в котором он отсутствует, т. е. вакансии (см. рис. 2).

В работе [40] путем последовательных операций фотографирования платиновой иглы и «срывания» электростатическим по-

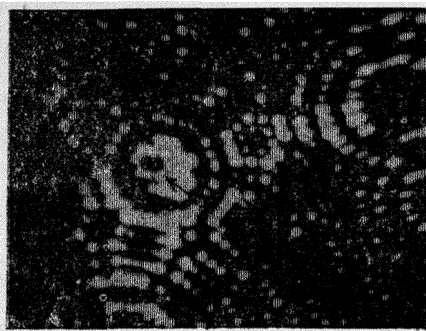


Рис. 2. Строение вольфрамовой иглы, видимой на экране ионного проектора. Вакансия указана стрелкой, $\times 2 \cdot 10^6$ [40]

лем серии атомных слоев была получена статистика числа атомов и вакансий. Было найдено, что при 1500°C концентрация вакансий равна $5,9 \cdot 10^{-4}$, что согласуется с косвенными измерениями, выполненными другими методами.

Убедительные свидетельства в пользу существования вакансий и их роли в процессе диффузии содержатся в результатах опытов по взаимной диффузии в твердых растворах, обсуждаемых в гл. IV.

Экспериментальному определению величин энергии образования и перемещения ва-

кансий с помощью различных методов посвящено большое количество работ [см. 29, 30, 35, 41—51].

2. ПЕРЕСЫЩЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ВАКАНСИЯМИ

Известно много случаев, когда истинная концентрация вакансий (ξ) превосходит равновесную (ξ_0). В некоторых системах концентрация вакансий повышена в связи с предысторией образца. Так, резко закаленные чистые металлы обладают при температурах ниже температуры закалки повышенной концентрацией вакансий. Отжиг после закалки приводит к установлению равновесной концентрации вакансий; этот процесс характеризуется некоторым временем релаксации, зависящим от коэффициента самодиффузии при температуре отжига. Сюда же относятся естественные кристаллы, при росте которых в решетке оказались вакантные узлы. Совокупность этих узлов и составляет избыточные вакансии, уходящие из решетки при повышенных температурах.

Можно указать такие системы, в которых по различным причинам избыточные вакансии возникают в процессе диффузионного отжига. Именно в этом смысле мы будем в дальнейшем говорить о системах с «источником» вакансий. Пример такой системы — диффузионная пара, состоящая из двух металлов A и B при условии, что $D_{A \rightarrow B} > D_{B \rightarrow A}$ (в этом случае, металл A

будет обогащаться вакансиями [52], [53]). Другим примером является сплав, из которого при высокой температуре удаляется летучая компонента. К группе систем с «источником» вакансий следует также отнести объекты, кристаллическая решетка которых сильно искажена вне зависимости от причин, обусловивших искажения. Снятие искажений при высоких температурах может сопровождаться исчезновением дислоцированных областей и, как следствие этого, — появлением избыточных вакансий. Избыточные вакансии в кристаллической решетке могут возникать при ее облучении тяжелыми частицами, обладающими большой энергией (нейтроны, протоны [11], [54]).

Одна из причин, обуславливающих отклонение концентрации вакансий от равновесной, — наличие в образце выпуклых или вогнутых свободных поверхностей. В непосредственной близости от поверхности концентрация вакансий оказывается меньшей в случае выпуклой и большей в случае вогнутой поверхности [55]. Действительно, на участке, ограниченном выпуклой поверхностью (что связано с наличием избыточной поверхности), система, естественно, стремится к ее уменьшению. Это будет достигнуто при уменьшении прилежащего объема. При общем неизменном объеме вещества частичное уменьшение объема наступит, если часть равновесных вакансий будет замещена атомами, т. е. если концентрация вакансий понизится. Аналогичные рассуждения приводят к необходимости повышения концентрации вакансий под вогнутой поверхностью, так как ее уменьшение может явиться следствием увеличения прилежащего объема, т. е. появления избыточных вакансий.

Количественно связь между величиной $\Delta_r = \xi_r - \xi_0$ (ξ_r — концентрация вакансий вблизи поверхности с радиусом кривизны r) и кривизной поверхности $K = \frac{1}{r}$ впервые была указана Пинесом [56], обратившим внимание на то, что известное соотношение Томсона — Гиббса, определяющее избыточное давление пара (ΔP) вблизи искривленной поверхности

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{\Omega}{kT} P_{\infty} \quad (8)$$

(Ω — атомный объем; P_{∞} — давление пара над плоской поверхностью), не содержит массы и, таким образом, может быть применено к «частицам», масса которых равна нулю, т. е. к вакансиям. По аналогии с (8) запишем

$$\Delta_r = \frac{2\sigma}{r} \frac{\Omega}{kT} \xi_0. \quad (9)$$

Здесь пора в кристаллическом теле (т. е. замкнутая вогнутая поверхность) может быть представлена как «капля пустоты»,

которая окружена паром, находящимся в равновесии с каплей. Пар состоит из атомов вещества капли, т. е. из вакансий.

В выражении (9) множитель $2\sigma/r$ — капиллярное давление, и, таким образом, избыточная концентрация вакансий оказывается по модулю пропорциональной давлению, которое стремится к выравниванию выпуклых или вогнутых участков поверхности¹.

Если концентрация вакансий превосходит равновесную, то в кристаллической решетке должны протекать процессы, ведущие к уменьшению количества избыточных вакансий. Можно указать следующие процессы: 1) выход вакансий к внешним границам образца, т. е. их удаление из образца. Этот процесс должен сопровождаться уменьшением линейных размеров образца; 2) коагуляция избыточных вакансий, вследствие которой в образце должны появляться макроскопические поры, являющиеся в дальнейшем стоками для вакансий; 3) замещение избыточных вакансий дислоцированными атомами. Два первых процесса в основном характерны для вакансий, возникновение которых не связано с появлением атомов в междоузлиях, т. е. вакансий «по Шоттки»; третий — для вакансий «по Френкелю». В беспористых телах первый из названных процессов, при котором внешние границы образца являются стоками избыточных вакансий, может оказаться существенным, лишь когда «характерный» линейный размер² образца меньше некоторого критического, зависящего от условий опыта и структуры. Роль этого процесса может оказаться значительной, в частности, для тонких проволок, фольг и объектов, имеющих разветвленную сеть границ, выходящих на поверхность. Заметим, что в условиях, когда искусственно поддерживается градиент концентрации вакансий, направленный к внешним границам, процесс удаления избыточных вакансий за пределы образца будет существенно определять кинетику приближения системы к равновесию.

Второй процесс — коагуляция избыточных вакансий в макроскопические поры, каждая из которых является стоком для них, — может играть более существенную роль в уменьшении концентрации вакансий, чем первый. В этом втором процессе путь вакансии для возможного ее ухода из пересыщенного раствора представляет собой величину порядка долей размера зерен. Этот процесс связан с появлением дополнительных поверхностей раздела между порами и решеткой и, таким образом, ведет к установлению квазиравновесного состояния; истинное

¹ В случае, если образец находится в сложно-напряженном состоянии, изложенное модельное описание взаимосвязи Δ_r и r может оказаться непоследовательным [57].

² Здесь и в дальнейшем имеется в виду линейный размер, определяющий наибольшее значение градиента (концентрации, температуры). В различных реальных случаях «характерным» может оказаться размер зерна, наименьший размер образца и т. п.

равновесие может наступить после ухода всех избыточных вакансий за пределы образца, т. е. после завершения «спекания» возникающих макроскопических пор. В дальнейшем совокупность пор, возникающих в кристаллической решетке вследствие коагуляции избыточных вакансий, которые перемещаются к месту коагуляции с помощью диффузионного механизма, мы будем называть диффузионной пористостью [58].

Обратимся к вопросу о кинетике восстановления равновесной концентрации вакансий из пересыщенного раствора.

В случае избыточных вакансий «по Шоттки», для которых стоками могут являться либо внешние границы образца, либо поверхности внутренних трещин, пор и границ раздела между элементами структуры, диффузионная задача о приближении концентрации вакансий к равновесной формально аналогична задаче о кинетике остывания тела, равномерно нагретого до температуры T , если оно погружено в среду с температурой $T_0 < T$, т. е. когда на его границе принудительно поддерживается температура T_0 . Основанием для такой аналогии является то, что на границах, которые служат стоками для избыточных вакансий, концентрация вакансий всегда практически равновесна; именно это и определяет градиент концентрации, в силу которого возникает направленный поток вакансий к стоку. Для случая, когда поверхность, являющаяся стоком для вакансий, есть поверхность сферы радиуса R , можно по аналогии с решением известной задачи о теплопроводности записать следующее выражение для истинной концентрации вакансий в момент времени t на расстоянии r от центра сферы:

$$\xi \approx \frac{2\xi_0}{\pi} \sum_n \frac{1}{n} (-1)^{n+1} \sin \frac{\pi nr}{R} e^{-\frac{\pi^2 n^2}{R^2} D_B t}. \quad (10)$$

Из (10) следует, что время (τ_s), в течение которого концентрация вакансий «по Шоттки» ξ уменьшится в «е» раз, определится соотношением

$$\tau_s \approx \frac{R^2}{\pi^2 D_B}. \quad (11)$$

По порядку величины это время совпадает со временем установления равновесной концентрации вакансий, следующим из опытов (см. [30]). Для поверхности, являющейся стоком вакансий и имеющей произвольную форму, оценка по формуле (11) по порядку оказывается также справедливой, если под величиной R понимать минимальный линейный размер объема, ограниченного данной поверхностью (к примеру, в случае трехосного эллипсоида — ось минимального размера).

Для случая, когда стоками вакансий являются равномерно распределенные в объеме поры, радиус которых r , а находятся

они в среднем на расстоянии \bar{L} , время τ_s , как показывает расчет, определится соотношением

$$\tau_s \approx \frac{\bar{L}^3}{\pi^2 r D_B}. \quad (12)$$

В зависимости от степени дефектности образца величина τ_s может изменяться в широких пределах, однако, как правило, она, согласно (11) и (12), оказывается на 2—6 порядков больше времени релаксации пересыщения вакансиями «по Френкелю» (τ_F). Эти оценки согласуются с тем, что исчезновение избыточной вакансии «по Френкелю» предполагает прохождение ею существенно меньшего диффузионного пути (до встречи с атомом в междоузлии), чем тот, который надлежит пройти вакансии «по Шоттки» для встречи с внешним или внутренним стоком.

Имея в виду оценки величин τ_F и τ_s , естественно считать, что в опытах по закалке вакансий в основном фиксируются вакансии «по Шоттки», так как при максимальных экспериментально осуществляемых скоростях охлаждения примерно 10^5 град/сек (см. [30]) в области высоких температур успевают «анигилировать» вакансии и атомы в междоузлиях. В пользу этого соображения свидетельствует также и наличие дилатометрического эффекта в закаленных образцах; закалка дефектов «по Френкелю» также должна была привести к некоторому росту объема, однако значительно меньшему, чем в случае закалки дефектов «по Шоттки».

Рассматривая вопрос о пересыщении кристаллической решетки вакансиями, необходимо иметь в виду два различных случая: 1) в решетке имеются избыточные «атомарные» вакансии в силу ее предыстории; 2) в решетке имеется «источник» избыточных вакансий. В первом случае, как об этом свидетельствуют оценки τ_F и τ_s , имеющееся пересыщение при повышенных температурах исчезает очень быстро; оно, однако, может быть устойчивым, если решетка, пересыщенная вакансиями, находится при низких температурах, когда диффузионная подвижность ничтожно мала. Так, в золотой проволоке, закаленной в воде от 1000°C , относительное пересыщение $\frac{\xi}{\xi_0} \approx 10^{10}$, но уже при $100\text{—}200^\circ$ это пересыщение исчезает за обозримое время.

Данные опытов по восстановлению омического сопротивления закаленных золотых проволок [30] и восстановлению уровня внутреннего трения [43] свидетельствуют, что в случае золота время релаксации процесса установления равновесной концентрации вакансий при $T \sim 200\text{—}300^\circ\text{C}$ имеет порядок минут. Таким образом, в обычных условиях практически невозможно нагреть закаленный образец до высоких температур так, чтобы избыточные вакансии остались в решетке. Это может быть сделано лишь при нагреве на импульсном режиме с весьма малой длительностью импульса [36].

Процесс образования пор вследствие объединения вакансий, оказавшихся избыточными при понижении температуры, подробно исследован в работе [51], в которой изучалось образование ямок на электрополированной поверхности алюминия. Авторы этой работы заметили, что на поверхности алюминиевого образца, охлажденного до температуры T на величину ΔT , образуются ямки, появление которых может быть следствием выхода избыточных вакансий на поверхность образца с последующей их конденсацией в местах пересечения линии выхода дислокаций с поверхностью. Так как объединение вакансий в макроскопическое образование может иметь место лишь при определенном уровне пересыщения, величина ΔT , при которой наблюдается появление поверхностных ямок, должна уменьшаться с ростом температуры, от которой производится охлаждение. Именно это и наблюдали авторы работы [51]. Экспериментально найденная зависимость ΔT от T использована ими для определения энергии образования вакансий в алюминии, которая оказалась равной 17,5 ккал/моль. Это хорошо согласуется с величиной, найденной по данным измерения омического сопротивления закаленных алюминиевых проволок [50].

Особый интерес представляет случай, когда в системе имеется «источник» вакансий. Избыточные вакансии, как уже указывалось, могут появляться в процессе залечивания искажений вследствие взаимной диффузии, осуществляющейся с неравными парциальными коэффициентами диффузии, диффузионного зарастания микропор и др.

Для нахождения величины

$$\frac{\Delta}{\xi_0} = \frac{\xi - \xi_0}{\xi_0}$$

можно обратиться к наблюдению за процессами коагуляции избыточных вакансий и их ухода за пределы образца.

Могут быть предложены следующие два пути экспериментального нахождения величины относительного пересыщения. Один из них предполагает наблюдение за кинетикой роста макроскопических пор (кинетикой процесса коагуляции избыточных вакансий); второй — наблюдение за кинетикой объемного сжатия образца в связи с уходом вакансий за его пределы. Оба способа могут быть использованы для экспериментального нахождения величины пересыщения в твердых растворах замещения и в однокомпонентных системах.

Собственно процесс коагуляции избыточных вакансий при повышенных температурах экспериментально наблюдать очень трудно, так как он происходит за время $\sim 10^{-2}$ — 10^{-3} сек. Фактически наблюдаемый рост пор есть процесс коалесценции мелких пор. Однако для грубых оценок можно описать рост поры, как происходящий из пересыщенного раствора вакансий в решетке, при этом пересыщение поддерживается существованием

мелких пор. Более строгая постановка задачи о коалесценции пор будет рассмотрена в гл. V.

В качестве примера системы с «источником» вакансий рассмотрим сплав, из которого испарением удаляется летучий компонент и оценим для этого случая величину $\frac{\Delta}{\xi_0}$.

Согласно Зинеру [59], временная зависимость линейного размера выделения, растущего из пересыщенного раствора (в твердой фазе), определяется соотношением

$$\bar{R}(t) \approx A \left(\frac{n_\infty - n_r}{n_0 - n_r} \right)^{\frac{1}{2}} (Dt)^{\frac{1}{2}}, \quad (13)$$

где $A \approx 1$; n_∞ — концентрация пересыщающей фазы вдали от выделения;

n_r — концентрация пересыщающей фазы вблизи границы раздела «выделение — материнская фаза»;

n_0 — концентрация пересыщающей фазы в выделении;

D — коэффициент диффузии атомов в матрице, образующих выделение.

Имея в виду процесс коагуляции избыточных вакансий, т. е. возникновение и рост «отрицательных кристаллов», когда $n_0 = 1 \gg n_r$; $n_\infty = \xi_0$; $n_r = \xi_r$, можно записать¹:

$$\bar{R}(t) \approx \Delta_1^{\frac{1}{2}} (D_r t)^{\frac{1}{2}}, \quad (14)$$

где $\bar{R}(t)$ — средний линейный размер поры в момент времени t ;

$\Delta_1 = \xi - \xi_r$; ξ_r — концентрация вакантных узлов вблизи поры радиуса r .

Величина Δ_1 может быть записана следующим образом:

$$\Delta_1 = \xi - \xi_r = (\xi - \xi_0) - (\xi_r - \xi_0) = \Delta - \Delta_r.$$

Как это будет показано далее, при $r \approx 10^{-4}$ см $\Delta \gg \Delta_r$; таким образом, $\Delta_1 \approx \Delta$. Коэффициент самодиффузии вакансий D_v может быть выражен через коэффициент самодиффузии атомов с помощью известного соотношения $D_a = \xi D_v$. Имея в виду изложенное и формулу (13), найдем выражение, определяющее относительное пересыщение решетки вакансиями:

$$\frac{\Delta}{\xi_0} \approx \frac{1}{D_a} \left[\frac{d}{d t^{\frac{1}{2}}} \bar{R}(t) \right]^2. \quad (15)$$

¹ Строго говоря, формулы [13] и [15] можно применять лишь при достаточно больших размерах выделения, когда рост выделения может быть описан приближенно, как происходящий вследствие движения плоской границы. При этих же условиях можно полагать, что $A \approx 1$.

Согласно (15), для нахождения $\frac{\Delta}{\xi_0}$ экспериментально должна быть изучена временная зависимость линейного размера пор и определена величина D_a . Удобным объектом для нахождения зависимости $\bar{R}(t)$ является твердый раствор, из которого при высокой температуре удаляется летучий компонент. Кинетика роста диффузионных пор изучалась на образцах α -латуни при 780 [60], 650, 750 и 820° С [61]. В названных работах величина \bar{R} после изотермического отжига заданной длительности определялась по положению максимума на кривой распределения пор,

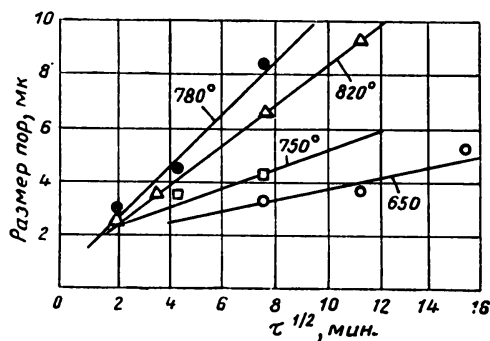


Рис. 3. Зависимость среднего размера пор в α -латуни от времени испарения цинка [61]

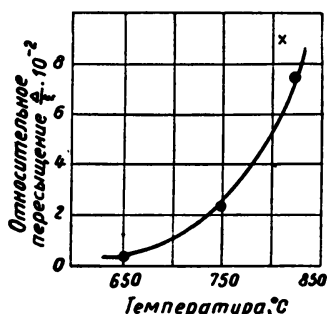


Рис. 4. Относительное пересыщение вакансиями решетки α -латуни в зависимости от температуры:
● — по данным [61]; × — по данным [60]

видимых в поле металлографического шлифа, по их линейным размерам. Полученные описанным способом данные о зависимости $\bar{R}(t)$ приведены в виде графиков $\bar{R} = \varphi(t^{1/2})$ на рис. 3. Определив по этим графикам величину $\frac{d}{dt^{1/2}} \bar{R}(t)$ и восполь-

зовавшись известными [62] литературными данными о температурной зависимости коэффициента диффузии в α -латуни, также найденными в опытах по испарению летучего компонента, можно по (15) найти величину относительного пересыщения $\frac{\Delta}{\xi_0}$.

Данные о температурной зависимости этой величины приведены на рис. 4. Наблюдаемый рост $\frac{\Delta}{\xi_0}$ с повышением температуры является следствием увеличения мощности «источника» избыточных вакансий, так как скорость испарения цинка из α -латуни с температурой растет экспоненциально. Как следует из описанных опытов, пересыщение, возникающее в латуни при испарении цинка в области 650—850°, — величина порядка нескольких процентов.

Воспользовавшись данными о кинетике роста пор, возникающих при взаимной диффузии в системе медь — никель [53], также можно оценить величину пересыщения вакансиями решетки, возникающего в диффузионных образцах обычного типа. Оценка

$\frac{d}{dt} \sqrt{\bar{R}(t)}$, сделанная на основании данных о временной зависимости линейного размера пор, образующихся в меди, приводит к величине $7 \cdot 10^{-6} \text{ см/сек}^{1/2}$. Учтя, что $D_{\text{Cu-Ni}} T=1040^\circ \text{C} \approx 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$ [53], находим, что при 1040°C $\frac{\Delta}{\xi_0} = 2 \cdot 10^{-2}$.

Для процесса удаления летучего компонента из сплава можно оценить концентрацию вакансий, участвующих в диффузионном процессе, наблюдая не за кинетикой роста пор, а за уменьшением веса и объема образца [63]. Так как концентрация вакансий и коэффициенты диффузии атомов связаны известным соотношением $\xi \approx \frac{D_a}{D_b}$, то задача нахождения величины ξ сводится к нахождению независимыми путями величин D_a и D_b . Для определения величины D_a естественно воспользоваться данными об уменьшении веса образца; а для определения D_b — данными об уменьшении его объема. В [63] найдены значения ξ , согласующиеся с приведенными оценками $\frac{\Delta}{\xi_0}$.

Заметим, что найденные значения величин $\frac{\Delta}{\xi_0}$ согласуются со следующей оценкой. Величина $\frac{\Delta}{\xi_0}$, обусловленная наличием мелких пор (что и предполагалось выше), может быть оценена с помощью соотношения $\frac{\Delta}{\xi_0} \approx \frac{2\sigma}{r} \frac{\Omega}{kT}$, где r — радиус поры. При $r \approx 10^{-6} - 10^{-5} \text{ см}$ получается величина $\frac{\Delta}{\xi_0} \approx 10^{-1} - 10^{-2}$. Таким образом, относительные пересыщения, реализующиеся в системах с «источником» вакансий при высоких температурах, оказываются порядка $\sim 10^{-2}$.

ГЛАВА II

ШЕРОХОВАТОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛ

3. РАВНОВЕСНАЯ ОГРАНКА МОНОКРИСТАЛЛА

Коэффициент поверхностной энергии кристаллических тел, расположение атомов в которых характеризуется наличием дальнего порядка, анизотропен, т. е. зависит от направления:

$\sigma = \sigma(\vec{n})$ (\vec{n} — нормаль к поверхности кристалла). Прямое следствие этого обстоятельства — отличие естественной формы (огранки) монокристаллов, при которой поверхностная энергия минимальна, от сферической, обладающей минимумом поверхности, т. е. в случае кристаллических тел минимум поверхностной энергии и минимум поверхности реализуются не совместно.

Равновесная форма поверхности $Z = Z(X, Y)$ в общем случае определяется уравнениями:

$$\left. \begin{aligned} \iint \sigma(\vec{n}) dS &\rightarrow \min; \\ \iint Z(X, Y) dXdY &= \text{const.} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Из условий (16), как это показано в [64], следует, что минимуму поверхностной энергии отвечает форма, состоящая из плоских граней с малыми индексами, т. е. плотно заселенных атомами; при этом грани пересекаются не под острыми углами, а соединены закругленными участками. Заметим, что наличие закругленных участков, соединяющих грани с малыми индексами, экспериментально наблюдается тогда, когда обеспечены условия равновесного развития кристалла. В частности, это может иметь место при росте микрокристалликов из раствора при тщательном термостатировании [65] и при росте «отрицательных микрокристалликов» из пересыщенного раствора вакансий в кристаллической решетке [58].

Для дальнейшего представляют интерес характеристики функции $\sigma(\vec{n})$. При значениях \vec{n} , когда имеются плоские грани с минимальными индексами, $\sigma(\vec{n})$ имеет острый минимум (рис. 5). Построенная для модели плоского кристалла кривая зависимости $\sigma = \sigma(\varphi)$ (φ — угол между данной плоскостью и плоскостью, для которой $\sigma = \sigma_0$ минимально) имеет в связи с этим угловые точки, где производная σ' терпит разрыв и соответственно вторая производная σ'' обращается в бесконечность.

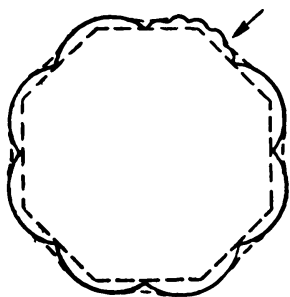


Рис. 5. Полярная диаграмма поверхностной энергии (двумерный случай)

Вблизи угловой точки изменение $\sigma''_{\varphi\varphi}$ с углом φ может быть записано в виде $\sigma''_{\varphi\varphi} = \sigma_0 + \alpha/|\varphi|$, учитывающем, что в угловой точке σ' имеет различные значения в направлении возрастания и убывания φ . Вообще, как это показано в [64], функция $\sigma = \sigma(\vec{n})$ является весьма своеобразной в том

смысле, что при любом значении \vec{n} (соответственно φ) σ' имеет различные производные в направлении роста и убыва φ , вследствие чего кривая $\sigma(\varphi)$ имеет тонкую структуру, как это схематически изображено на одном участке рис. 5 (указано стрелкой). При рассмотрении макроскопических дефектов, связанных

с анизотропией $\sigma(\vec{n})$, эта тонкая структура обычно не учитывается и предполагается, что угловые точки на кривой имеют место лишь при \vec{n} , соответствующих граням с минимальными индексами.

Если кристалл находится в равновесии с окружающей средой и соответственно имеет равновесную огранку, химический потенциал среды по отношению к любому участку поверхности кристалла имеет одно и то же значение [55].

Химический потенциал среды над гладким участком поверхности кристалла выражается формулой [55]

$$\mu_c = \mu_0 + \Omega K (\sigma_\varphi + \sigma''_{\varphi\varphi}), \quad (17)$$

которая записана для «двумерного» кристалла. Здесь μ_0 — химический потенциал бесконечного кристалла с плоской поверхностью; $K = \frac{1}{r}$ — кривизна в данной точке. Легко видеть, что формула (17) является обобщением известной формулы Томсона для жидкостей и вырождается в нее, когда исчезает анизотропия σ , т. е. когда $\sigma''_{\varphi\varphi} \equiv 0$.

Для того чтобы $\mu_c = \text{const}$, необходимо, чтобы $K(\sigma_\varphi + \sigma''_{\varphi\varphi}) = \text{const}$. Это же условие вытекает [66] из требования минимума суммарной свободной поверхностной энергии кристалла. Заметим, что так как σ'_φ в угловых точках терпит разрыв и соответственно $\sigma''_{\varphi\varphi} = \infty$, μ_c может быть конечным лишь при условии,

что $K = 0$, т.е. угловые точки на кривых $\sigma(\vec{n})$ соответствуют плоским поверхностям. В случае, когда кристалл имеет форму, отличную от равновесной, μ_c , соответствующее различным участкам кристалла, будет различным, вследствие чего возникнет градиент химического потенциала: $\nabla \mu_c \neq 0$. Под влиянием градиента химического потенциала начнутся процессы преобразования неравновесной формы в равновесную, когда $\nabla \mu_c = 0$.

Условия (16), определяющие равновесную огранку кристалла, называемые условиями Гиббса — Кюри — Вульфа, часто записываются в форме:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i, k} (\sigma_i S_i + \sigma_k L_k) &= \min; \\ \sum S_i L_i &= \text{const}, \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

где σ_i и S_i — поверхностная энергия и поверхность i -той грани; σ_k и L_k — «линейная» энергия и длина K -того ребра.

Заметим, что такая запись заранее предопределяет, что в равновесии огранка кристалла состоит только из пересекающихся плоских граней, что в общем случае не предполагается условиями (16). В принятых обозначениях можно записать важное следствие условий (18):

$$\frac{\sigma_i}{L_i} = \text{const}. \quad (19)$$

Это следствие, носящее название теоремы Вульфа [72], свидетельствует о том, что для кристалла, имеющего равновесную огранку, отношение свободной поверхностной энергии σ_i к высоте пирамиды L_i , построенной на грани, имеющей площадь S_i , есть величина постоянная. Обозначим

$$\frac{\sigma_i}{L_i} = \frac{1}{2} W, \quad (20)$$

Легко показать¹, что эта величина связана простым соотношением с работой образования поверхности кристалла (A_s), имеющего равновесную огранку. Действительно:

$$A_s = \sum \sigma_i S_i = \sum S_i \frac{W L_i}{2} = \frac{W}{2} \sum S_i L_i = \frac{3}{2} W V,$$

¹ С точностью до пренебрежения «реберной» энергией.

т. е.

$$W = \frac{2}{3} \frac{A_S}{V}, \quad (21)$$

где V — объем кристалла.

4. МИКРОШЕРОХОВАТОСТЬ ГРАНЕЙ КРИСТАЛЛА

Рассматривая задачу о равновесной огранке монокристалла, мы пришли к заключению, что основным ее элементом является плоская грань, равномерно и плотно заселенная атомами. Между тем в реальных условиях грань кристалла отнюдь не идеально плоска, тем более если она образует малый угол с поверхностью с малыми индексами. Такая грань называется вицинальной. Согласно современным представлениям [67], [68], на вицинальных гранях могут находиться ступени, высота которых равна одному или нескольким атомным расстояниям, и одиночные адсорбированные атомы, блуждающие по поверхности отдельных ступеней.

Адсорбированные атомы на кристаллической поверхности, находящейся в контакте с насыщенным паром, обладают значительной подвижностью и их присутствие на грани делает ее не идеально гладкой. Концентрация адсорбированных атомов (n_S) определяется соотношением

$$n_S = n_{S_0} e^{-\frac{W_S}{kT}}, \quad (22)$$

где n_{S_0} — поверхностная плотность атомов;

W_S — энергия активации перехода атома из положения адсорбции на ступени (изломе) в положение адсорбции на плоской поверхности.

Средняя величина перемещения молекулы по поверхности в адсорбированном состоянии:

$$\lambda_S \approx (D_S \tau_S)^{1/2},$$

где D_S — коэффициент поверхностной диффузии;

τ_S — среднее время жизни атома в состоянии адсорбции, т. е. время, в течение которого он будет мигрировать по поверхности.

Так как

$$D_S \approx a^2 \nu e^{-\frac{u_S}{kT}},$$

$$\tau_S \approx \frac{1}{\nu} e^{+W_S/kT},$$

$$\lambda_S \approx a \exp \left(\frac{W'_S - u_S}{2kT} \right), \quad (23)$$

где W'_S — энергия испарения молекулы;

u_S — энергия активации перехода между двумя соседними положениями равновесия молекулы, которые находятся на расстоянии a ;

$\nu \approx 10^{13} \text{сек.}^{-1}$ — частота колебаний.

В связи с тем, что $W'_S - u_S > kT$ с ростом температуры λ_S убывает. Если u_{AA} — энергия взаимодействия между ближайшими соседями, то $W'_S \approx 3u_{AA}$, $u_S \approx u_{AA}$. Тогда $\lambda_S \approx a \cdot \exp \left(\frac{u_{AA}}{kT} \right) \approx 3 \cdot 10^2 a$ (при $\frac{u_{AA}}{kT} \approx 5-6^*$), т. е. $\lambda_S \gg a$.

Поверхность вицинальной грани может рассматриваться как состоящая из ступенек. Если грань (в случае двумерного кристалла) имеет индексы $[n, 1]$, то ступени образуются путем чередования перемещений по горизонтали на n единиц, кратных периоду решетки, и на одну единицу по вертикали. Заметим, что так как у вицинальных граней $n \gg 1$, то, несмотря на ступенчатость, они обладают способностью зеркально отражать свет.

Вицинальные грани имеют удельную поверхностную энергию σ_φ , мало отличающуюся от энергии основной (плоской) грани σ_0 . Отнесенная к единице длины основной грани величина σ_φ может быть записана в виде

$$\sigma_\varphi = \sigma_0 + N W = \sigma_0 + \frac{W}{\delta} \operatorname{tg} \varphi, \quad (24)$$

где

$N = \frac{1}{\delta_n} = \frac{1}{\delta} \operatorname{tg} \varphi$ — общее число ступеней на единице длины основной грани (δ_n — длина одной ступени);

W — дополнительная энергия, связанная с наличием одной ступени.

При больших значениях n (и соответственно малых значениях угла φ) отличие σ_φ от σ_0 весьма мало и, таким образом, существование вицинальных граней термодинамически оправдано.

При температуре абсолютного нуля ступени вицинальных граней будут гладкими. Однако при $T > 0$ края ступеней долж-

* Заметим, что так как $Q_i = \frac{N_0 Z_0}{2} u_{AA}$, то $u_{AA} = \frac{2Q_i}{N_0 Z_0}$ при $Z = 12$,

$$u_{AA} \approx \frac{Q_i}{6N}.$$

ны флуктуационным путем «изъявляться» вследствие появления изломов, выступов и впадин, т. е. поверхность вицинальной грани будет обладать сложной микрошероховатостью, обусловленной наличием ступеней (террас) и их изъявленностью. Среднее расстояние между изломами на данной ступени изменяется с температурой по закону [61], [68]:

$$\bar{l} \approx \frac{\delta}{2} e^{\frac{W'}{kT}}, \quad (25)$$

где W' — энергия, необходимая для образования излома.

При $\frac{W'}{kT} \approx 5-6$ значения \bar{l} в 10—100 раз больше δ . Разумеется, образующиеся изломы во времени не стабильны и определяемая здесь величина \bar{l} носит характер средней.

Описанный вид несовершенства строения кристаллической грани играет весьма важную роль во многих процессах и явлениях. Наличие изломов на ступенях приводит к частичному изменению характера анизотропии поверхностного натяжения. Это изображено на рис. 5 пунктирной линией. Сглаживание угловых точек усиливается с повышением температуры кристалла. Еще более существенно, что наличие изломов на ступенях вицинальных граней значительно изменяет кинетику роста кристалла из газовой фазы, расплава и раствора. В этом случае развитие очередной плоскости растущего кристалла не нуждается в флуктуационном образовании двумерного зародыша, а может осуществляться вследствие пристраивания атомов к местам изломов, которые всегда имеются на ступенях. Так происходит слоистый рост кристаллов, который не предполагает зародышей флуктуационного происхождения и подобен спиральному росту, осуществляющемуся благодаря наличию выхода на поверхность винтовых дислокаций [69], [70].

Изломы на поверхности ступеней, как отмечено в [67], являются «активными» точками, определяющими каталитическое действие поверхности различных кристаллических тел на кинетику химических реакций между адсорбированными на этой поверхности веществами¹.

5. ШЕРОХОВАТОСТЬ ПЛОСКОСТИ ПРОИЗВОЛЬНОГО СЕЧЕНИЯ КРИСТАЛЛА

Выше рассматривалась структура кристаллической плоскости, повернутой по отношению к равновесной на малый угол. Рассмотрим теперь структуру плоскости произвольного сечения кристалла, т. е. пересекающейся с «равновесными» гранями

¹ Подробнее об этом см. монографию С. З. Рогинского [16].

под произвольным углом. Наличие такой плоскости в кристалле является своеобразным макроскопическим дефектом, отличающим рассеченный кристалл от ограненного плоскостями с малыми индексами и, таким образом, имеющего равновесную огранку.

Знание особенностей структуры такой плоскости существенно во многих практически важных случаях, в частности при использовании прецизионных металлических деталей в области высоких температур, при изучении структуры металлов и сплавов с помощью методов высокотемпературной металлографии и др.

В связи с анизотропией $\sigma(\vec{n})$ минимум поверхности и минимум поверхностной энергии реализуются не совместно. Можно ожидать поэтому, что плоскость произвольного сечения кристалла при высокой температуре не должна сохранять гладкость, принудительно заданную ей шлифовкой и полировкой. Очевидно, такая плоскость покрывается системой ступеней при наличии, разумеется, молекулярного механизма, способного перестроить поверхность за обозримое время.

Теоретически вопрос о существовании и равновесной форме ступеней на бесконечной поверхности произвольно ориентированной плоскости сечения кристалла рассмотрен Лифшицем и Черновым [71], исследовавшими двумерный случай.

Согласно [71] (если $\sigma(\vec{n})$ анизотропно), поверхность произвольного сечения кристалла будет иметь минимальную энергию при профиле, состоящем из прямолинейных участков, длины которых определяются ориентацией плоскости сечения относительно направления плотной упаковки. Появляющиеся плоскости совпадают с присутствующими в равновесной форме замкнутого кристалла. Таким образом, плоскость произвольного сечения кристалла в равновесии имеет ступенчатую структуру в том случае, если на равновесной форме замкнутого кристалла имеются ребра. Напомним, что выше рассматривался двумерный кристалл. В реальном трехмерном случае при произвольной ориентации плоскости сечения кристалла элементы шероховатости могут иметь вид не ступеней, а пирамидальных выступов. Заметим также, что термодинамическое рассмотрение задачи о равновесных формах ступеней шероховатости приводит к заключению о том, что ступени имеют стабильную во времени форму.

Обратимся к экспериментальным работам, в которых изучалась макроскопическая шероховатость поверхностей кристаллических тел. Некоторые закономерности развития макроскопической шероховатости наблюдались в работах, посвященных так называемому термическому травлению поверхностей кристалла.

Отдельные сведения о закономерностях образования макроскопических ступеней шероховатости в связи с атмосферой отжига содержатся в работах [73], [74]. Картина термического травления поверхностей серебра при отжиге в атмосфере кислорода и в атмосфере воздуха близки. Отжиг в атмосфере азота практически не выявляет полосчатости; отжиг серебра в атмосфере водорода также не дает отчетливой картины термического травления.

Систематические исследования форм макроскопических ступеней шероховатости, возникающих при термическом травлении на поверхности монокристаллов серебра и каменной соли, содержатся в работах [76], [77]. Здесь формы ступеней поставлены во взаимосвязь с величиной поверхностной энергии соответствующих граней кристалла. Основным качественным результатом этих работ заключается в установлении зависимости формы возникающих ступеней от ориентации плоскости произвольного сечения кристалла, на которой ступени наблюдаются.

В результате длительного (~ 10 дней) термического (при 900°C) травления на воздухе монокристаллических пластинок серебра [76] на их поверхности возникла система ступеней шероховатости; каждая ступень была огранена плоскостями двух типов с различным характером отражения света. Одна плоскость («простая»), близкая по ориентации к (100) или (111), давала отчетливый рефлекс; другая («сложная») ¹ диффузно рассеивала свет и не являлась гладкой плоскостью с минимальными индексами. Появление в качестве «простой» плоскости (100) или (111) определялось исходной ориентацией плоскости, на которой возникают ступени шероховатости. Характерные структуры поверхности монокристаллов серебра изображены на рис. 6 [76]; рядом с микроструктурами на стереографическом треугольнике изображены ориентации исходных сечений кристалла. Плоскость сечения *A* близка по ориентации к плоскости (111); при термическом травлении на ней возникают ступени с «простой» плоскостью (111). Плоскость сечения *B* наклонена на 5° по отношению к плоскости (100); эта «простая» плоскость и обнаруживается при термическом травлении, занимая большую часть поверхности. В некоторых случаях, как на поверхности сечения *B*, когда исходная плоскость значительно смещена по отношению к плоскостям с малыми индексами и проектируется в середине стереографического треугольника, могут возникнуть две системы ступеней шероховатости термического травления — с «простыми» плоскостями (100) и (111).

¹ Строго говоря, «простая» плоскость является простой постольку, поскольку имеющиеся на ней пологие ступени не разрешаются интерферометрически.

Шероховатость, возникающую после высокотемпературного отжига, удобно характеризовать величиной $q = \frac{S_n}{S_o}$, где S_n — площадь проекции простой плоскости, S_o — общая проектируемая площадь поверхности. Для плоскостей разных ориентаций величина q увеличивается по мере уменьшения угла смещения травящейся плоскости по отношению к плоскости с малыми индексами [76].

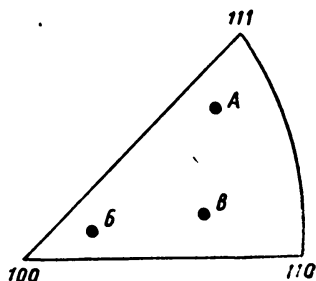
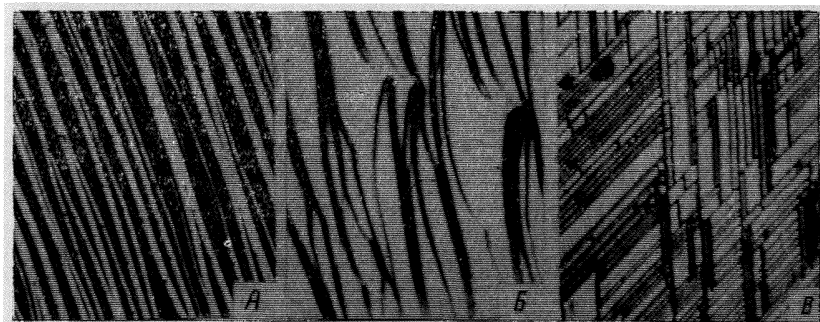


Рис. 6. Макроскопические ступени на поверхностях серебра, ориентированных различным образом; соответствующие ориентации указаны на стереографическом треугольнике (слева), $\times 500$



Наличие ограничения каждой макроскопической ступени шероховатости «простой» и «сложной» плоскостями подтверждается также и результатами работы [77], в которой изучался рельеф поверхностей сечения монокристаллов NaCl после высокотемпературного отжига в атмосфере собственных паров. Типичная структура поверхности изображена на рис. 7. Характер изломов интерферометрических линий отчетливо свидетельствует о наличии гладкой «простой» плоскости и «сложной» плоскости, которая покрыта системой мелких ступеней. Эти ступени являются следствием вторичного травления «сложной» плоскости и наблюдались также на «сложных» плоскостях, образующихся на монокристаллах серебра.

Данные о геометрии ступеней шероховатости могут быть использованы для суждения об относительных величинах поверхностной энергии различных «простых» и «сложных» плоскостей.

Между величиной L (см. рис. 8) и углами, определяющими ориентацию плоскостей, имеют место соотношения:

$$L = \frac{\operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \beta}; \quad 1 - L = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \beta}.$$

Можно предположить, что поверхностная энергия произвольной плоскости кристалла практически не зависит от ориен-

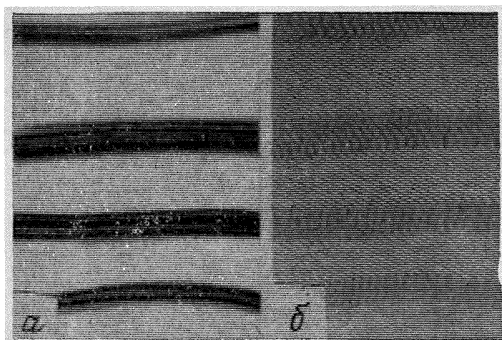


Рис. 7. «Простые» и «сложные» ступени на поверхности монокристалла $\times 270$ [77]:

a — снимок, сделанный под микроскопом; b — интерферометрическая картина того же участка

тации этой плоскости, за исключением плоскостей с малыми индексами, т. е. функция $\sigma(\vec{n})$, описывается сферой с острыми минимумами вблизи ориентации граней, представленных в равновесной огранке кристалла (см. рис. 5). В этом предположении общая поверхностная энергия на единицу площади первоначальной поверхности произвольного сечения кристалла (σ_r) запишется:

$$\sigma_r \approx \frac{\sigma_s \cdot \sin \beta + \sigma_c \cdot \sin \alpha}{\sin(\alpha + \beta)}, \quad (26)$$

где σ_s и σ_c — удельная поверхностная энергия «простой» и «сложной» плоскостей.

Величина σ_r имеет минимальное значение при $\frac{\sigma_s}{\sigma_c} = \cos(\alpha + \beta)$ и таким образом определение отношения σ_s/σ_c сводится к измерению углов α и β . Из опытов [76] следует, что угол между «сложной» и «простой» плоскостью, равный $[2\pi - (\alpha + \beta)]$, оказывается практически не зависящим от исходной ориентации плоскости, если образующаяся «простая» плоскость имеет те же индексы, т. е. $\cos(\alpha + \beta) = \text{const}$. Если исходная поверхность так ориентирована, что угол между ней и «простой» плоскостью пре-

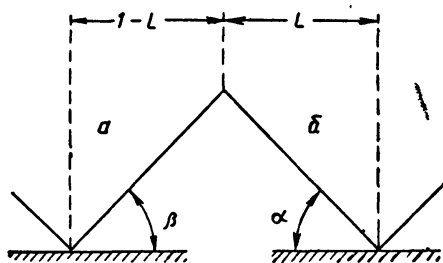


Рис. 8. Схематическое изображение расположения «сложной» (а) и «простой» (б) плоскостей

восходит ($\alpha + \beta$), травление не происходит. Таким образом, предположение о практической независимости поверхностной энергии плоскости с неминимальными индексами от ее ориентации подтверждается описанными опытами.

Вопросу о кинетике зарождения и развития макроскопических ступеней шероховатости посвящены лишь отдельные работы: [76], [78], [79], и имеющиеся сведения еще недостаточны для создания последовательных представлений о кинетике процесса. При изучении ранней стадии появления ступеней при термическом травлении плоской поверхности поликристаллической меди [78], [79] было отмечено, что на начальных стадиях

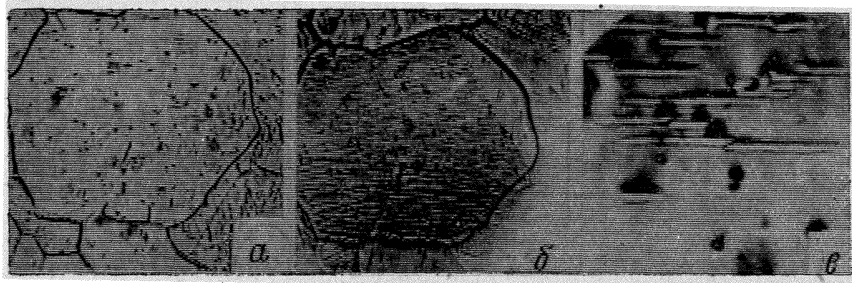


Рис. 9. Зарождение и развитие ступеней макроскопической шероховатости в произвольном сечении поликристаллического образца меди. Отжиг в вакууме при 950° . Время выдержки: 2 мин. (а и в) и 30 мин. (б).

Вид зародышей естественной шероховатости, $\times 1000$ [79]

отжига шероховатость появляется не в форме готовых ступенек, пересекающих все зерно, а в виде прерывистых линий, которые в пределах зерна строго параллельны. По мере отжига отдельные штрихи удлиняются, образуя систему параллельных ступеней (рис. 9, а, б). На раннем этапе развития будущие ступеньки шероховатости имеют форму веретена, пересеченного плоскостью, в которой лежит его ось (рис. 9, в). Эти веретенообразные штрихи могут описываться как зародыши будущих ступеней шероховатости. Введение такого понятия правомерно, так как в данном случае можно указать причины, определяющие критический размер жизнеспособности зародыша. Если зародыш упрощенно представить в форме шатра, то критический размер определится конкуренцией между уменьшением поверхностной энергии в связи с появлением боковых поверхностей зародыша — шатра и увеличением ее в связи с появлением торцовых поверхностей. Отношение длины зародыша — шатра к его ширине с изменением угла ϕ между плоскостью сечения кристалла и плотноупакованной плоскостью должно изменяться немонотонно.

Видимый зародыш ступени шероховатости может образовываться путем слияния микроступеней вследствие их взаимодействия. В [77] показано, что макроскопические ступени шеро-

ховатости на поверхности монокристалла NaCl появляются лишь тогда, когда плоскость, секущая кристалл, наклонена по отношению к плоскости (100) на угол $\varphi^* > \arctg \frac{6}{100}$. Для плоскости (110) аналогичное условие имеет вид $\varphi^* > \arctg \frac{13}{100}$. Этот результат может означать, что слияние микроступеней возможно, когда они находятся на расстоянии порядка нескольких межатомных (от 6 до 13).

Особенности кинетики более поздних стадий процесса были исследованы в работе [77], в которой развитие ступеней шероховатости изучалось в равновесных условиях (в замкнутом объеме) на поверхностях (110), (120), (130), (140), (150), (180) монокристаллов NaCl. Эти опыты являются своеобразным видоизменением опытов Лукирского [80], изучавшего изменения формы монокристалльных шаров и цилиндров каменной соли при высокотемпературном отжиге. В [77] была обнаружена немонотонная кинетика развития ступеней шероховатости: в начале процесса (при изотермическом отжиге) на поверхности появляются мелкие ступени, которые со временем увеличиваются. Как и в случае серебра [76], образующиеся ступени шероховатости огранены плоскостями, различно отражающими свет. Одна из них светлая, а другая темная вследствие диффузного рассеяния света. На некотором этапе сформировавшиеся ступени «размываются». При дальнейшем отжиге ступени шероховатости снова появляются, укрупняются и опять «размываются». Таким образом, когда кристалл находится в равновесии с собственным паром, кинетика развития макроскопических ступеней шероховатости немонотонна и состоит из последовательных этапов, каждый из которых включает рост и «размытие» ступеней. Ступени, возникающие на каждом последующем этапе, более близки к равновесной форме. Об этом свидетельствуют характер изменения контура ступеней, построенного по данным об углах изломов интерферометрических линий, и уменьшение суммарной поверхностной энергии шероховатости (σ_T), которую определяли из соотношения $\sigma_T/\sigma_S = \cos \beta$ [76].

Указанная немонотонная кинетика развития ступеней шероховатости еще нуждается в теоретическом описании. Принципиальная возможность изменения формы макроскопических ступеней теоретически обсуждалась Френкелем [67]. Френкель, однако, предполагал, что этот процесс должен носить монотонный характер и явиться следствием «поворота» грани с минимальными индексами как целого. Естественно, такой процесс должен был бы иметь характерное время существенно большее, чем процесс изменения формы отдельной макроскопической ступени, линейный размер которой значительно меньше, чем вся плоскость.

В работе [81] наличие макроскопических ступеней естественной шероховатости объясняется как следствие коробления приповерхностного слоя под влиянием сжимающих напряжений, возникающих при нагреве образца. Несостоятельность такой точки зрения следует из предыдущего изложения и подробно обсуждена в статье [82].

В заключение заметим, что практически все экспериментальные исследования, в которых изучалось строение поверхности со сложными индексами, не дают полной уверенности в том, что наблюдавшиеся в них структуры сформировались в равновесных условиях. Однако, как это следует из предыдущего изложения, стремление к уменьшению свободной поверхностной энергии в большинстве описанных экспериментов определило направление процессов, происходящих на поверхности.

6. МЕЖЗЕРЕННЫЕ «КАНАВКИ» И ЯМКИ ТЕРМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

Разновидностью дефектов гладкой поверхности сечения поликристалла, возникающих при высокотемпературном отжиге, являются канавки, которые возникают на границах между зернами, и ямки травления в местах пересечения линий дислокаций с поверхностью.

Межзеренные канавки термического травления неизменно возникают при отжиге поликристаллического тела в условиях равновесия с собственными парами или когда эти пары отводят с поверхности образца. Характерные канавки, возникшие на поверхности поликристаллической меди, изображены на рис. 10.

Вдоль линии, где межзеренная граница пересекается с плоскостью сечения поликристаллического тела, действуют три силы, обусловленные наличием поверхностной энергии на границе между зернами и собственно поверхностного натяжения соседних зерен на границе с вакуумом (см. рис. 10, б). Очевидно, что в вершине канавки должно выполняться условие равновесия:

$$\sigma_{ik} = \sigma_{ko} \cos \alpha_k + \sigma_{io} \cos \alpha_i \quad (27)$$

или в предположении, что

$$\sigma_{ko} = \sigma_{io} = \sigma_o$$

и межзеренная граница расположена нормально к плоскости шлифа, т. е. канавка симметрична ($\alpha_i = \alpha_k = \alpha$):

$$\sigma_{ik} = 2 \sigma_o \cdot \cos \alpha. \quad (28)$$

В выражениях (27) и (28) σ_{ko} и σ_{io} поверхностные энергии i -того и k -того зерен на границе с собственным паром, σ_{ik} — поверхностная энергия на границе между зернами.

Строго говоря, в уравнениях (27) и (28) следует учитывать анизотропию коэффициента поверхностной энергии, т. е. величины $\frac{\partial \sigma_{k0}}{\partial \alpha_k}$ и $\frac{\partial \sigma_{l0}}{\partial \alpha_l}$. Их учет может, однако, оказаться существенным лишь тогда, когда величина σ_{ik} мала. Это может иметь место тогда, когда канавка термического травления развивается на границе слабо дезориентированных зерен или на границе когерентных двойников отжига (см. [355], [356]).

Развитие канавки осуществляется в условиях конкуренции двух тенденций: расширения канавки, которое сопровождается

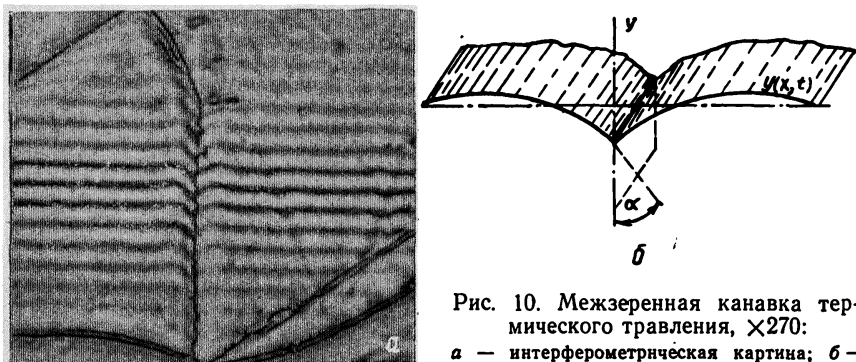


Рис. 10. Межзеренная канавка термического травления, $\times 270$:
а — интерферометрическая картина; б — схема профиля

уменьшением поверхностной энергии, и сопутствующего этому процессу углубления канавки, которое должно происходить, чтобы выполнялось условие (28).

Соотношение (28) во многих работах [83] было использовано для нахождения отношения σ_{ik}/σ_0 по данным об экспериментально определяемом угле при вершине канавки $\gamma = 2\alpha$. Найденные в этих работах угловые зависимости отношения согласуются с представлениями о дислокационной структуре малоугловых границ [84].

Последовательное обсуждение механизма и кинетики развития канавок травления содержится в работе Муялинса [85] и строится на следующих предположениях:

1. Развитие канавки осуществляется в условиях, когда поликристаллическое тело находится в равновесии с собственными парами.

2. Анизотропией поверхностного натяжения на границе кристалл — собственные пары можно пренебречь. Это предположение практически всегда оправдывается (для кубических металлов), за исключением редких случаев, когда произвольное сечение одного из зерен будет близким к плоскости, представленной в равновесной огранке кристалла. Это, в частности, следует из опытов Мура [76], изучавшего развитие шероховатости на поверхности серебра.

3. Кинетика развития канавки определяется переносом вещества либо через газовую фазу, либо с помощью механизма поверхностной диффузии. Предполагается, что принципиально возможный механизм объемной диффузии существенно на кинетику процесса не влияет. Это предположение справедливо, когда ширина канавки (L) такова, что поток объемной диффузии $\vec{j}_o \sim D_o \nabla \xi_o L$ мал по сравнению с потоком поверхностной диффузии $\vec{j}_s \sim D_s \nabla \xi_s \delta'$, т. е. когда $L < \frac{D_s}{D_o} \delta'$. В приведенных формулах

$\nabla \xi_o$ и $\nabla \xi_s$ — градиенты объемной и поверхностной концентрации вакансий, а δ' — толщина приповерхностного слоя, в котором осуществляется поток «поверхностной» диффузии (см. далее). Так как $D_s/D_o \sim 10^5 - 10^6 \delta' \sim 10^{-7}$ см, то $L \leq 10^{-3} - 10^{-2}$ см.

4. Угол при вершине канавки велик. Это условие, как правило, соблюдается в связи с малостью отношения σ_{ih}/σ_o [см. формулу (28)].

Следуя работе [85], рассмотрим вопрос о равновесном профиле симметричной канавки и о кинетике ее развития с помощью механизма поверхностной диффузии и переноса вещества через газовую фазу.

Направленный поток поверхностной диффузии осуществляется под влиянием градиента химического потенциала (μ_s), зависящего от кривизны профиля поверхности (K). Связь между величинами μ_s и K определяется соотношением

$$\mu_s = \sigma \Omega K + \mu_o. \quad (29)$$

Величина потока поверхностной диффузии определяется формулой:

$$\vec{j}_s = V n_s, \quad (30)$$

где $V = D_s^a \nabla \xi_s$ — скорость потока;

$n_s = \frac{1}{\delta^2}$ — число атомов на единице поверхности.

Так как

$$\mu_s = kT \ln \xi_s + \mu_o,$$

то

$$\nabla \xi_s = \frac{\xi_s}{kT} \nabla \mu_s$$

и учитывая, что

$$D_s = D_s^a \xi_s$$

получим окончательно

$$V = -D_s \frac{\sigma \Omega}{kT} \frac{\partial K}{\partial s}.$$

Таким образом,

$$\vec{j} = -D_S \frac{\Omega \sigma' n_S}{kT} \frac{\partial K}{\partial S}. \quad (31)$$

Воспользовавшись полученным выражением для потока поверхностной диффузии, можно [85] получить дифференциальное уравнение, описывающее кинетику изменения профиля канавки. В рассматриваемом случае (см. рис. 11):

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = -BY''''', \quad (32)$$

где

$$B = \frac{D_S \sigma \Omega^2}{kT} n_S = \frac{D_S \sigma \delta^4}{kT}.$$

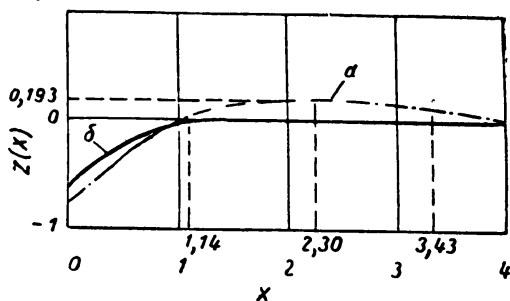


Рис. 11. Стабилизированные профили полуканавки термического травления [85]:
а — механизм поверхностной диффузии; б — механизм испарения и конденсации

Решение уравнения (32) должно быть найдено при следующих граничных условиях:

$$Y(x, 0) = 0; Y'(0, t) = \operatorname{tg} \beta = q; Y'''(0, t) = 0. \quad (33)$$

Последнее условие означает, что диффузионный поток в вершине канавки отсутствует. Решение (30) с учетом (33) записывается в виде

$$Y(x, t) = q(Bt)^{1/4} [-0,780 + u - 0,288u^2], \quad (34)$$

где

$$u = \frac{x}{(Bt)^{1/4}} \quad \text{и} \quad 0 < u < 1.$$

Воспользовавшись (34), можно получить стабилизированную форму профиля, изображенную на рис. 10. Атомы из области, непосредственно прилегающей к межзеренной границе, вследствие

поверхностной диффузии скапливаются вдоль берегов канавки, образуя бугры. Со временем стабилизовавшаяся форма профиля канавки остается неизменной, при этом глубина канавки (d_D) и расстояние между буграми (S_D) изменяется по закону

$$d_D = 0,973q (Bt)^{1/4}; \quad (35)$$

$$S_D = 4,6 (Bt)^{1/4}. \quad (36)$$

Отношение $\frac{d_D}{S_D} = \frac{q}{4,73}$ от времени не зависит, что является следствием постоянства формы профиля. Заметим, что экспериментально найденные зависимости $d = \varphi(t)$ и $S = \varphi(t)$ могут быть использованы для нахождения величины коэффициента поверхностной самодиффузии (см. далее).

Развитие канавки с помощью механизма переноса вещества через газовую фазу происходит вследствие зависимости равновесной упругости паров над участком искривленной поверхности от ее кривизны. Избыточное давление, обусловленное кривизной, определяется согласно известному соотношению $\Delta P \sim K$ [см. (8)]. Вследствие того, что $\Delta P \neq 0$, возникнет направленный поток атомов из участков с большей кривизной к участкам с меньшей кривизной, т. е. из области канавки к плоским участкам образца. Соответствующий поток атомов через газовую фазу определится соотношением

$$\Delta \vec{j} = \frac{\Delta P}{(2\pi mkT)^{1/2}} = K \frac{P_0 \sigma \Omega}{(2\pi m)^{1/2} (kT)^{3/2}}. \quad (37)$$

В рассматриваемом случае уравнение, описывающее кинетику изменения профиля канавки, имеет вид [85]

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = AY'', \quad (38)$$

где

$$A = \frac{P_0 \Omega^2 \sigma}{(2\pi m)^{1/2} (kT)^{3/2}}.$$

Профиль канавки, следующий из уравнения (38), с учетом граничных условий:

$$Y(x, 0) = 0; \quad Y'(0, t) = \operatorname{tg} \beta = q \quad (39)$$

изображен на рис. 10. Глубина канавки (d_r) при «газовом» механизме ее развития со временем изменяется по закону

$$d_r = -1,13q (At)^{1/2}, \quad (40)$$

при этом форма профиля канавки остается неизменной. В соотношении (40) содержится принципиальная возможность по дан-

ным о скорости углубления канавки определить поверхностную энергию на границе кристалл — насыщенные пары.

Относительная роль каждого из двух рассмотренных механизмов может быть легко оценена, если рассмотреть безразмерное отношение

$$\frac{d_r}{d_D} \approx \frac{P_0^{1/2}}{D_S^{1/4}} t^{1/2}. \quad (41)$$

Из (41) следует, что: 1) на ранней стадии процесса развитие канавки в основном определяется поверхностной диффузией, роль которой со временем убывает; 2) с повышением температуры возрастает относительная роль переноса вещества через газовую фазу. Элементарные оценки свидетельствуют о том, что

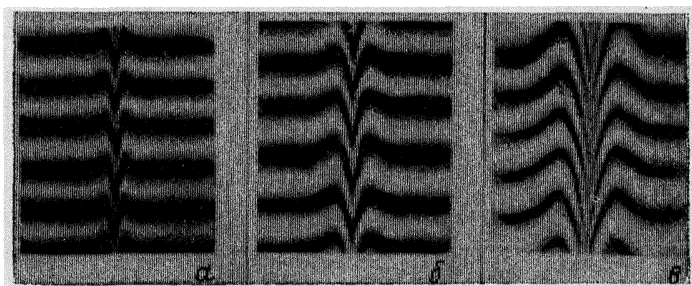


Рис. 12. Развитие межзеренной канавки на бикристалле меди при 1000° [87]; выдержка в течение 1 (а), 16 (б) и 81 (в) часа

для металлов с не очень большой упругостью паров (медь, золото, никель, железо) развитие термического травления, вплоть до температур, близких к плавлению, должно в основном определяться поверхностной диффузией.

Изложенное описание процесса развития канавок экспериментально было проверено в работах [86], [87], в которых изучались бикристалльные образцы меди, т. е. металла, в котором развитие канавок в основном должно определяться механизмом поверхностной диффузии. Канавки, формировавшиеся на границе специально выращенных бикристаллов, были симметричными и имели определенный угол при вершине, определяющий величину $q = \operatorname{tg} \beta$. Процесс развития канавки со временем в условиях изотермического отжига иллюстрируется интерферометрическими снимками (рис. 12). Сопоставление экспериментальных данных с теорией Муллинса можно осуществить, во-первых, проверив соотношения (35), согласно которым и ширина и глубина канавки со временем меняются по закону $\sim t^{1/4}$, и, во-вторых, определив коэффициент поверхностной самодиффузии (D_S) по форме профиля канавки.

Представив уравнение (34) в виде $Y = ax + bx^2$, можно для коэффициента самодиффузии записать выражение

$$D_s \approx \frac{kT}{\sigma \Omega^2 n_s^t} \left[- \frac{0,288q}{b} \right]^4. \quad (42)$$

Величины q и b определяются [87] по профилю восходящей ветви «канавки». Воспользовавшись известными значениями

$$\Omega = 1,18 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3, \quad n_s = \Omega^{-1/3} = 1,93 \cdot 10^{15} \text{ атом/см}^3,$$

$$\sigma \approx 1670 \text{ эрг/см}^2,$$

авторы работы нашли:

$$D_s(T = 1065^\circ \text{C}) = (12,5 \pm 1,2) 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D_s(T = 930^\circ \text{C}) = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Эти значения хорошо согласуются с найденными другими методами (см. далее), что свидетельствует о правильности теоретического описания [85] процесса развития канавки с помощью механизма поверхностной диффузии.

В случае некубических металлов форма канавок может оказаться существенно отличной от обсуждавшейся выше. Так, профиль канавки термического травления в поликристаллическом олове, как это показано в работе Микура [88], может в некоторой степени определяться взаимным скольжением зерен вдоль границы между ними.

Обратимся к вопросу о ямках, возникающих вследствие термического травления в местах пересечения линии дислокаций с плоскостью образца. Физическая причина, обуславливающая появление ямок термического травления, вообще говоря, та же, что и в случае появления канавок.

Появление «ямки» в месте пересечения линий дислокации с поверхностью образца, находящегося при высокой температуре в атмосфере собственных паров, энергетически оправдано, когда увеличение поверхностной энергии, связанное с развитием поверхностей ямки (E_s), компенсируется уменьшением энергии кристалла (E_v) в связи с тем, что часть искаженного кристалла, которая находится вблизи дислокационной линии, уходя из этой области, пристраивается к равновесной решетке. Форма возникающей ямки травления должна определяться условием

$$E_s \geq E_v.$$

Как и канавки, ямки термического травления могут развиваться с помощью и механизма переноса вещества через газовую фазу и механизма поверхностной диффузии. Феноменологическое рассмотрение условий, при которых возможно возникновение ямок травления на дислокациях в случае, когда их развитие определяется процессом испарения, содержится в статье Ка-

брера [89]. Испарение атомов с поверхности кристалла, пересекающей выходы винтовых дислокаций, может не сопровождаться появлением ямок термического травления, если $\Delta\mu = \mu_k - \mu_r$ (μ_k — химический потенциал молекулы в кристалле, μ_r — химический потенциал молекулы в газовой фазе) достаточно мало. В этом случае витки спиралей испарения находятся на большом расстоянии друг от друга, а поверхность кристалла остается практически плоской. С ростом $\Delta\mu$ расстояние между последовательными витками становится меньше и ямка делается видимой. Если скорость испарения на дислокации

$$J_d \approx \delta \nu_d e^{-\Delta G_d/kT}, \quad (43)$$

а скорость испарения в некоторой точке плоской поверхности

$$J_s \approx \delta \nu_p e^{-\Delta G_p/kT}, \quad (44)$$

то условие появления ямки травления запишется в виде

$$J_d > J_s. \quad (45)$$

При этом J_d должно превосходить некоторое минимальное значение. В (43) и (44) ν — частотные множители, а $\delta \sim 10^{-8}$ см — высота ступени, ΔG — энергия активации образования зародыша. В [89] устанавливается взаимосвязь между величиной вектора Бюргерса (b), характеризующего данную дислокацию, и критическим значением величины $\Delta\mu = \Delta\mu^*$, при котором будут образовываться термические ямки травления:

$$\Delta\mu^* \approx \frac{\pi\sigma^2 Q}{\tau b^2}. \quad (46)$$

Здесь σ — поверхностная энергия единицы длины поверхности ступени;

$\tau \approx 10^{11}$ эрг/см² — комбинация упругих констант.

Из (46) вытекает естественное следствие, согласно которому величина $\Delta\mu^*$ убывает с ростом вектора Бюргерса.

Экспериментально ямки термического травления наблюдались вблизи полос скольжения и двойниковых прослоек в монокристаллах сурьмы [90] и кристаллах других металлов [91], [92].

ГЛАВА III

СГЛАЖИВАНИЕ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ ДЕФЕКТОВ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

7. ТЕОРИЯ ПРОЦЕССА

Сглаживание (нивелировка) на поверхности твердого тела макроскопических дефектов типа впадин или выпуклостей сопровождается уменьшением свободной поверхностной энергии вследствие уменьшения суммарной поверхности. Рассмотренный выше процесс развития поверхности (появление ступеней шероховатости) и процесс уменьшения поверхности вследствие сглаживания макроскопических дефектов отнюдь друг друга не исключают, а должны происходить одновременно, так что сглаживающаяся со временем поверхность кристалла будет покрыта ступенями «естественной шероховатости». Заметим, что в связи с различием «характерных» линейных размеров ступени шероховатости и макроскопического дефекта поверхности скорости образования шероховатости и сглаживания дефекта будут различны. Если же различие характерных линейных размеров велико, различными могут оказаться также и механизмы, в основном обуславливающие появление ступеней шероховатости и сглаживание макроскопического дефекта.

В общем случае дефекты поверхности могут иметь самую различную форму — от длинных и острых игл (или соответственно глубоких трещин), произвольно ориентированных относительно поверхности, до пологих выступов (впадин), слабо отклоняющихся от гладкой поверхности.

При изложении теории сглаживания поверхностных дефектов будем различать два предельных случая: а) «крутые» (острые) дефекты с участками, образующими значительный угол с поверхностью (рис. 13, а); б) «пологие» дефекты, слабо отклоняющиеся от первоначальной поверхности и не имеющие крутых наклонов (рис. 13, б). Дефектами первого типа являются острые выступы в форме бугров, игл, глубокие трещины и царапины. В частности, моделью «дефекта» первого типа является проволочка или сферическая порошокка на начальной стадии процесса припекания к плоской поверхности.

Примером дефектов второго типа служат неглубокие царапины с тупым углом при вершине. Рассмотрим задачу о кинетике сглаживания «крутых» и «пологих» дефектов в двух случаях: когда можно пренебречь анизотропией коэффициента поверхностной энергии и когда ею нельзя пренебречь. Сглаживание «пололого» дефекта можно рассматривать как заключительную стадию сглаживания «крутого» дефекта.

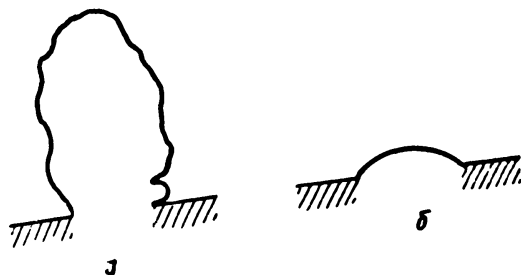


Рис. 13. Схематическое изображение «крутого» (а) и «пололого» (б) дефектов

1. СГЛАЖИВАНИЕ «КРУТЫХ» ДЕФЕКТОВ БЕЗ УЧЕТА АНИЗОТРОПИИ КОЭФФИЦИЕНТА ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ

В процессе сглаживания «крутые» дефекты превращаются в «пологие» и затем исчезают («залечиваются»). Как начальная, так и завершающая стадия процесса сглаживания дефектов однокомпонентной системы может осуществляться с помощью четырех различных механизмов: 1) вязкое течение, 2) объемная самодиффузия, 3) поверхностная самодиффузия и 4) перенос вещества через газовую фазу путем испарения и последующей конденсации.

Рассмотрим вопрос о начальной стадии сглаживания «крутых» дефектов. Для оценки скорости процесса достаточно рассмотреть дефект, имеющий правильную форму шара на плоской поверхности¹. Рассмотрение такого дефекта позволяет также сопоставить результаты расчета и эксперимента. Обсудим кинетику процесса при четырех различных механизмах.

А. Механизм вязкого течения

В известной работе Френкеля [213] решена задача о слиянии двух сферических капель, соприкасающихся вначале в одной точке, путем вязкого течения под действием сил поверхностного натяжения. Нас интересует задача о слиянии сферической капли

¹ Приводимые ниже оценки, разумеется, в равной степени справедливы и для выпуклостей, и для впадин.

с плоской поверхностью, решение которой принципиально не отличается от данного Френкелем.

Предполагаем, что на начальной стадии капля сохраняет форму сферы радиуса r_0 , и тогда радиус круга, по которому соприкасается капля с плоскостью (с учетом малости α),

$$Y = r_0 \sin \alpha \approx r_0 \alpha,$$

где 2α — угол, под которым из центра капли видна хорда соприкосновения капли и плоскости. Здесь и далее учитывается, что на начальной стадии процесса угол α мал. Изменение поверхности системы капля — плоскость на начальной стадии слияния оказывается равным

$$\Delta S \approx \pi r_0^2 \alpha^2 + \pi Y^2 \approx 2\pi r_0^2 \alpha^2. \quad (47)$$

Работа сил поверхностного натяжения, отнесенная к единице времени, может быть записана в форме

$$-\sigma \frac{dS}{dt} \approx 4\pi r_0^2 \sigma \frac{d}{dt} \frac{\alpha^2}{2}. \quad (48)$$

Эту работу следует приравнять работе сил внутреннего трения, связанных с деформацией капли. Величина деформации равна

$$r(1 - \cos \alpha) \approx r \frac{\alpha^2}{2}.$$

Работа сил внутреннего трения, отнесенная к единице объема и времени, выражается формулой

$$2\eta \sum_i \sum_k v_{ik}^2,$$

где $v_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right)$ — тензор скорости деформации
 $(x_1 = X; x_2 = Y; x_3 = Z);$
 η — коэффициент вязкости.

В рассматриваемой задаче средний градиент скорости деформации

$$\gamma \approx \frac{dv}{dx} \approx \frac{1}{r} \frac{d}{dt} \left(r \frac{\alpha^2}{2} \right) \approx \frac{d}{dt} \left(\frac{\alpha^2}{2} \right)$$

и, таким образом, работа сил трения

$$A \approx \frac{8\pi}{3} r^3 \cdot 2\eta \cdot \gamma. \quad (49)$$

Приравнявая (48) и (49), получим

$$\gamma \approx \frac{3}{4\pi} \frac{\sigma}{r\eta}$$

или

$$\alpha^2 \approx \frac{3}{2} \frac{\sigma}{r\eta} \cdot t.$$

Так как

$$Y = r \alpha,$$

то

$$Y^2 = \frac{3}{2} \frac{r r \sigma}{\eta} t, \quad (50)$$

т. е. временная зависимость процесса описывается законом $Y^2 \sim t$.

Б. Механизм объемной диффузии

На рис. 14 дано графическое построение, необходимое для проведения расчета. Путем объемной самодиффузии вещество перемещается из области I в область II, вследствие чего центр сферической выпуклости приближается к плоскости на величину h . Такое направленное перемещение осуществляется под влиянием градиента концентрации вакантных узлов решетки («вакансий»), обусловленного наличием участка поверхности с большой отрицательной кривизной в месте сопряжения плоскости и сферы.

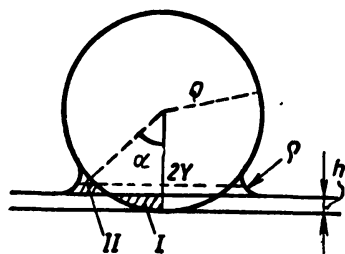


Рис. 14. Схематическое изображение начальной стадии сглаживания «крутого» дефекта

Избыточная концентрация вакансий вблизи внешней поверхности слоя II равна [94] (см. рис. 14):

$$\Delta = \sigma \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{Y} \right) \xi_0 \frac{\Omega}{kT} \approx \frac{\sigma}{\rho} \xi_0 \frac{\Omega}{kT} \quad (51)$$

с учетом того, что $Y \gg \rho$. Поток объема вещества определится уравнением

$$\frac{dV}{dt} \approx D_v \nabla \xi \cdot S,$$

где $\nabla \xi \approx \frac{\Delta}{Y}$ — градиент концентрации вакансий;

$$dV = S dY,$$

S — наружная поверхность слоя II.

Таким образом,

$$\frac{dY}{dt} = \frac{D \Omega}{kT} \frac{\sigma}{\rho Y}. \quad (52)$$

Из условия равенства объемов I и II и соотношения

$$\rho + h \approx \frac{Y}{2r}$$

следует, что

$$\rho \approx \frac{1}{4} \frac{Y^2}{r}.$$

С учетом найденного значения ρ после интегрирования из (52) получается

$$\frac{Y^4}{r} = 16 \sigma \frac{D_0 \Omega}{kT} t, \quad (53)$$

т. е. закон $Y \sim t^{1/4}$ *.

В. Механизм поверхностной диффузии

Градиент концентрации вакансий вдоль меридиана на поверхности сферы ($\xi = \xi_1$ при $\alpha = \alpha_1$ и $\xi = \xi_0$ при $\alpha = \alpha_0$, см. рис. 14) равен

$$\nabla \xi = \frac{1}{r} \frac{\partial \xi}{\partial \alpha} = \frac{1}{Y} \frac{\xi_1 - \xi_0}{\ln \frac{Y}{2r_0}}. \quad (54)$$

Приравняв поверхностный поток

$$2 \pi Y D_S \nabla \xi \delta'$$

(здесь D_S — коэффициент поверхностной самодиффузии вакансий, δ' — толщина приповерхностного слоя, в котором осуществляется «поверхностная» диффузия) скорости изменения объема приконтактной области

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi}{r} Y^3 \frac{dY}{dt}$$

и учтя, что

$$\xi_1 - \xi_0 = \frac{\sigma \Omega}{\rho kT} \xi,$$

получим

$$\frac{4 \sigma \Omega \delta D_S}{kT} = \frac{Y^5}{r^2} \ln \frac{Y}{2r} \cdot \frac{dY}{dt}. \quad (55)$$

После интегрирования (55) получаем

$$\frac{Y^6}{r^2} \left(\left| \ln \frac{Y}{2r_0} \right| + \frac{1}{6} \right) = \frac{4 \sigma \Omega \delta D_S}{kT} t. \quad (56)$$

* В работе Кучинского [93] получен закон $Y^5 \sim t$. Ошибка Кучинского, указанная Пинесом [94], обусловлена тем, что он принял $\nabla \xi \approx \frac{\Delta}{r}$, в то время как в данной задаче $\nabla \xi \approx \frac{\Delta}{Y}$ (см. рис. 14).

Г. Перенос вещества через газовую фазу

Предположим, что образец находится в замкнутом объеме в атмосфере собственных паров и что длина свободного пробега молекулы в газе значительно превосходит линейные размеры поверхностного дефекта ($\lambda \ll L$)¹.

Направленный поток вещества через газовую фазу в рассматриваемом случае возникает в связи с зависимостью равновесной упругости пара от кривизны поверхности. Избыточное давление (по сравнению с давлением над плоской поверхностью P_0) вблизи участка поверхности с радиусом кривизны r определяется соотношением (8).

Вещество испаряется на выпуклых участках поверхности дефекта и конденсируется на вогнутых.

В рассматриваемом случае (рис. 14) испарение идет с поверхности сферы $\sim 4\pi r^2$; пар конденсируется на поверхности

$$S \approx 2\pi Y \cdot \pi r,$$

где πr — длина дуги, образующей шейку.

Направленный поток объема вещества определяется соотношением

$$\vec{j} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \frac{\Delta P}{d} \frac{4\pi r^2}{2\pi^2 Y \rho} = \frac{2}{\pi d} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \Delta P \frac{r^2}{Y \rho}. \quad (58)$$

С учетом значений ΔP и ρ соотношение (58) перепишется в виде

$$\vec{j} = \frac{32}{\pi d} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \frac{\sigma \Omega}{kT} \frac{r^4}{Y^5} P_0. \quad (59)$$

В (58) и (59) $d = \frac{m}{\Omega}$ — плотность вещества в твердой фазе.

Приравняв выражение для потока объема вещества скорости изменения объема области, в которой происходит конденсация пара:

$$\frac{dV}{dt} \approx \frac{\pi}{r_0} Y^3 \frac{dY}{d\tau} = 2\pi^2 Y \rho \vec{j}, \quad (60)$$

легко после интегрирования получить соотношение

$$Y^6 = \alpha t, \quad (61)$$

где

$$\alpha \approx 10^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \frac{\sigma \Omega^2}{kT} \frac{r^4 P_0}{m} = 10^2 \frac{\sigma \Omega^2 r^4 P_0}{(2\pi m)^{1/2} (kT)^{1/2}}.$$

¹ Случай, когда $\lambda \ll L$, будет рассмотрен ниже применительно к процессу сглаживания «пологого» дефекта.

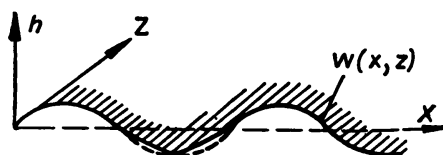
Полученные зависимости $Y(t)$ при различных механизмах сглаживания дефекта сферической формы приведены ниже:

Механизм сглаживания дефектов	Зависимость $Y(t)$
Вязкое течение	$Y^2 \sim t$
Объемная диффузия	$Y^4 \sim t$
Поверхностная диффузия	$Y^6 \ln \frac{Y}{2r_0} \sim t$
Испарение и конденсация	$Y^6 \sim t$

II. СГЛАЖИВАНИЕ «ПОЛОГИХ» ДЕФЕКТОВ БЕЗ УЧЕТА АНИЗОТРОПИИ КОЭФФИЦИЕНТА ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ

Теория сглаживания «пологих» дефектов поверхности была развита Муллинсом [96], который рассмотрел роль всех четырех механизмов применительно к процессу сглаживания дефекта в

Рис. 15. Схематическое изображение «пологого» дефекта синусоидальной формы



форме синусоидального гофра (см. рис. 15). Начальный профиль дефекта определяется уравнением

$$h = W(x, 0) = a \sin \frac{2\pi}{\lambda} x = a \sin \omega x,$$

где a — амплитуда,
 λ — длина волны.

«Пологость» дефекта учитывается условием $a\omega \ll 1$. При изотропии коэффициента поверхностной энергии требование минимума поверхностной энергии сводится к требованию минимума площади поверхности W .

А. Механизм вязкого течения

Строгое рассмотрение задачи приводит [96] к следующему дифференциальному уравнению:

$$\left(\frac{\partial W}{\partial t} \right) = -M \omega W, \quad (62)$$

где $M = \frac{\sigma}{2\eta}$.

Легко видеть, что это уравнение является выражением закона ньютоновского вязкого течения:

$$\frac{1}{W} \frac{dW}{dt} \sim \frac{P}{\eta},$$

где P — давление.

В (62) роль давления играет произведение $\sigma\omega \sim \frac{\sigma}{\lambda}$.

Б. Механизм объемной диффузии

Как и для «крутых» дефектов в данном случае сглаживание определяется наличием разности концентраций вакансий вблизи участков поверхности, имеющих различную кривизну. Дифференциальное уравнение, описывающее процесс, имеет вид [96]:

$$\left(\frac{\partial W}{\partial t} \right) = -C \omega^3 W, \quad (63)$$

где

$$C = D_0 \frac{\sigma\Omega}{kT}.$$

В. Механизм поверхностной диффузии

Соображения, которые следует учитывать при составлении соответствующего дифференциального уравнения, подобны тем, которые были изложены на стр. 43—44 при обсуждении кинетики развития межзеренной канавки термического травления. Дифференциальное уравнение имеет вид:

$$\left(\frac{\partial W}{\partial t} \right) = -B \omega^4 W, \quad (64)$$

где

$$B = \frac{D_s \sigma\Omega^2 n_s}{kT}.$$

Как и ранее, при рассмотрении вопроса о развитии канавки термического травления в (64) величина D_s предполагается изотропной.

Г. Перенос вещества через газовую фазу

Данную задачу интересно рассмотреть при двух крайних соотношениях между длиной свободного пробега молекулы в газе (λ) и характерным линейным размером дефекта (L):

а) $\lambda \gg L$. Соображения, учитываемые при составлении дифференциального уравнения, были изложены на стр. 54. Урав-

нение имеет вид:

$$\left(\frac{\partial W}{\partial t}\right)_{\lambda > L} = -A \omega^2 W, \quad (65)$$

где

$$A = P_0 \frac{\sigma \Omega^2}{(2\pi m)^{1/2} (kT)^{3/2}}.$$

б) $\lambda \ll L$. При составлении дифференциального уравнения следует учесть, что перенос вещества к вогнутым участкам профиля с выпуклых происходит путем диффузии в газе (D_r — коэффициент диффузии в газе). Соответствующее дифференциальное уравнение записывается в виде

$$\left(\frac{\partial W}{\partial t}\right)_{\lambda \ll L} = -A' \omega^3 W, \quad (66)$$

где

$$A' = P_0 \frac{D_r \sigma \Omega^2}{(kT)^2}.$$

Решение уравнений (62) — (66), описывающих процесс сглаживания поверхности при различных механизмах, имеет вид

$$W_t = W_\infty + \Delta W_n e^{-t/\tau^*}, \quad (67)$$

где W_t — поверхность дефекта в момент времени t ;
 W_∞ — площадь после полного сглаживания дефекта (плоская поверхность);
 ΔW_n — избыточная поверхность дефекта в начале процесса сглаживания;
 τ^* — время, в течение которого избыточная поверхность дефекта уменьшится в e раз. Это время имеет различное значение для каждого механизма:

Механизм	Значения τ^*
Вязкое течение	$\tau_v^* = \frac{1}{M \omega} = \frac{\eta L}{\sigma \pi}$
Объемная диффузия	$\tau_o^* = \frac{1}{C \omega^3} = \frac{1}{8 \pi^3} \frac{kT}{\sigma \Omega} \frac{L^3}{D_0}$
Поверхностная диффузия	$\tau_n^* = \frac{1}{B \omega^4} = \frac{1}{16 \pi^4} \frac{kT}{\sigma \Omega^2 n} \frac{L^4}{D_s}$
Испарение—конденсация:	
а) $\lambda \gg L$	$\tau_r^* = \frac{1}{A \omega^2} = \frac{1}{4 \pi^2} \frac{(2 \pi m)^{1/2} (kT)^{3/2}}{\sigma \Omega^2} \cdot \frac{L^2}{P_0}$
б) $\lambda \ll L$	$\tau_{r'}^* = \frac{1}{A' \omega^3} = \frac{1}{8 \pi^3} \frac{(kT)^2}{\sigma \Omega^2} \cdot \frac{L^3}{P_0 D_r}$

Изложенные выше оценки выполнены в предположении, что коэффициент поверхностной энергии изотропен (или анизотропией его можно пренебречь). Для многих кристаллов такое предположение недопустимо, так как именно анизотропия поверхностного натяжения определяет своеобразную кинетику сглаживания поверхностного дефекта и его промежуточные формы. В случае кристаллов со значительной анизотропией профиль дефекта не может оставаться плавным и характеризоваться монотонным изменением химического потенциала (μ) вдоль профиля, как это имеет место в случае тел с изотропным σ , когда μ изменяется вдоль профиля дефекта по закону $\mu \sim \frac{1}{r}$ (r — радиус кривизны в данной точке), а должен состоять из участков плоскостей, в пределах которых и σ , и μ постоянны.

Оценки кинетики сглаживания симметричных дефектов, имеющих форму рисок, нанесенных на поверхности естественного скола кубического монокристалла со значительной анизотропией σ , были выполнены в работе [97].

Рассмотрим относительную роль различных механизмов при сглаживании поверхностных дефектов — «пологих» и «крутых».

Относительную роль поверхностной и объемной диффузии удобно характеризовать величиной:

$$\gamma = \frac{\tau_0^*}{\tau_n^*} \approx \frac{\delta' D_s}{L D_0}. \quad (68)$$

С увеличением линейного размера дефекта L роль объемной диффузии возрастает по сравнению с поверхностной. Это связано с увеличением поверхности, через которую осуществляется поток объемной диффузии и неизменностью приповерхностной зоны, через которую осуществляется поток поверхностной диффузии. При единичной длине дефекта эти поверхности соответственно пропорциональны L и δ' . Как указано в гл. I, соотношение (68) следует также из сравнения потоков объемной и поверхностной диффузий. При разумных значениях $D_s/D_0 = 10^5$ и $\delta' = 10^{-7}$ см, при сглаживании дефектов, имеющих $L \sim 10^{-3}$ см, роль объемной диффузии будет мала по сравнению с поверхностной.

С ростом температуры роль объемной диффузии возрастает. Это возрастание относительной роли объемной диффузии может быть обусловлено еще и тем, что при высоких температурах величина D_s возрастает с температурой медленнее, чем по экспоненциальному закону, так как увеличивающиеся с температурой термические разрушения поверхности затрудняют поверхностную миграцию атомов¹.

¹ Неопубликованные данные Я. Е. Гергузина, Н. Н. Овчаренко, Г. Н. Ковалева.

Для сравнения механизмов поверхностной диффузии и переноса вещества через газовую фазу (в случае, когда $\lambda \gg L$) рассмотрим отношение

$$\gamma' = \frac{\tau_p^*}{\tau_r^*} \approx \frac{\delta^2}{4\pi^2 (2m\pi kT)^{1/2}} \cdot \frac{P_0}{D_S} L^2. \quad (69)$$

С увеличением линейного размера дефекта роль переноса вещества через газовую фазу увеличивается. Это связано с увеличением диффузионного пути для переноса вещества при поверхностной диффузии при увеличении L . С ростом температуры роль «газового» механизма также возрастает¹. Из приближенной оценки, приводимой ниже, следует, что для металлов с небольшой упругостью паров «газовый» механизм не может, однако, быть существенным даже вблизи температуры плавления. Действительно, полагая $D_S \sim 10^{-4} - 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, $\delta^2 \approx 10^{-15} \text{ см}^2$, $L \sim 10^{-4} \text{ см}$, можно получить следующие значения γ' для некоторых металлов вблизи их температуры плавления: $\gamma'_{\text{Cu}} \approx 10^{-4}$; $\gamma'_{\text{Ag}} \approx 10^{-3}$; $\gamma'_{\text{Au}} \approx 10^{-6}$; $\gamma'_{\text{Ni}} \approx 10^{-3}$. Для металлов с большой упругостью паров (Zn, Cd и др.) и для многих ионных кристаллов перенос вещества через газовую фазу может оказаться механизмом, определяющим кинетику сглаживания.

Искусственно уменьшая величину λ (например, повышением давления инертной атмосферы вокруг образца), можно сделать роль «газового» механизма несущественной при любых температурах.

Для оценки относительной роли механизма поверхностной диффузии и переноса вещества через газовую фазу при $\lambda \ll L$ рассмотрим величину

$$\gamma'' = \frac{\tau_r^*}{\tau_p^*} \approx 2\pi \frac{nkT}{P_0} \frac{D_S}{D_r L}. \quad (70)$$

При давлении инертной атмосферы²

$$P_0 = P^* \approx \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{kT}{6m} \right)^{1/2} \frac{P_0 L_0}{D_S} \quad (71)$$

скорости сравниваемых процессов будут практически равны. В области давления $P > P^*$ сглаживание малых поверхностных дефектов в основном должно определяться механизмом поверхностной диффузии, так как «газовый» механизм будет подавляться наличием инертной атмосферы.

¹ С повышением температуры P_0 растет значительно быстрее, чем D_S .

² Соотношение (71) следует из (70) при $\gamma'' = 1$ с учетом того, что $D_r \approx \frac{1}{3} \bar{\lambda} v$.

При неизменном давлении инертной атмосферы относительная роль сравниваемых механизмов изменяется с температурой в меру температурной зависимости отношения D_S/P . Из (70) следует также, что с ростом линейного размера дефекта относительная роль поверхностной диффузии по сравнению с диффузией через газовую фазу будет убывать по закону L^{-1} .

Приведенные качественные оценки относительной роли различных механизмов при сглаживании «пологих» дефектов относятся и к случаю «крутых» дефектов. Приведем здесь оценку роли поверхностной и объемной диффузий на начальной стадии сглаживания «крутого» дефекта. Это можно сделать путем сравнения соответствующих диффузионных потоков:

$$\chi \approx \frac{\vec{j}_0}{\vec{j}_S}.$$

Учтя площади, через которые осуществляются потоки объемной \vec{j}_0 и поверхностной \vec{j}_S самодиффузии, и соответственно градиенты концентрации вакансий, определяющие эти потоки (см. рис. 14), легко получить выражение

$$\chi \approx \frac{D_0}{D_S} \frac{Y^2}{r \delta}. \quad (72)$$

Из этого соотношения следует, что при малых значениях Y , т. е. на начальной стадии сглаживания «крутого» дефекта, основную роль играет механизм поверхностной диффузии. Объемная диффузия может определять кинетику сглаживания лишь при

$$Y > Y^* \approx \left(\frac{D_S}{D_0} r \delta \right)^{1/2}.$$

Величина Y^* получена из условия $\chi = 1$.

8. СГЛАЖИВАНИЕ ДЕФЕКТОВ ОПРЕДЕЛЕННОЙ ГЕОМЕТРИИ

Для суждения о начальной стадии процесса сглаживания «крутых» поверхностных дефектов могут быть использованы результаты ряда экспериментальных работ [99—102] по изучению кинетики ранней стадии процесса взаимного припекания твердых тел на образцах специфической геометрии. В этих работах наблюдали за кинетикой увеличения площади контакта между шариком (или проволокой) и плоской поверхностью или же между взаимно соприкасающимися шариками (или проволоками) одинакового диаметра.

Увеличение площади исходного точечного контакта является

начальной стадией сглаживания «крутого» дефекта, который в общем случае, разумеется, имеет неправильную форму.

В работе Кучинского [102] изучен процесс припекания стеклянных шариков к плоской поверхности при 575—743° С, т. е. экспериментально осуществлен случай, когда сглаживание определяется в основном механизмом вязкого течения. Шарика диаметром 0,05 см были изготовлены из силикатного стекла. Измерения максимальной хорды в месте контакта показали [102], что квадрат хорды со временем изотермического отжига изменяется по закону $Y^2 \sim t$. Это соответствует результатам расчета по формуле (50) (стр. 52).

Припекание металлов изучали в основном на медных и серебряных проволоках и шариках [99—101]. Для обеспечения надежного контакта серебряную проволоку 0,06 мм наматывали на серебряный цилиндр, диаметром значительно большим, чем диаметр проволоки; в этом случае его поверхность можно рассматривать как плоскую. После каждого этапа припекания (изотермический отжиг) металлографически изучали сечение образца плоскостью, проходящей через ось цилиндра. При этом определяли величину хорды, вдоль которой осуществлялся контакт между цилиндром и проволокой.

Экспериментальное изучение припекания проволок к плоской поверхности, как правило, недостаточно точно. Результат этих работ, однако, с достоверностью свидетельствует, что в области высоких температур процесс припекания (за исключением самой начальной стадии) определяется механизмом объемной самодиффузии.

Рассмотрим эксперименты, в которых изучалось сглаживание «пологих» дефектов.

Качественное сглаживание неглубоких поверхностных царапин случайного происхождения при высокотемпературном отжиге металлических и неметаллических кристаллов наблюдалось Чалмерсом и Шутлворсом [74], Лукирским [80] и др. Представляют интерес систематические данные о сглаживании пологих дефектов определенного исходного профиля [97], [98], [103], [104], [105]. В этих работах изучали процесс сглаживания преднамеренно созданного дефекта в форме царапины, наносимой на поверхность образца алмазным индентором прибора для измерения микротвердости; различные нагрузки создавали риски разной глубины. При данной геометрии индентора (угол при вершине пирамиды $\sim 140^\circ$) глубина риски составляла $\sim 1/7$ ее ширины. Наблюдение за изменением профиля риски в процессе отжига вели по искривлению интерферометрических линий в области царапины.

Сглаживание «пологого» дефекта с помощью механизма вязкого течения можно проследить по поведению царапин на поверхности стекла при высокой температуре [105]. Оценка кинетики сглаживания такой царапины может быть сделана с по-

мощью соотношения (62) *. Единичная царапина приближенно может быть представлена как часть синусоидального профиля, простирающаяся на половину длины волны (см. рис. 15). В этом случае в уравнении (62) следует положить $l = 2L_0$, т. е. $\omega = \frac{2\pi}{l} = \frac{\pi}{L_0}$. Соответственно характерное время сглаживания

такой риски будет $\tau^* \approx \frac{2\eta L_0}{\sigma\pi}$. Согласно расчету [96], «поло-

гость» поверхностного дефекта определяется условием $a\omega < 1$ или в случае риски $h_0\omega < 1$, где h_0 — начальная глубина риски.

При принятой геометрии риски $h_0\omega \approx \frac{h_0}{L_0} \approx 0,4$. Кинетика сгла-

живания царапин хорошо описывается экспонентой при разумных значениях коэффициента вязкости. Так, в опытах при 670°С получилось $\eta = 3,7 \cdot 10^8$ нз. По данным о температурной зависимости η в [105] определена энергия активации вязкого течения простого силикатного стекла, которая оказалась $\approx 8,6 \cdot 10^4$ кал/моль, что также разумно (см. [106]). В описываемых опытах [105] по сглаживанию царапин различных размеров подтвердилась предсказываемая расчетом зависимость $\tau^* \sim L$. Заметим, что простые и доступные в экспериментальном отношении наблюдения за сглаживанием царапин можно использовать для определения вязкости аморфных тел.

Роль механизма поверхностной диффузии в сглаживании «пологих» дефектов на поверхности кристаллических тел экспериментально изучалась в работах [103], [104]; объектом исследования была изолированная царапина, нанесенная на поверхности поликристаллической меди.

Как и в случае аморфного тела, оценка кинетики сглаживания царапины может быть сделана, если представить царапину как часть синусоидального профиля. Так как, однако, описываемые опыты могут быть источником сведений о важной и трудно измеряемой величине — коэффициенте поверхностной самодиффузии, задача о кинетике сглаживания риски с тупым углом при вершине рассматривалась специально [107].

Сглаживание царапин на поверхности поликристаллической меди, подвергавшейся шлифовке и полировке, изучалось при отжиге в атмосфере аргона, водорода и паров меди в диапазоне температур 600—950°С. Характерные микроинтерферограммы изображены на рис. 16 [104]. Полученные данные были использованы для определения коэффициента поверхностной самодиф-

* В уравнениях (62)—(66) фигурирует избыточная поверхность дефекта, между тем в [105] по искривлению интерферометрических линий в области сглаживающейся царапины измерялась ее глубина. Для оценок с учетом геометрии риски можно приближенно положить, что $W \approx h$. В этом приближении уравнения (62) и (67) могут быть использованы для оценки кинетики уменьшения глубины риски при ее сглаживании.

фузии¹. Так как исходный линейный размер царапин равен $L_0 \sim 10^{-4}$ см, такое определение законно. Данные о величине D_s , полученные в [104], приведены в табл. 1 и сопоставлены с полученными при изучении канавок термического травления [86], [87]. То обстоятельство, что значения D_s , найденные по данным о зализывании царапин различной ширины, совпадают, свидетельствует о том, что при прочих равных условиях $L \sim t^{1/4}$, т. е., в согласии с расчетом, время полужализывания $\tau_{1/2} \sim L^4$. Заметим,

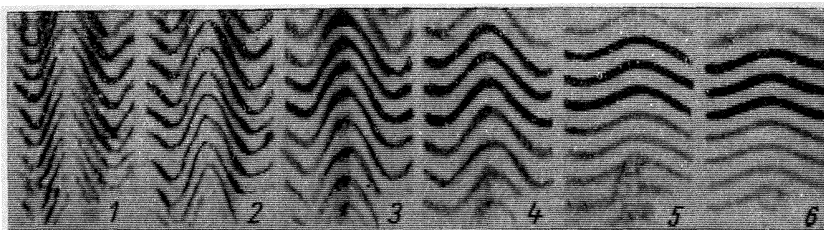


Рис. 16. Сглаживание царапины на поверхности меди при 950° , $\times 270$ [104]; выдержка в течение 0 (1); 3 (2); 10 (3); 40 (4); 360 (5) и 720 (6) мин.

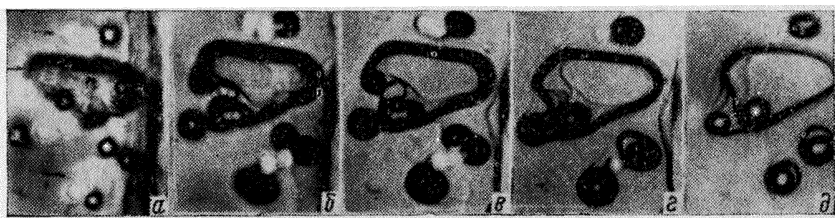


Рис. 17. Последовательные стадии сглаживания выступов на поверхности монокристалла каменной соли, $\times 270$ [98]:

а — д — в порядке возрастания времени отжига

что вопреки анизотропии σ царапина в описываемых опытах в процессе сглаживания сохраняет гладкий профиль, подобный профилю царапины на стекле, для которого σ изотропно. Возможные причины этого будут обсуждены далее.

Исследованию процесса сглаживания царапин на поверхности кристалла со значительной анизотропией коэффициента поверхностного натяжения посвящены работы [97], [98], [108], в которых изучались дефекты поверхности ионных монокристаллов.

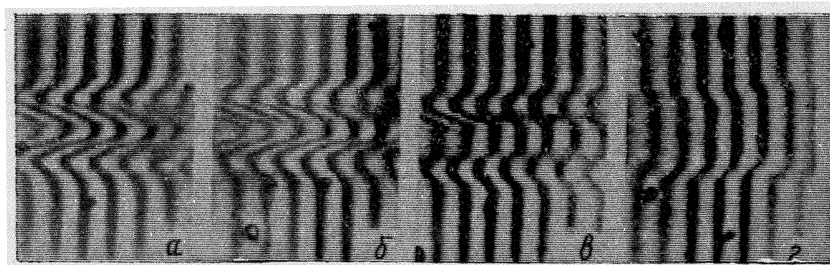
На рис. 17 изображена серия фотографий, по которым можно проследить сглаживание макроскопических выступов произ-

¹ Сохранение гладкого (без изломов) профиля в процессе сглаживания дает право при определении D_s пользоваться результатами расчета [см. формулу (64)].

Таблица 1

Данные о коэффициентах поверхностной самодиффузии меди D_S , $\text{см}^2/\text{сек}$

Источник	Атмосфера отжига	Температура, °C			
		750	850	930	950
[86]	—	—	—	$2,7 \cdot 10^{-5}$	—
[87]	—	—	—	$3 \cdot 10^{-5}$	—
[104]	H_2	$\frac{5 \cdot 10^{-6}}{5 \cdot 10^{-6}}$	$\frac{1,1 \cdot 10^{-5}}{—}$	$\frac{—}{—}$	$\frac{3 \cdot 10^{-5}}{2,2 \cdot 10^{-5}}$
	Cu (пары)	$\frac{1,7 \cdot 10^{-6}}{—}$	$\frac{1,1 \cdot 10^{-5}}{0,72 \cdot 10^{-5}}$	$\frac{—}{—}$	$\frac{3 \cdot 10^{-5}}{3 \cdot 10^{-5}}$
	Ag	$\frac{—}{—}$	$\frac{—}{—}$	$\frac{—}{—}$	$\frac{3 \cdot 10^{-5}}{3 \cdot 10^{-5}}$

Примечание. Числители — данные для $L_0 = 4$ мк; знаменатели — для $L_0 = 9$ мк.Рис. 18. Последовательные стадии сглаживания царапины на поверхности естественного скола каменной соли, $\times 270$ [97]:

а — з — в порядке возрастания времени отжига

вольной формы на поверхности естественного скола монокристалла. На ранних этапах изотермического отжига отдельные выступы обретают огранку. Вершина каждого из них является участком плоскости (100). Как об этом свидетельствуют интерферометрические данные, в процессе сглаживания выступов произвольной формы происходит понижение высоты бугров и увеличение площади участков плоскости (100). Вокруг бугра образуется совокупность пластинчатых уступов, площадь которых по мере сглаживания увеличивается. Аналогичные выводы могут быть сделаны при наблюдении процесса сглаживания впадин произвольной формы. Расширение соседних выступов или впадин приводит к их слиянию.

Систематическое исследование процесса сглаживания дефектов было выполнено в опытах, в которых, как и ранее, наблюдалось сглаживанием царапин (см. рис. 18).

Каменная соль обладает большой равновесной упругостью паров и является поэтому удобным объектом для изучения относительной роли переноса вещества через газовую фазу в сглаживании поверхностных дефектов. Это может быть сделано в опытах с искусственным варьированием переноса вещества диффузией через газ. С этой целью в работе [97] изучалось сглаживание царапин на образцах, окруженных аргоном под различным давлением. Изменение этого давления в области ниже

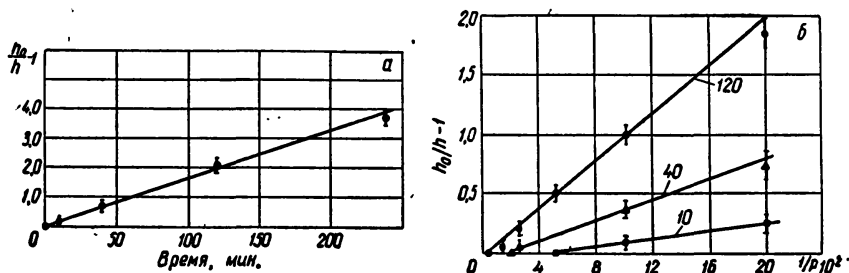


Рис. 19. Кинетика сглаживания царапин на поверхности NaCl [97].

а — временная зависимость; б — зависимость от давления инертной атмосферы. Цифрами на кривых указано время отжига, мин.

100 атм не должно заметно влиять на величину коэффициента поверхностной диффузии, в то время как коэффициент диффузии через газовую фазу изменяется с давлением по закону $D_r \sim \frac{1}{P}$.

Согласно расчету при сглаживании царапин с помощью «газового» механизма, глубина должна изменяться по закону $\left(\frac{h_0}{h} - 1\right) \sim t$ (рис. 19, а), который в описываемых опытах выполняется. При прочих равных условиях изменение глубины риски в зависимости от давления окружающего инертного газа должно подчиняться закону $\left(\frac{h_0}{h} - 1\right) \sim \frac{1}{P}$ (рис. 19, б), который также экспериментально подтверждается. При давлениях порядка 100 атм, как показывает оценка, выполненная с помощью соотношения (71), заметный вклад в зализывание царапин должен вносить механизм поверхностной диффузии. Приближенная оценка коэффициента поверхностной самодиффузии на каменной соли, сделанная в [97] по данным опытов при $P = 100$ атм, оказалась равной $\approx 3 \cdot 10^{-6}$ см²/сек.

В тех случаях, когда царапина расположена не на базисной плоскости, а пересекается совокупностью ламелей, движущихся в процессе отжига, описанная кинетика сглаживания может значительно измениться [97].

Существенные сведения об относительной роли поверхностной диффузии и переноса вещества через газовую фазу при сглаживании поверхностных дефектов на кристаллах со значи-

тельной анизотропией коэффициента поверхностного натяжения содержатся в работе [108], в которой изучалось сглаживание отпечатка алмазной пирамиды. О значительной роли анизотропии коэффициента поверхностной энергии свидетельствует описанное в [108] явление переориентации ограненного дефекта, который в начале процесса был «неблагоприятно» ориентирован по отношению к элементам симметрии кристалла (рис. 20).

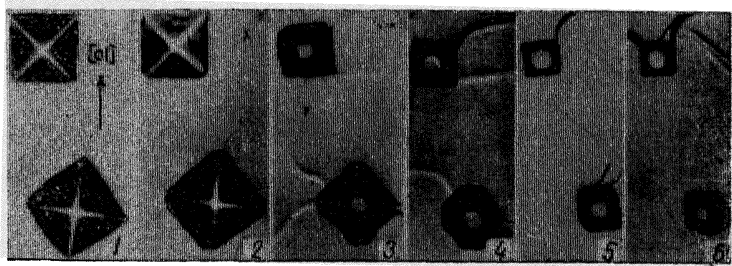


Рис. 20. Последовательные стадии переориентации «неблагоприятно» ориентированного поверхностного дефекта. $\times 270$ [108].
Отжиг при 780° :

1 — 6 — в порядке возрастания длительности отжига

На основании наблюдений процессов сглаживания и переориентации ограненного дефекта поверхности в [108] установлено, что процесс переориентации (в случае царапины — сглаживание дна) в основном определяется механизмом поверхностной диффузии, а уменьшение объема дефекта (в случае царапины — поднятие плоского дна) — механизмом переноса вещества через газовую фазу.

9. ИСКАЖЕНИЯ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

В предыдущем параграфе было отмечено, что царапины на поверхности меди, подвергавшейся шлифовке и полировке, в процессе сглаживания сохраняют гладкий профиль подобно тому, как это имеет место при сглаживании царапины на поверхности стекла. Этот результат представляется неожиданным, так как на поверхности кристаллического тела, характеризующегося анизотропным коэффициентом поверхностной энергии, сглаживающаяся царапина не должна сохранять гладкий профиль. Примером этого может быть сглаживание царапин на поверхности кристаллов каменной соли. Описанное наблюдение, возможно, связано с тем, что поверхность поликристаллической меди деформировалась шлифованием и полировкой.

Многочисленными экспериментальными работами, проводившимися с использованием электронографической, рентгеновской и металлографической методик, установлено, что шлифование ионных и металлических кристаллов сопровождается деформированием приповерхностного слоя, которое в разных условиях

шлифования имеет различный характер. Гей и Хирш [109] в работе, посвященной исследованию структуры обработанных абразивом поверхностей монокристаллов кальцита, установили, что шлифование сопровождается диспергированием структуры приповерхностного слоя, его фрагментацией. Степень дезориентации отдельных фрагментов уменьшается с увеличением глубины искаженного приповерхностного слоя, которая в опытах Гей и Хирша достигала 10 мк.

Полирование поверхности плоскости спайности кальцита, как показало электронографическое исследование Гопкинса [110], сопровождается, в частности, появлением двойников.

Шлифовка поверхности естественного скола каменной соли, как и в случае кальцита, сопровождается диспергированием структуры [111]. В данном случае процесс диспергирования заключается в появлении множества кубиков с линейными размерами $\approx 0,1-1$ мк, при этом угол взаимной дезориентации этих кубиков, как это показано в работе Кинга [111], равен $10-15^\circ$.

Скалывание поверхности, подобное наблюдаемому на монокристаллах каменной соли, в случае металлов, как правило, не наблюдается. В работах Эванса и др. [112], посвященных изучению процесса шлифовки поверхности меди и железа, было показано, что приповерхностный слой пластически деформируется с образованием взаимно дезориентированных дисперсных фрагментов. Пластическое деформирование в данном случае заключается в скольжении, которое сопровождается вращением фрагментов.

Гиндин и Коган [113] процесс шлифовки монокристалла цинка изучали рентгенографически, воспользовавшись для этого нефльтрованным железным излучением K_α . Выбор этого излучения был обусловлен появлением ярких рефлексов при наличии на поверхности плоскости базиса участков, повернутых относительно ее всего на $20'$. Благодаря этому можно было фиксировать возникновение в процессе шлифовки слабо дезориентированных фрагментов. Авторами было показано, что приповерхностный слой монокристалла цинка, подвергавшийся шлифовке, состоит из мелких фрагментов со значительным разбросом ориентации по отношению к исходной.

Экспериментальными работами, в которых рентгенографируются поверхности чередовалось с послойным стравливанием [114], было выяснено, что в случае металлов толщина приповерхностного слоя, искаженного шлифовкой, несколько меньше, чем у ионных кристаллов (порядка нескольких микрон).

Шлифовка поверхности абразивами создает множество царапин. В связи с этим целесообразно для получения сведений о характере искажений, возникающих в приповерхностном слое при шлифовании, изучить искажения вблизи отдельной царапины. Такая постановка задачи представляет для нашего изложения интерес также и в связи с тем, что изолированные царапины

явились объектом изучения процессов, происходящих при сглаживании поверхностных дефектов.

Работа [115] посвящена изучению искажений и разрушению поверхностного слоя кристалла фтористого лития при нанесении царапины на его поверхность. Кристаллы фтористого лития позволяют легко и надежно выявлять травлением дислокационную картину вокруг царапины [118].

Как об этом свидетельствуют фотографии рис. 21, а, царапание сопровождается появлением дислокаций в объеме, на два порядка превосходящем объем царапины. Заметим, что искаженность кристаллической решетки в области, прилегающей к царапине, ранее наблюдал Степанов [116], обративший внимание на повышение растворимости этой области. Плотность

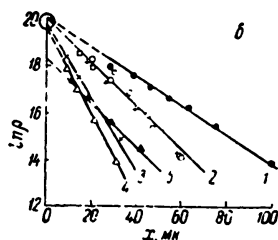
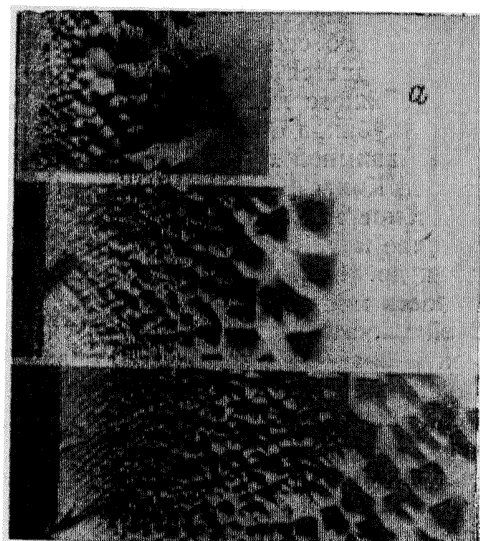


Рис. 21. Расположение дислокаций на «берегу» царапины в зависимости от ее ширины (на поверхности монокристалла LiF) [115]:

а — дислокационная картина, $\times 270$; б — плотность (ρ) выявленных травлением дислокаций в зависимости от расстояния (x) от вершины царапины на поверхности кристалла: 1 — 4 — царапины, нанесенные алмазным индентором; 5 — след от прокатки колесиком

дислокаций убывает по мере удаления от оси царапины (рис. 21, б) [115]. В работе [115] показано, что с изменением расстояния x от вершины царапины плотность дислокаций убывает по закону

$$N_d = N_{d_0} e^{-\alpha x}.$$

Величина N_{d_0} (плотность дислокаций на оси царапин) не зависит от нагрузки, прилагавшейся к индентору в процессе царапания. Найденное в [115] значение $\rho_0 \approx 0,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ согласуется с величиной $10^8 - 10^9 \text{ см}^{-2}$, найденной в работе [117] по определению плотности дислокаций в приповерхностном слое шлифованных кристаллов фтористого лития.

Плотность дислокаций в вершине царапины (ρ_0) может означать ту предельную плотность дислокаций, при которой

кристалл начинает разрушаться. В пользу такого толкования N_d свидетельствует, во-первых, независимость этой величины от угла при вершине индентора, царапающего кристалл, и, во-вторых, существенное уменьшение плотности дислокаций по оси риски при нанесении ее на поверхность кристалла без разрушения (накатыванием колесиком) (рис. 21, б).

Ввиду возможного влияния искаженности приповерхностного слоя на кинетику сглаживания дефектов поверхности представляют интерес работы, в которых изучалась тепловая устойчивость искажений, возникающих при шлифовке. В работе Гиндина и Когана [113] по изучению поверхности монокристалла цинка после шлифовки и отжига (кристаллы цинка шлифовали при температурах жидкого азота и комнатной) было показано, что отжиг не восстанавливает монокристалльность, а приводит к рекристаллизации приповерхностного слоя. Размер зерен увеличивается в глубь кристалла; глубина рекристаллизованного слоя растет с температурой отжига. После отжига при 200°C неискаженный монокристалл рентгенографически обнаруживается лишь после стравливания слоя глубиной 300 мк.

Данные о тепловой устойчивости искажений вблизи изолированного поверхностного дефекта (укол, царапина) содержатся также в работе, где наблюдалось изменение распределения плотности дислокаций на различных этапах изотермического отжига. Качественно основной результат этой работы в том, что устойчивость дислокаций в данной области кристалла растет с увеличением их плотности и в непосредственной близости дефекта дислокации устойчивы до высоких температур.

Данные о характере сглаживания дефектов на шлифованной поверхности поликристаллической меди [104] также свидетельствуют об устойчивости дефектов приповерхностного слоя при высоких температурах. В работах [103, 104] описан характер профиля сглаживающейся царапины, нанесенной на поверхность поликристаллической меди, подвергавшейся шлифовке в различных режимах. Оказалось, что чем более жестким был этот режим, тем больше сглаживающийся профиль напоминал профиль на поверхности стекла.

Скопление дислокаций в приповерхностном слое, возникающих в процессе шлифовки при высокой температуре, оказывается неустойчивым. В процессе изотермического отжига, как это показано в опытах с монокристаллами LiF и NaCl , подвергавшихся шлифовке [119], дислокации приходят в движение, вследствие чего толщина приповерхностного слоя, пораженного дислокациями, увеличивается. Перемещаясь, дислокации образуют границы мозаичных блоков, наличие которых характерно для приповерхностного слоя кристалла, подвергавшегося шлифовке. В этих наблюдениях, видимо, содержится объяснение фактов, описанных в [113], где изучалась структура приповерхностного слоя монокристалла цинка, который подвергался шлифовке.

Изложенные сведения о структуре приповерхностного слоя шлифованных кристаллов и данные о характере сглаживания царапин на шлифованных поверхностях должны быть учтены при создании представлений о характере и причинах устойчивости искажений в приповерхностном слое.

Возможная причина тепловой устойчивости искаженного тонкого приповерхностного слоя — частичная разобоченность элементов дисперсной структуры. Эта разобоченность может быть следствием либо конденсации на границах элементов структуры избыточных вакансий, возникающих при залечивании микроискажений и линий дислокаций, либо термического разложения тонких оксидных пленок, расположенных на границе элементов структуры приповерхностного слоя. Последнее вполне вероятно, так как процессы шлифовки и полировки сопровождаются частичным окислением. Косвенное свидетельство в пользу представлений о роли дисперсности приповерхностного слоя в сохранении гладкого профиля царапины дают результаты работы [120], в которой изучалось сглаживание царапины на поверхности меди гальванического происхождения.

В связи с изложенными данными о структуре и свойствах приповерхностного слоя, естественно, возникает необходимость уточнения представлений о поверхностной диффузии и ее роли в сглаживании поверхностных дефектов.

Строго говоря, под поверхностной диффузией следует понимать перемещение атомов по собственно поверхности раздела кристалл — насыщенные пары. Детали такого процесса обсуждены в известной работе Френкеля [67]. Очевидно, что собственно поверхностная диффузия в «чистом» виде может иметь место лишь при соблюдении особых предосторожностей. В поверхностных слоях реальных поликристаллических образцов, подвергавшихся шлифовке и полировке, диффузионная подвижность атомов будет облегчена (по сравнению с подвижностью в объеме кристалла) не только на собственно поверхности, а и в некотором приповерхностном слое, пронизанном большим количеством границ. В связи с этим может оказаться целесообразным наряду с «поверхностной» диффузией различать и «приповерхностную». Заметим, что коэффициент поверхностной диффузии, характеризующий подвижность атомов на неискаженной поверхности монокристалла, должен быть константой вещества, меняющейся лишь с температурой, в то время как коэффициент приповерхностной диффузии должен быть в высокой степени структурно чувствительным и зависеть от характера обработки поверхности.

В пользу представлений о «приповерхностной» диффузии свидетельствуют результаты работы [121], где развит метод раздельного определения коэффициента приповерхностной диффузии и толщины слоя, в котором она осуществляется. В опытах по диффузии на поверхности поликристаллического железа была установлена толщина слоя с облегченной диффузионной

подвижностью атомов порядка 10^2 — 10^3 атомных слоев. С этим согласуются также данные о зависимости скорости сглаживания профиля царапины от степени искаженности поверхности поликристаллической меди (см. рис. 22). С различной скоростью сглаживались также риски на поверхности меди гальванического происхождения [120], полученной при различной плотности тока; при большей плотности тока сглаживание риски происходило быстрее. В связи с изложенным может оказаться, что данные о коэффициентах поверхностной диффузии, полученные в опытах по сглаживанию поверхностных дефектов и по развитию

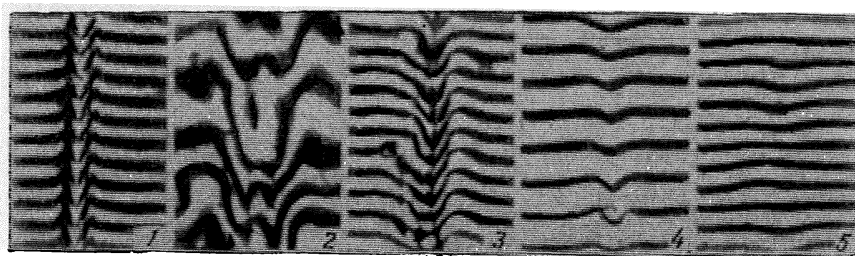


Рис. 22. Сглаживание царапины на поверхности поликристаллической меди с различной степенью искаженности [103]. Интерферограммы:

1 — исходное состояние; 2 — 5 — в порядке возрастания исходной искаженности при-
поверхностного слоя

канавок термического травления, относятся к коэффициентам «приповерхностной» диффузии. Дальнейшие исследования процессов поверхностной диффузии должны быть тесным образом связаны с изучением состояния приповерхностного слоя.

Обратим внимание еще и на то, что коэффициент поверхностной диффузии может быть анизотропным даже в случае кубических кристаллов, где коэффициент объемной диффузии, будучи тензором второго ранга, изотропен.

Анизотропия коэффициента поверхностной диффузии на поверхности произвольного сечения кристалла может быть обусловлена различными причинами. Во-первых, анизотропия D_s может быть чисто кристаллографического происхождения, так как расположение атомов на поверхности в общем случае характеризуется низкой симметрией. Во-вторых, анизотропия D_s может быть следствием наличия на поверхности ориентированных определенным образом ступеней «естественной шероховатости». Наличие шероховатости приводит к тому, что диффузия атомов в направлении, перпендикулярном ступеням, более затруднена, чем в направлении ступеней.

Вторая из указанных причин анизотропии D_s экспериментально была обнаружена в одной из работ [357], где изучалась кинетика сглаживания веера царапин, нанесенных на поверхности зерна, покрытого ступенями «естественной шероховатости»:

ГЛАВА IV

ПОРЫ И ТРЕЩИНЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛАХ

10. МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ ТРЕЩИНЫ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Макроскопические дефекты типа трещин могут возникать в кристаллических телах при их пластическом деформировании.

Механизм зарождения трещин в таких телах можно описать на основе того, что в реальных кристаллических телах пластическое деформирование сопровождается перемещением дислокаций в полосах скольжения, благодаря чему взаимное смещение частей кристалла может осуществляться по схеме незавершенного сдвига.

Такое перемещение дислокаций может быть заторможено наличием препятствий — границ зерен, мозаичных блоков, инородных включений и др. Вследствие торможения дислокации будут скапливаться у препятствия. В головной части этих скоплений возникнут напряжения. Их концентрация будет зависеть от вида препятствия, свойств материала и характера приложенных напряжений и может привести либо к преодолению препятствия, т. е. к пластическому течению материала, либо к развитию трещины — возможного очага разрушения образца. Скопление дислокаций у препятствия экспериментально наблюдали по расположению фигур травления. В частности, Щукин [122] отчетливо наблюдал в поликристаллических образцах цинка и кадмия скопление дислокаций у границ зерен. Скопление дислокаций у межзеренной границы в латуни наблюдал также Джакет [129].

Представление о том, что скопление дислокаций у препятствия может привести к появлению трещины, было впервые высказано Моттом [123], [124] и подробно развито в статьях Штро [125], [126], [128].

Величину возникающих трещин и критические напряжения, необходимые для их зарождения, можно оценить, используя

основные представления теории упругости сплошной среды и теории дислокаций (см. [130], [131], [132]).

Рассмотрим кристалл, в котором сдвиг на величину Δ под действием скалывающего напряжения P_τ был заторможен непреодолимым препятствием, находящимся в плоскости скольжения. Поле напряжений, возникающих вокруг области, где в основном локализован незавершенный сдвиг OM (см. рис. 23, а), подобно полю упругих напряжений вблизи надреза с длиной

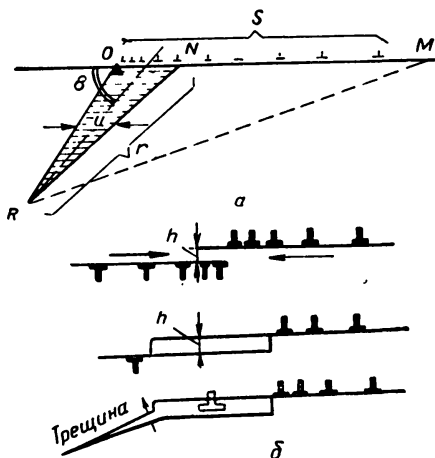


Рис. 23. Дислокационная схема появления трещин:

а — у препятствия движущимися дислокациям; б — последовательные стадии появления трещин вследствие аннигиляции дислокаций противоположных знаков (T и \perp)

$S(\Delta)$. В случае однородной изотропной среды максимальные растягивающие напряжения возникают [132] вдоль линии, которая отклонена от плоскости надреза (или, в нашем случае, — плоскости незавершенного сдвига) на угол $\theta \approx 70^\circ$, и равны

$$P_{\text{макс}} \approx \frac{2}{\sqrt{3}} P_\tau \left(\frac{S}{r} \right)^{1/2}. \quad (73)$$

Под влиянием этих напряжений может возникнуть клиновидная трещина длиной $NR \approx OR = r$ и основанием $\sim \Delta$. Появление такой трещины будет сопровождаться разрядкой напряжений, вследствие чего упругая энергия в области, примыкающей к трещине, уменьшится на величину W .

Для трещины единичной длины в направлении, перпендикулярном направлению сдвига, величину W можно оценить следующим образом. До раскрытия трещины в области незавершенного сдвига плотность упругой энергии была $W(r) = \frac{P_\tau^2}{2E} \approx \frac{P_\tau^2}{2E} \cdot \frac{S}{r}$. С учетом этого можно приближенно записать выражение для W :

$$W = \iint W(r) dS \approx \frac{P_\tau^2 S^2}{2E} \ln \frac{r}{r_0}. \quad (74)$$

В (74) учтено, что длина трещины $r \gg r_0 \approx b$, где b — вектор Бюргерса.

Так как раскрытие трещины сопровождается появлением энергии свободных поверхностей $2r\sigma$, то общее изменение энергии системы на единицу длины трещины определится соотношением

$$\Delta W(L) \approx 2r\sigma - \frac{P_\tau^2 S^2}{2E} \cdot \ln \frac{r}{r_0}. \quad (75)$$

Линейный размер равновесной клиновидной трещины (из условия $\frac{\partial \Delta W(r)}{\partial r} = 0$) оказывается равным

$$r^* \approx \frac{P_\tau^2 S^2}{4E\sigma}. \quad (76)$$

В поликристаллических телах протяженность незавершенного сдвига может оказаться порядка линейных размеров зерна d . В этом случае в (76) следует положить $S \approx d$.

Оценка r^* (по 76) приводит к величине $\sim 10^{-3}$ см, близкой к той, которую нашел Штро [126], обрабатывая экспериментальные данные, полученные в опытах [133], [134] с образцами деформированного никеля.

Величину критического скалывающего напряжения, при котором возникает трещина, можно оценить, приравняв максимальное нормальное напряжение, возникающее в головной части скопления дислокаций [см. (73)] к критическому нормальному напряжению P_n^* , при котором, согласно расчетам Гриффитса [135], трещина, теряя устойчивость, начинает развиваться.

Согласно [135],

$$P_n^* \approx 4 \left[\frac{\sigma G}{\pi(1-\nu) \cdot r} \right]^{1/2}, \quad (77)$$

где G — модуль сдвига;

ν — коэффициент Пуассона, а с учетом (73)

$$P_\tau^* \approx \left[\frac{12G\sigma}{\pi(1-\nu) \cdot S} \right]^{1/2}. \quad (78)$$

Эшелби, Франк и Набарро [136], рассматривая задачу о взаимосвязи между протяженностью области скопления дислокаций (S) и числом дислокаций (n), получили соотношение

$$S = \frac{nGb}{\pi P_\tau (1-\nu)}, \quad (79)$$

с учетом которого величина P_τ^* может быть записана в виде

$$P_\tau^* = 12 \frac{\sigma}{nb}. \quad (80)$$

Согласно Штро, клиновидная трещина, возникшая под влиянием напряжения P_n^* , образуется путем слияния всех n дислокаций, т. е. содержит дислокацию с вектором Бюргерса nb .

Как уже указывалось, в случае однородной изотропной среды трещина развивается в направлении, образующем угол $\theta \approx 70^\circ$ с направлением сдвига. В кристаллическом теле в этом направлении может не оказаться плоскости спайности; трещина будет тогда состоять из отдельных ступенек, расположенных вокруг направления развития трещины. К примеру, в случае монокристаллов цинка с гексагональной решеткой в трещине должны чередоваться участки раскола по плоскости базиса и по плоскости призмы [131].

Макроскопическая зародышевая трещина, как это было, в частности, показано в работе Фюдзита [139], может появиться вследствие аннигиляции краевых дислокаций противоположного знака (см. рис. 23, б). Такая трещина может оказаться энергетически устойчивой лишь, если ее размеры будут большими, чем 10^{-6} см.

Изложенные соображения и количественные следствия, вытекающие из них, были проверены экспериментально в работах Лихтмана, Щукина и др., посвященных изучению хрупкого разрушения монокристаллов.

В [137] показано, что из соотношений (77), (78) вытекает условие постоянства произведения нормального и скалывающего напряжений при хрупком разрушении монокристалла, когда наиболее опасная трещина, возникшая в головной части скопления дислокаций, утрачивает равновесность.

Условие $P_n \cdot P_\tau = \text{const}$ проверялось в [138], [140] на большом количестве различно ориентированных монокристаллов. Его выполнимость — косвенное свидетельство правильности описанных выше соотношений.

В работе [141] изучали зарождение и развитие трещин в деформированных амальгамированных монокристаллах цинка. Линейные размеры возникающих трещин определяли непосредственно под микроскопом. Ожидаемая, согласно (76), пропорциональность размера максимальной трещины квадрату скалывающего напряжения экспериментально подтвердилась (рис. 24, а).

Микротрещины в процессе деформирования металлических моно- и поликристаллических тел, как правило, возникают задолго до разрушения и не только в зоне будущего отрыва, но и в областях, далеких от нее. Процесс разрушения, заключающийся в возникновении и развитии трещин, начинается с самых ранних стадий пластической деформации.

Прямые экспериментальные свидетельства появления трещин на ранних стадиях деформирования металлов содержатся, в частности, в работах Павлова и сотрудников [142], [143], изучавших деформирование алюминия, магния и др.

В работе [142] показано, что при деформировании алюминия на ранней стадии процесса возникают микроскопические трещины, локализованные в основном в полосах скольжения (рис. 23, б). Эти трещины появлялись задолго до образования шейки. Аналогичные результаты получены в работе [143], где изучалось развитие трещин при растяжении магния¹. Вне зависимости от температуры деформирования трещины всегда располагаются вдоль направления максимальных сдвигов. Это наблюдение хорошо согласуется с описанными выше представлениями о роли скопления дислокаций в зарождении и развитии трещин.

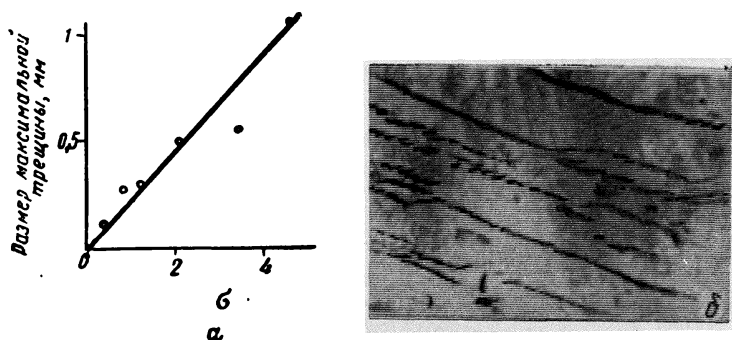


Рис. 24. Данные о трещинах, возникающих при деформировании кристаллов:

а — зависимость размеров максимальных трещин от величины скалывающих напряжений [141]; б — локализация трещин в полосах скольжения в алюминии [142]

Появление микроскопической пористости при деформировании меди и алюминия показано в работе [75] по данным о рассеянии рентгеновых лучей под малыми углами. Известно, что рассеяние рентгеновых лучей в области углов $\varphi < 1^\circ$ обусловлено наличием в рассеивающем веществе субмикроскопических областей с иной электронной плотностью. В данном случае микротрещины играют роль таких областей с нулевой электронной плотностью.

Развитие трещин, предшествующее разрушению, наблюдалось также в работе [144], где описаны опыты по пластическому деформированию монокристаллов сплава медь — золото.

Важные сведения о процессе возникновения трещин при пластическом деформировании получены в работах Гарбера, Обреимова и Полякова [145—147], изучавших начальные стадии

¹ Авторы полагают, что микротрещины возникают задолго до разрушения, и к моменту разрушения они развиваются до весьма больших размеров.

деформации монокристаллов каменной соли. Экспериментируя в области весьма малых нормальных напряжений, эти авторы показали, что микротрещины, о появлении которых судили по диффузионному рассеянию света, возникают, при $P \approx 120 \text{ г/мм}^2$, после того как в кристаллах появились единичные полосы скольжения и пакеты полос. В монокристаллах, деформированных нагрузкой $200\text{—}300 \text{ г/мм}^2$, отчетливо наблюдается конус Тиндаля (рис. 25, а). Рэлеевский характер угловой зависимости

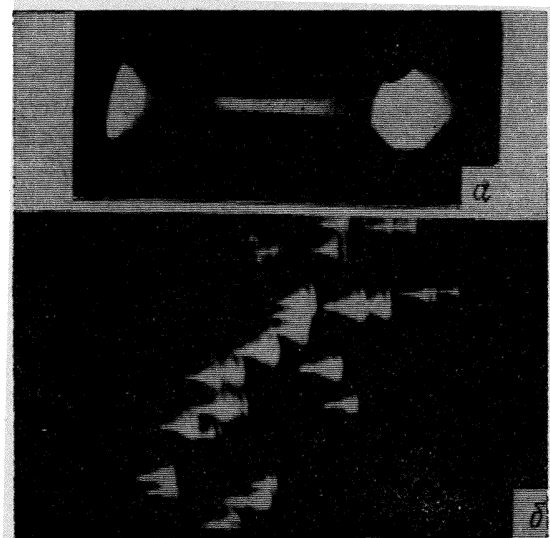


Рис. 25. Рассеяние света на дефектах деформационного происхождения в кристаллах NaCl [145]:
а — конус Тиндаля; б — крупные дефекты

интенсивности света, рассеянного деформированным монокристаллом, свидетельствует, что под влиянием деформирования возникают рассеивающие свет микроскопические трещины.

В образцах, деформированных под нагрузкой $2,5\text{—}3,0 \text{ кг/мм}^2$, в световом конусе возникают ярко светящиеся точки (рис. 25, б), локализованные на пересечении полос скольжения. Появление этих точек, видимо связано с образованием макроскопических трещин больших размеров.

Электронномикроскопическое исследование поверхностей раскола деформированных монокристаллов каменной соли [147] выявило эллиптическую форму возникающих трещин; отчетливее всего это выражено в крупных трещинах.

Трещины, возникающие при деформировании монокристаллов каменной соли, имеют линейные размеры $\approx 10^2 \text{ Å}$. По данным электронномикроскопических исследований распределение трещин по размерам имеет острый максимум в области $3 \cdot 10^2 \text{ Å}$.

Возникновение трещин (субмикроскопической пористости) при деформировании полимеров было надежно установлено экспериментальными исследованиями Журкова и сотрудников [148].

11. ЗАРОЖДЕНИЕ ПОР ДИФфуЗИОННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Рассматривая решетку с избыточными вакансиями как пересыщенный раствор, естественно предположить, что из него «выкристаллизовывается» фаза, отвечающая вакансиям т. е. должны появляться «отрицательные кристаллы» — поры диффузионного происхождения. При изучении процесса зарождения и развития таких «отрицательных кристаллов» следует по аналогии с обычной кристаллизацией пересыщенных растворов обсудить вопрос о существовании критического зародыша, об ограничении возникающих кристаллов, о роли «примесей» в зарождении кристалла, напряжений в решетке и др.

Обратимся к вопросу о критическом зародыше «отрицательного кристалла» [169], [61].

Из примитивных модельных представлений можно было бы предполагать, что появление «отрицательных кристаллов» не связано с возникновением критического (жизнеспособного) зародыша, который может стать центром «конденсации» вакансий. Уже слияние двух вакансий из числа избыточных приводит к вытраву энергии: вместо 12 нескомпенсированных связей (при координационном числе $Z = 12$) становится 11 (одна связь насыщается).

Можно, однако, показать необходимость существования критического зародыша и оценить его размер. Рассмотрим вначале вопрос о зародыше с точки зрения кинетики его появления и роста [61].

Распределение концентраций в области, прилегающей к поре, находящейся в пересыщенном растворе вакансий, существенно зависит от радиуса кривизны поры r , см. формулу (9). Если $\Delta_r > \Delta$ (рис. 26, а), то распределение концентраций вакансий приведет к их оттоку от поверхности поры, т. е. будет происходить «спекание» поры или ее уменьшение:

$$(\Delta_r = \xi_r - \xi_0, \quad \Delta = \xi - \xi_0).$$

При $\Delta_r < \Delta$ (рис. 26, в) распределение концентраций вакансий вблизи поры будет обеспечивать их приток к поре, т. е. пора будет расти. Очевидно, критический размер жизнеспособного зародыша определится условием

$$\Delta_r = \Delta, \tag{81}$$

из которого с учетом (9) следует выражение для радиуса критического зародыша:

$$r^* \approx \frac{\xi_0}{\Delta} 2 \sigma \frac{\Omega}{kT}. \tag{82}$$

При таком рассмотрении размер критического зародыша определяется равновесием между тенденцией к «спеканию» и тенденцией к «росту» поры.

Величина r^* может быть также определена из условия минимума свободной энергии ΔF пересыщенного раствора, связанной с возникновением поры радиуса r . Имеем:

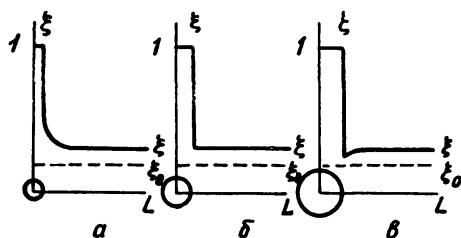
$$\Delta F = S\sigma - V\Delta f,$$

где

$$S = 4\pi r^2, \quad V = 4/3\pi r^3; \quad \Delta f = \frac{1}{\Omega}(\mu'' - \mu')$$

Рис. 26. Распределение концентрации вакансий вблизи поры [6]:

$a - \Delta_r > \Delta; \quad \delta - \Delta_r = \Delta; \quad \theta - \Delta_r < \Delta$



Δf — изменение термодинамического потенциала раствора при выпадении из него поры единичного объема; $\frac{1}{\Omega}$ — число узлов решетки в единичном объеме; μ'' и μ' — химические потенциалы вакансий в растворах с концентрациями ξ и ξ_0 . Так как

$$\mu_i = kT \ln \xi_i + \psi(P, T),$$

то

$$\Delta f \approx \frac{kT}{\Omega} \ln \xi/\xi_0 \approx \frac{kT}{\Omega} \cdot \frac{\Delta}{\xi_0}.$$

Таким образом,

$$\Delta F = 4\pi r^2 \sigma - 4/3 \frac{\pi r^3}{\Omega} kT \frac{\Delta}{\xi_0}. \quad (82a)$$

Легко видеть, что из условия $\frac{\partial}{\partial r}(\Delta F) = 0$ следует соотношение (82) *.

В этом выражении фигурирует величина собственно поверхностного натяжения вещества. Известно, что эта величина значительно превосходит величину межфазного поверхностного натяжения (σ_{ik}) на границе раздела между материнской фазой и зародышем, состоящим из одних и тех же атомов. Вследствие этого при одинаковом отклонении от равновесия, количественно характеризующемся величиной относительного пересыщения,

* Учтено, что $\xi = \xi_0 + \Delta$ и $\ln \left(1 + \frac{\Delta}{\xi_0}\right) \approx \frac{\Delta}{\xi_0}$.

возникновение зародыша «отрицательного кристалла» предполагает большую флуктуацию, чем в случае, когда граница «зародыш — материнская фаза» характеризуется поверхностным натяжением σ_{ik} .

При данной величине пересыщения работа образования зародыша «отрицательного кристалла» определится формулой

$$A^* \approx \frac{4}{3} \pi (r^*)^2 \sigma \approx \frac{16 \pi \sigma^3 \Omega^2}{3 (kT)^2} \left(\frac{\xi_0}{\Delta} \right)^2. \quad (83)$$

Зарождению пор диффузионного происхождения в значительной мере могут способствовать растягивающие напряжения (P_τ). Изменение свободной энергии, обусловленное появлением поры радиуса r при наличии растягивающих напряжений, может быть записано в виде соотношения [35]

$$\Delta F_P = 4 \pi r^2 \sigma - \frac{8(1-\nu^2) P_\tau^2 r^3}{3E} - \frac{4 \pi r^3}{3\Omega} \frac{\Delta}{\xi_0}, \quad (83a)$$

которое от выражения (82a) отличается вторым слагаемым, учитывающим энергию упругой деформации, возникшую вследствие приложения напряжений.

Из условия $\frac{d(\Delta F)}{dr} = 0$ можно определить радиус критического зародыша:

$$r_P^* = \frac{8 \pi \sigma}{A_P}. \quad (83б)$$

Работа образования зародыша поры (A_P^*) в рассматриваемом случае оказывается равной

$$A_P^* \approx \frac{256 \pi^3 \sigma^3}{27 C^2}. \quad (83в)$$

В (83б) и (83в)

$$C = \frac{8 P_\tau^2 (1-\nu^2)}{3E} + \frac{4 \pi kT}{3\Omega} \frac{\Delta}{\xi_0}.$$

Легко видеть, что при $P_\tau = 0$ формула (83в) переходит в формулу (83).

Для того чтобы растягивающие напряжения играли определяющую роль в зарождении пор, надо чтобы величина этих напряжений превосходила некоторое значение P_τ^* . Эту величину можно оценить, потребовав, например, чтобы в решетке с данным значением пересыщения работа образования зародыша при наличии растягивающих напряжений (A_P^*) была вдвое меньшей, чем в их отсутствие. Из условия $\frac{A_P^*}{A_0} = 1/2$ следует:

$$P_\tau^* \approx \left[\frac{\pi kTE}{5\Omega (1-\nu^2)} \cdot \frac{\Delta}{\xi_0} \right]^{1/2}. \quad (83г)$$

При $E \approx 10^{12}$ дин/см², $\frac{\Delta}{\xi_0} \approx 10^{-3}$ и $T = 10^3$ $P^* \approx 10^9$ дин/см² ≈ 10 кг/мм². Такие локальные напряжения могут возникать, в частности, на стыках зерен, когда напряжение, приложенное к образцу в целом, на 1,5—2 порядка ниже. Они могут возникать также и в диффузионной зоне вследствие значительных напряжений, вызываемых концентрационными неоднородностями.

Воспользовавшись формулой (82) и сделанными ранее (стр. 27—28) оценками величины пересыщения, можно приближенно оценить линейные размеры критического зародыша. Имея в виду возникновение «отрицательных кристаллов» при взаимной диффузии в твердых растворах, когда имеют место весьма малые пересыщения ($\frac{\Delta}{\xi_0} \approx 5 \cdot 10^{-2}$), легко рассчитать по (82), что появление зародыша предполагает весьма большую флуктуацию: возникший зародыш должен состоять из $\approx 10^9$ вакансий и, таким образом, появление такой флуктуации представляется весьма маловероятным.

По аналогии с известными фактами из области кристаллизации жидких растворов и расплавов можно предположить, что зарождение «отрицательных кристаллов» происходит не на зародышах флуктуационного происхождения (хотя такая возможность принципиально не исключается), а на «примесях». Роль примесей могут играть чужеродные включения типа окислов и различного рода физические неоднородности строения.

В чистых поликристаллических телах, свободных от чужеродных включений, могут иметь место два существенно различных типа «примесей». Первый тип — различного рода границы раздела между элементами структуры металла (зернами, мозаичными блоками) при условии, что они (границы) свободны от несплошностей. Подобные границы можно охарактеризовать поверхностной энергией σ_{ik} . Ко второму типу следует отнести различного рода несплошности (микроскопические трещинки), возникшие при кристаллизации, в результате деформации или в процессе диффузии вследствие напряжений, возникающих в диффузионной зоне [163—166]. «Примеси» этого типа можно охарактеризовать собственно поверхностным натяжением вещества σ .

Очевидно, что «примеси» второго типа играют большую роль в зарождении диффузионных пор, чем первого. Это следует из оценки работы образования зародыша в непосредственной близости границы. В этом случае работа образования уменьшена на величину энергии поверхности исчезнувшей границы $\approx \pi r^2 \sigma_{ik}$ по сравнению с работой образования зародыша вдали от границы раздела между элементами структуры или микротрещин. По той роли, которую «примеси» играют в зарождении пор, их следует расположить в порядке возрастания величины соответ-

ствующей поверхностной энергии, а именно: границы между двойниковыми прослойками, межблочные границы, межзеренные границы и поверхности микротрещин*.

Отдельно следует обсудить вопрос о роли дислокаций в зарождении и развитии пор.

Согласно [326], в непосредственном соседстве с линиями дислокаций могут возникать облака Коттрелла из вакансий. При надлежащем пересыщении вакансий из облака, конденсируясь, образуют каверны. По образному выражению авторов [326], эти каверны располагаются вдоль дислокаций в виде цепочек подобно каплям росы на паутине. Косвенное экспериментальное подтверждение существования таких каверн, располагающихся вдоль линии дислокаций, содержится в работах [327, 328]. В этих опытах наблюдалось появление цепочек коллоидных частичек металла в ионных кристаллах, где декорированы дислокации; для оседания этих частичек необходимо наличие свободного объема.

Облако Коттрелла из вакансий может возникать лишь при условии, если скорость подхода вакансий к линии дислокаций ($v \rightarrow$) будет превосходить скорость их исчезновения ($\leftarrow v$) на ступеньках, согласно механизму Набарро. Направленный поток вакансий к дислокации осуществляется под влиянием силы

$$|F| = dW/dr,$$

где

$$W \approx W_m \left(\frac{r_0}{r} \right)^n$$

(W_m — энергия связи вакансии в непосредственной близости от дислокации);

r ($r \approx b$) — расстояние между вакансией и дислокацией (т. е. радиус области, поставляющей вакансии);

n — целое число;

b — вектор Бургерса¹.

* Более подробно вопрос о роли границ и трещин в зарождении новой фазы из пересыщенного раствора обсужден на стр. 203—206.

¹ Энергетическая целесообразность притяжения вакансий к дислокации следует из того, что появление вакантного узла в напряженной области у дислокации способствует разрядке напряжений. Согласно [329],

$$W_m \approx \frac{1}{10} Gb^3,$$

что существенно меньше энергии образования вакансии в решетке вдали от напряженной области. Именно поэтому перемещение вакансий в район облака энергетически оправдано. Уменьшение энергии при таком перемещении вакансий должно, разумеется, превосходить ее прирост вследствие убыли энтропии раствора вакансий в решетке.

Достигнув дислокационной линии, вакансия будет диффундировать вдоль нее к ближайшей ступеньке; подвижность вакансии определяется коэффициентом диффузии вдоль дислокации D_d . В условиях теплового равновесия ступеньки расположены на среднем расстоянии L :

$$L \approx b \exp(U_j/kT),$$

где U_j — энергия образования ступеньки.

Из требования $v_{\rightarrow} > v_{\leftarrow}$ следует, что вакансионное облако Коттрелла образуется лишь в начале процесса диффузии, пока

$$t < \frac{2}{n+2} \frac{L^2}{D_d}.$$

Наличие верхней границы времени образования облака обусловлено убыванием потока вакансий к дислокации со временем (в связи с уменьшением градиента концентрации вакансий между областью, прилегающей к облаку, и решеткой) при неизменности потока вдоль линии дислокации.

Максимальная избыточная концентрация вакансий в районе облака ξ_1 к этому времени оказывается, как показывают оценки [326], порядка единицы. Средняя избыточная концентрация вакансий в решетке при этом может быть весьма малой ($\approx 10^{-5}$ при $r \approx 10^{-5}$ см). Таким образом, каверны на дислокациях могут зарождаться и тогда, когда в совершенном кристалле коагуляция вакансий исключена.

Линейные размеры каверн, возникших вследствие коагуляции вакансий из облака, по [326] составляют

$$r_0 \approx \frac{2\sigma b^3}{kT} \approx \frac{10^6 b}{T}.$$

При

$$T = 300^\circ\text{C} \quad r_0 \approx 30b (\approx 10^{-6} \text{ см})$$

$$(\sigma \approx 10^3 \text{ эрг/см}^2; b \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}; k \approx 10^{-16} \text{ эрг/град}).$$

Эти каверны впоследствии могут стать зародышами макроскопических пор, кинетика роста которых отлична от кинетики зарождения и развития каверн. При значительных пересыщениях решетки вакансиями вместо отдельных каверн (роса на паутине!) может образоваться непрерывный тоннель вдоль линии дислокаций; при высокой температуре он может разделиться на макроскопические поры.

Развивая аналогию между системой «кристалл — неравновесное (повышенное) количество вакансий» и пересыщенным раствором, естественно предположить, что выкристаллизовавшаяся из раствора «фаза», т. е. поры, должна иметь форму, определяемую (в соответствии с правилом Кюри-Вульфа) анизотропией коэффициента межфазной поверхностной энергии на

границе «выпадающая фаза — раствор»¹. Так как в случае возникновения пор межфазное поверхностное натяжение совпадает с поверхностным натяжением на границе «кристалл — вакуум», форма возникающих пор («отрицательных кристаллов») должна совпадать с равновесной формой материнского кристалла.

Вопрос о форме пор, возникающих из пересыщенного раствора вакансий в решетке внутри зерен поликристаллического

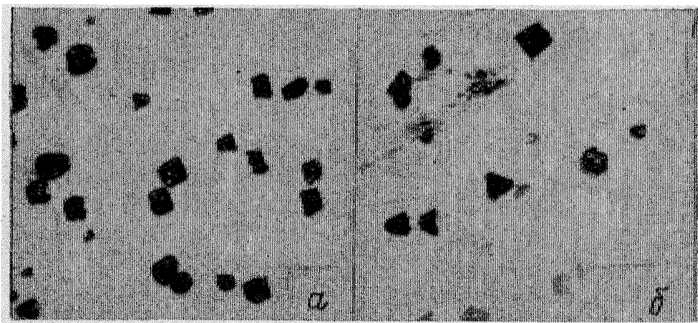


Рис. 27. Огранка пор, возникающих в латуни при испарении цинка, $\times 500$ [162]:

a — поверхность шлифа вблизи плоскости (100); *b* — то же (111)

тела, изучен в работах [161], [162]. Описанные там опыты выполнены на двухслойных образцах, составленных из сплава 7% Al — 93% Cu и меди [161] и из сплава 30% Zn — 70% Cu и меди [162]. На основании металлографического исследования в работе [162] установлено, что образующиеся в α -латуни поры имеют огранку (рис. 27). В плоскости шлифа встречаются сечения пор, имеющие форму трех-, четырех-, пяти- и шестиугольников; в пределах данного зерна сечения пор в плоскости шлифа имеют практически одинаковую форму и одинаково ориентированы.

Эти наблюдения дают основание полагать, что образующиеся в α -латуни (гранецентрированная решетка) «отрицательные кристаллы» имеют октаэдрическую огранку. Характер объемной огранки пор в работе [162] был изучен путем послойного сошлифовывания и металлографического контроля последовательных сечений образца, отстоящих одно от другого на 2—3 мк. Установлено, что форма сечений отдельных пор согласуется с предположением об их октаэдрической огранке. Огранка пор диффузионного происхождения отчетливо наблюдалась в объемноцентрированном железе, находившемся во время диффузионного отжига в контакте с хромом или танталом [171].

¹ Это справедливо лишь по отношению к внутризеренным порам (см. стр. 203—206).

В работе [162] также показано, что ограненные поры образуются не только при преимущественной диффузии из растворов в чистый металл, но и при взаимной диффузии чистых металлов.

Ограненные поры диффузионного происхождения отчетливо наблюдаются и в однокомпонентных системах.

Изложенный механизм роли «примесей» в зарождении диффузионных пор нуждается в детализации, в частности в учете влияния напряжений [167], [168], возникающих вблизи неоднородностей структуры. Однако в основном этот механизм правильно описывает существо явления и подтверждается множеством экспериментальных фактов. Здесь укажем

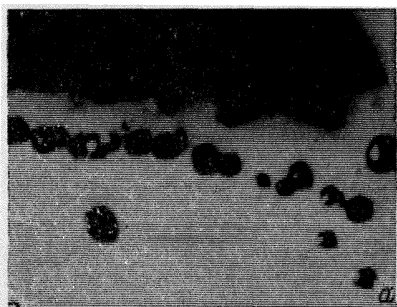


Рис. 28. Расположение ограненных пор на дефектах структуры:

а — вдоль невидимой трещины в пределах монокристалла, $\times 270$ [61]; *б* — на границах блоков в NaCl, $\times 700$ [348]

лишь на один факт, подтверждающий роль «примесей». Очень часто группа пор, одинаково ориентированных относительно плоскости шлифа, т. е. заведомо находящихся в одном зерне [170], располагается закономерно, образуя некоторую цепочку, вдоль невидимой трещинки (рис. 28, *а*). Понять причину образования цепочки пор в пределах одного зерна без представления о трещинке весьма трудно, так как спонтанное зарождение всех пор цепочки маловероятно.

Заметим, что инородные включения, в частности окислы, могут играть существенную роль в зарождении пор диффузионного происхождения. Убедительно это показано в работе [195] на образцах латуни, предварительно тщательно очищенных от вкраплений окислов.

Изложенные соображения о роли свободных поверхностей в процессе коагуляции избыточных вакансий позволяют утверждать, что они являются весьма поверхностно активной «легирующей примесью». В данном случае, однако, выход к поверхности «растворенной легирующей примеси» приводит к умень-

шению не поверхностного натяжения, как обычно, а общей площади свободных поверхностей (если считать, что с изолированной вакансией связана поверхность $\approx \pi b^2$). Таким образом, вследствие поверхностной активности вакансий поверхностная энергия ($\approx \sigma S$) в основном уменьшается в связи с уменьшением S , а не σ .

12. ДИФфуЗИОННАЯ ПОРИСТОСТЬ В «ОДНОРОДНЫХ» СИСТЕМАХ

«Однородными» мы будем называть такие объекты, в которых отсутствуют градиенты концентраций разнородных атомов.

В таких объектах, если они находятся в неравновесном состоянии, могут появляться при высокотемпературном отжиге макроскопические поры. С этой точки зрения следует различать два существенно разных вида неравновесности.

Первый вид неравновесности «однородных» объектов — наличие микроискажений решетки типа нерегулярных смещений атомов из положений равновесия, дислоцированных областей и пр. Сюда же следует отнести наличие малоподвижных избыточных вакансий, сохраняющихся в решетке при невысоких температурах.

Второй вид неравновесности — наличие в кристаллической решетке весьма мелкодисперсных пор и трещин, имеющих в образце в связи с его предисторией. Такие дефекты практически не обнаруживаются под микроскопом. Однако при высокотемпературном отжиге вследствие коалесценции они укрупняются (при сохранении общего объема пор) и переходят в разряд макроскопических дефектов, легко обнаруживаемых при небольших увеличениях. Рассмотрению коалесценции пор будет посвящена следующая глава.

В данном параграфе нас будет интересовать появление макроскопических пор вследствие залечивания микроискажений решетки и субмикроскопической пористости.

Наличие микроискажений кристаллической решетки типа нерегулярных смещений атомов, как правило, сопровождается уменьшением ее плотности, и поэтому естественно ожидать, что их залечивание будет сопровождаться появлением областей с нормальной рентгеновской плотностью, при этом плотность, определяемая пикнометрически, может оставаться пониженной.

Согласно представлениям, развивавшимся Набарро, а затем и многими другими авторами, залечивание дислокаций может сопровождаться появлением вакантных узлов кристаллической решетки (см. гл. 1). Возникшие таким образом вакансии либо поглощаются иными дислокациями, либо могут коагулировать на микротрещинах, способствуя, таким образом, их развитию. Процесс поглощения избыточных вакансий дислокациями тер-

модинамически оправдан, так как вследствие этого процесса в решетке частично уменьшаются напряжения в области дислокации.

Важные сведения о микропористости в однородных неравно-весных системах были получены в работах, посвященных изучению рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами.

Астраханцев и Уманский [170], [225] исследовали микропористость в порошках окислов (Al_2O_3 , BeO , MgO и др.) и в электролитических металлах. Установлено, что порошки окислов, полученных разложением сложных соединений, содержат в исходном состоянии микропоры с линейным размером $\sim 1 - 4 \cdot 10^{-6}$ см; при прокаливании порошков поры укрупняются. Изучалось также рассеяние под малыми углами электролитическим никелем. Дополнительное малоугловое рассеяние появилось только после отжига при $600-800^\circ\text{C}$. Появление субмикропористости при отжиге металлических пленок гальванического происхождения экспериментально наблюдалось также в работе [330]. Эти результаты могут означать появление рассеивающих микропор вследствие объединения вакансий, возникших либо в процессе электроосаждения, либо при заливании искажений решетки. Они согласуются с ранее излагавшимися соображениями о причинах появления пористости при отжиге электролитических металлов¹.

Возникновение макроскопических пор вследствие заливания микроскажений решетки и начальной субмикропористости обнаруживается по эффекту помутнения («старения») брикетов и порошков ионных кристаллов, исследованному в работе [15]. Помутнение таких брикетов обусловлено появлением пор, рассеивающих свет.

Интересный случай появления макроскопических пор при отжиге «однородных» объектов описан в работах Завадовской и Иванкиной [150—152]. Изучая структуру однородных твердых растворов ионных соединений типа NaCl , авторы показали, что в смешанных монокристаллах, полученных выращиванием из расплава, число частиц элементарной ячейки оказывается меньше восьми. При этом максимальное отклонение числа частиц в ячейке от нормального наблюдается в кристаллах, близких к эквимольной концентрации. Так, в смешанных кристаллах $\text{NaCl}-\text{NaBr}$, содержащих 54% NaCl , число частиц в ячейке оказывается 7,32 вместо 7,97 в чистых монокристаллах NaCl и NaBr ². Пикнометрическая плотность смешанных монокристаллов также оказывается ниже аддитивной плотности.

¹ Заметим, что результаты работ по малоугловому рассеянию рентгеновых лучей, вообще говоря, могут быть искажены эффектом двойного вульф-брегговского отражения. Достоверность работ [170], [225], видимо, подтверждается результатами работы [75], где данные о субмикропористости были получены с помощью иного метода — многократного малоуглового рассеяния.

² Приведенные цифры имеют, разумеется, смысл средних.

При высокотемпературном отжиге смешанных кристаллов приблизительно эквимольной концентрации наблюдается изменение многих их свойств. В частности, при практически неизменном значении периода решетки пикнометрическая плотность увеличивается. В течение 50-часового отжига при 600°С плотность смешанного кристалла NaCl — NaBr эквимольного состава существенно изменилась (от 2,662 до 2,672 г/см³). В смешанных монокристаллах, подвергнутых высокотемпературному отжигу, Завадовская и Иванкина наблюдали появление макроскопических пор с огранкой [151]. При таком отжиге пористость в чистых монокристаллах, как правило, не появлялась.

Увеличение плотности кристаллов и появление макроскопических пор, естественно, объясняется в предположении, что в исходном состоянии в смешанных монокристаллах было большее количество вакантных узлов, что согласуется с пониженным значением числа частиц в элементарной ячейке. С коагуляцией этих вакансий и связано появление пор, а выход вакансий к внешним границам обуславливает увеличение пикнометрической плотности кристалла.

Отчетливо огранные поры наблюдали Андроникашвили и сотрудники [336] в образцах монокристаллов LiF, подвергавшихся облучению нейтронами ($\approx 3,6 \cdot 10^{16}$ нейтронов на см²). Поры появились после 3-часового отжига при 700°С.

13. ПОРИСТОСТЬ, ВОЗНИКАЮЩАЯ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Зарождение и развитие макроскопической пористости сопутствует процессу так называемой циклической термической обработки металлов [153] — многократным чередованиям нагревов и резких охлаждений кристаллического тела.

Как выяснено многочисленными экспериментальными работами [153—160], металлические образцы при циклической термической обработке деформируются и разбухают, в них появляются поры, а при значительном числе циклов — макроскопические несплошности типа трещин.

Важные сведения о явлениях, происходящих при циклической термической обработке, содержатся, в частности, в работах, посвященных изучению поведения урана [157], [158]. В работе Бочвара и Томсона [158] показано, что если циклическая термическая обработка урана производится в области температур существования α -фазы, то геометрия образца изменяется весьма существенно. Если в исходном состоянии образец урана был текстурован, то в процессе циклической термообработки относительное изменение длины и диаметра цилиндрического образца может иметь разные знаки. В частности, в работе Чизуик и Келман [157] наблюдалось увеличение длины уранового стержня в 5—7 раз. В опытах Бочвара и Томсона [158] с увели-

чением числа циклов ликнометрическая плотность образца уменьшалась и в его объеме появлялись макроскопические поры. Особенно значительным было изменение плотности образца и соответственно порообразование, когда циклическая термообработка урана производилась в интервале температур, включающем $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$ -превращения. Изменение плотности образца наблюдалось также и в опытах [155], в которых изучались однофазные твердые растворы на медной и никелевой основах.

Многие авторы связывают описанные явления с градиентом напряжений, возникающим вследствие градиента температуры. В значительной мере эти явления могут быть обусловлены также отчетливо выраженной анизотропией теплового расширения (металлы с низкой симметрией). Однако некоторые признаки термической усталости, в частности возникновение пористости, наблюдаются и в случае кубических гранецентрированных металлов, когда анизотропия коэффициента термического расширения отсутствует и циклическая термообработка сопровождается весьма малой деформацией образца. В этом случае закалка и коагуляция вакансий могут играть существенную роль в зарождении и развитии пор, возникающих при циклической термообработке. Ниже обсуждается случай, когда процесс коагуляции вакансий в основном определяет развитие пористости при циклической термообработке.

В связи с этим остановимся на двух работах, в которых изучалось явление термической усталости на монокристаллах алюминия [154] и развитие пористости при циклической термообработке поликристаллической меди [159].

В работе [154] с помощью рентгеновской методики установлено, что цикл теплосмен приводит к заметному измельчению субструктуры монокристалла алюминия, связанному с появлением развитой сети межблочных границ. Нас в дальнейшем будет интересовать собственно факт измельчения структуры монокристалла, характеризующегося отсутствием анизотропии коэффициента теплового расширения, так как возникающие при этом дополнительные границы могут явиться зародышами будущих макроскопических пор и трещин.

В работе [159] прутки технической чистой меди различного диаметра (до 20 мм) подвергали циклической термообработке по следующему режиму: нагрев 15 мин. до 650°С, выдержка при этой температуре 10 мин. и закалка в воде (20°С). Установлены следующие особенности изучавшегося процесса.

1. Количество и размер пор возрастают с увеличением числа циклов (рис. 29). При не очень большом числе циклов, когда образец еще далек от разрушения, суммарный объем пор оказывается пропорциональным числу циклов термической обработки (рис. 30, а).

2. По сечению цилиндрического образца поры распределяются неравномерно; их количество монотонно убывает от

центра к периферии. Периферийный ободок толщиной $\approx 2-3$ мм практически свободен от пор (рис. 30, б).

3. В области ободка активно развивается процесс собирательной рекристаллизации, а в центральной части, богатой порами, укрупнение зерен практически отсутствует.

4. Плотность пор в середине образца (цилиндрического или в форме плоской пластинки) зависит от толщины. При толщине 1—1,5 мм поры в образце не появляются.

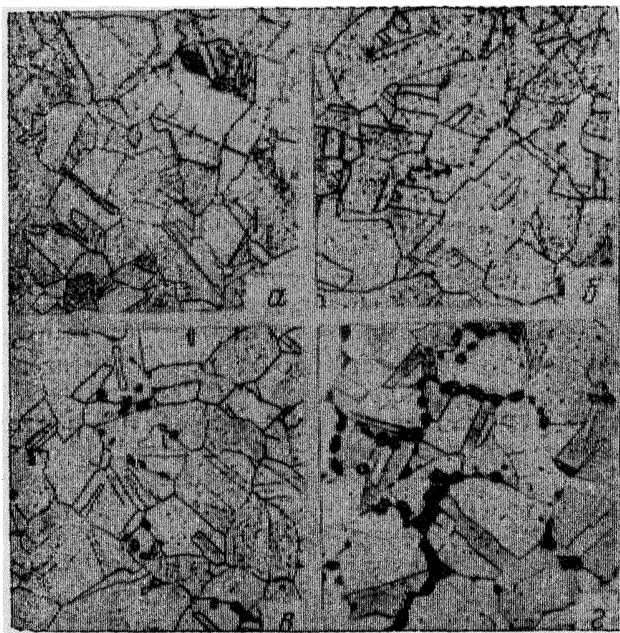


Рис. 29. Макроскопические поры в меди после циклической термообработки, $\times 145$ [159]:

а — исходное состояние; б — после 20 циклов; в — после 100 циклов; г — после 300 циклов

5. В согласии с данными, полученными в работе [154] на алюминиевых монокристаллах, рентгенографически показано, что циклическая обработка монокристаллов меди сопровождается измельчением мозаичной субструктуры зерен.

Совокупность описанных особенностей процесса появления и развития пористости при циклической термообработке меди, видимо, можно объяснить следующим образом. При резком охлаждении в решетке фиксируются избыточные вакансии, подобно тому, как это имеет место при закалке проволоки чистых металлов, обнаруживающих вследствие этого прирост омического сопротивления [29]. При последующем нагреве образца вакансии выпадают из пересыщенного раствора и коагулируют на межзе-

ренных границах или границах мозаичных блоков. Этот процесс аналогичен тому, который обуславливает восстановление исходного электросопротивления при нагреве закаленных проволок. Многократные теплосмены суммируют объем закаленных вакансий, вследствие чего число и размеры пор растут с ростом числа циклов.

Состоятельность такого представления можно подтвердить, используя данные работы [159]. Действительно, суммарный объем пор, имеющих в образце с объемом v , равный суммарному объему закаленных вакансий, определяется соотношением

$$V = \Omega n \xi_0 v N_0 \approx n \xi_0 v, \quad (84)$$

где n — число циклов;

$N_0 = \frac{1}{\Omega}$ — число атомов в

единице объема;

ξ_0 — равновесная концентрация вакансий при температуре закалки.

Имея в виду, что в [159] закалка производилась от 925°K и что энергия образования вакансий в меди $U_{\text{Cu}} = 2 \cdot 10^4 \text{ кал/моль}$, для случая $n = 10^2$ из (84) следует:

$$V \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3.$$

Согласно данным [159], средний размер пор (L) в образце после ста циклов оказывается равным $\sim 10^{-3} \text{ см}$, а их плотность в поле шлифа $n_s \approx 2,2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. Таким образом, экспериментально найденное значение $v \approx n_s^{3/2} L^3 \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$ вполне хорошо согласуется с расчетным.

Такое совпадение указывает, что в основном все закаленные вакансии оседают в порах. Последнее обстоятельство кажется несколько неожиданным. Следовало бы ожидать, что в процессе нагрева образца для очередного цикла закалки равновесные вакансии будут поставляться в решетку вследствие «испарения» их с поверхности пор, возникших при предыдущих циклах. В этом

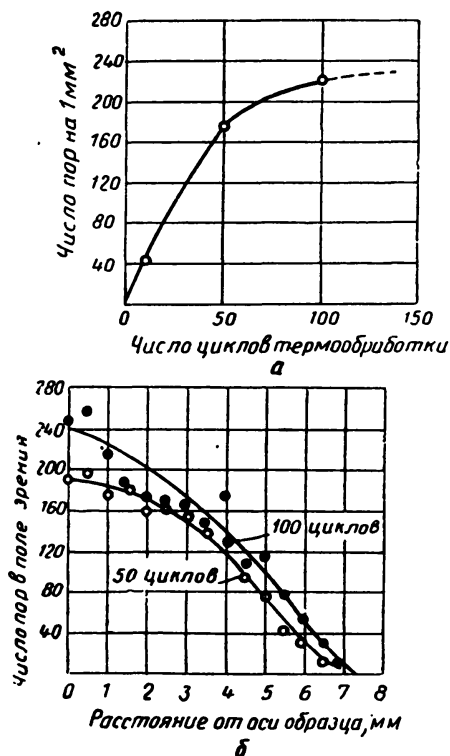


Рис. 30. Число пор в медных прутках, подвергнутых циклической термообработке, в зависимости от числа циклов (а) и расстояния от оси образца (б) [159]

случае пропорциональность суммарного объема пор количеству циклов не должна была бы иметь места. Для того чтобы такая пропорциональность соблюдалась, должен существовать иной источник равновесных вакансий.

В связи с изложенным последовательность процессов, происходящих в течение одного цикла термической обработки, может быть представлена следующим образом. В момент закалки в образце фиксируются одиночные вакансии. Концентрация этих вакансий определяется температурой закалки. Одновременно с этим в образце возникают термоупругие напряжения. Из-за их наличия в образце появляются дислокации как следствие незавершенных сдвигов вдоль плоскостей скольжения в отдельных зернах.

При нагреве образца для очередного цикла закалки закаленные вакансии коагулируют и увеличивается объем и число пор, имеющих в образце. Как показывают опыты по снижению омического сопротивления закаленных проволок в процессе отжига, выпадение избыточных вакансий из раствора в случае меди (золота, серебра) полностью завершается в интервалах 200—300° С за время, сопоставимое с периодом нагрева образца, при экспериментально осуществляемой скорости (~ 1 град/сек).

Питание решетки равновесными вакансиями, концентрация которых растет с температурой нагрева, происходит за счет залечивания дислокаций. В частности, развитие лишней полуплоскости, связанной с краевой дислокацией, имеет своим следствием появление вакансий, так как атомы, необходимые для достраивания плоскости, заимствуются у решетки. Заметим, что для того, чтобы такой процесс имел место, нужно, чтобы поставка вакансий залечивающимися дислокациями происходила более быстро, чем процесс «испарения» вакансий с поверхности микроскопических пор. В этом случае образец, нагретый до температуры T , будет иметь макроскопические поры, объем которых практически не уменьшился в процессе нагрева, и равновесные вакансии, которые могут быть зафиксированы при очередном цикле закалки.

При описанном механизме процессов, происходящих на протяжении одного цикла термической обработки, поры в основном являются стоками для вакансий, а их источниками являются залечивающиеся дислокации, которые всякий раз возникают при очередной закалке.

Неравномерное распределение пор по сечению и наличие ободка, свободного от пор, может быть обусловлено диффузией части вакансий из периферийной зоны образца к внешней границе. В пользу этого представления свидетельствует, во-первых, монотонная убыль объема пор от центра к периферии и, во-вторых, ширина ободка (x), которая при закалке от 925° К, вне зависимости от диаметра образца, оказывалась равной $\sim 1,5$ мм.

Имея в виду описанные представления о процессах, проис-

ходящих при циклической термообработке, можно, в частности, предсказать, что объем возникающих макроскопических пор определится не только перепадом температур $\Delta T = T - T_c$, (T_c — температура закалочной среды), но также и самой температурой среды. Когда последняя достаточно высока и исключает образование в образце дислокаций закалочного происхождения, при очередном нагреве равновесные вакансии в решетке должны будут возникать за счет «испарения» с поверхности микродефектов (пор) и, таким образом, при последующем нагреве в решетку возвратятся все те вакансии, которые были зафиксированы при предыдущей закалке.

Изложенный механизм зарождения макроскопической пористости при циклической термообработке мегаллов с изотропным коэффициентом линейного расширения является лишь схемой. В ней, в частности, не учтено, что объем изолированной вакансии меньше, чем объем, приходящийся на атом в решетке, и что дислокации могут быть не только источниками, но и стоками вакансий, равно как и микропоры могут в какой-то мере быть не только стоками, но и источниками тепловых (равновесных) вакансий. Чтобы предложенная схема обрела надежные основания, необходимо теоретически и экспериментально убедиться, что дислокации раньше (в смысле в области более низких температур) и легче, чем микропоры, поставляют решетке тепловые вакансии «по Шотки».

Изложенные выше соображения могут явиться основанием метода экспериментальной оценки величины энергии образования вакансий. Действительно, приравнивая расчетное значение суммарного объема «закаленных» вакансий экспериментально найденному суммарному объему пор:

$$n \xi_0 \approx \int_0^{\infty} f(v) v dv, \quad (85)$$

можно, логарифмируя (85) и помня, что $\xi_0 \approx e^{-\frac{u_0}{kT}}$, получить

$$u_0 \approx -kT \ln \frac{\int_0^{\infty} f(v) v dv}{n}, \quad (86)$$

где $f(v)$ — функция распределения пор по объемам, которая экспериментально легко определяется с помощью методов объемной металлографии — по картине, видимой в поле зрения металломикроскопа. Величина u_0 , найденная по (86) с использованием данных, содержащихся в [159] для меди, оказывается равной $20,2 \cdot 10^3$ кал/моль, что разумно.

Такой метод определения величины u_0 является разновидностью ранее применявшегося метода дилатометрии закаленных образцов. Дилатометрический метод обладает, однако, весьма

низкой чувствительностью, которая не может быть увеличена повторными закалками, так как очередной нагрев приведет к исчезновению эффекта предыдущей закалки (в связи с выходом избыточных вакансий к внешним границам тонкой проволоки, обычно используемой в дилатометрических опытах). Проводить прямые дилатометрические опыты на толстых образцах, подвергавшихся многим циклам термической обработки, также нельзя, так как и в этом случае уход вакансий к внешним границам в процессе нагрева может явиться источником ошибки. Описанный прием «металлографической» дилатометрии [358] от такой ошибки свободен, так как порообразование в центре достаточно толстого образца происходит без потери избыточных вакансий, охраняемых наличием периферийной области образца.

14. ДИФфуЗИОННАЯ ПОРИСТОСТЬ, ВОЗНИКАЮЩАЯ ПРИ ВЗАИМНОЙ ДИФфуЗИИ МЕТАЛЛОВ

В системах, состоящих из двух и большего числа сортов атомов, при наличии градиента концентрации кинетика процесса зарождения и развития диффузионной пористости существенным образом определяется гетеродиффузией и сопутствующими ей процессами. С точки зрения интересующих нас явлений существенны те процессы, которые обусловлены неравенством парциальных коэффициентов гетеродиффузии разнородных атомов.

Новое направление работ по изучению взаимной диффузии металлов, которое привело к открытию и изучению диффузионной пористости, было в значительной мере определено работами Киркендала и сотрудников [52], [173—174]. В этих работах авторы экспериментально исследовали диффузию атомов меди и цинка в образцах, составленных из латуни и меди. Наиболее важный результат этих исследований изложен в работе [52], где авторы изучали взаимную диффузию меди и цинка в специально приготовленном образце. На двух противоположных полированных торцах прямоугольного блока из α -латуни (30% Zn — 70% Cu) располагали по 6 тонких молибденовых проволок, после чего из гальванической ванны на все стороны блока осаждали толстый слой меди. Молибденовые проволоки находились таким образом, на границе раздела латунь — медь и отмечали ее исходное положение. После двух диффузионных отжигов при 785°С различной длительности (6 и 56 суток), применяя способ послойного сошлифовывания и рентгенографирования, авторы установили кривые распределения концентрации цинка в диффузионной зоне. Было установлено, что атомы цинка из латуни в медь диффундируют быстрее, чем атомы меди в латунь, т. е. что $D_{Zn \rightarrow Cu} > D_{Cu \rightarrow Zn}$. Вследствие неравенства диффузионных потоков из латуни в медь и из меди в латунь молибденовые метки, расположенные на границе раздела латунь — медь, смещаются в сторону латуни. На рис. 31 изображена временная

зависимость смещения одной из исходных границ раздела между α -латунью и медью.

Результаты исследований Киркендала подтвердились в большом количестве экспериментальных работ и, в частности, в обширном исследовании Бюкле и Блин [161]. Эти авторы экспериментально изучили зависимость величины смещения исходной плоскости контакта от содержания цинка в α -латуни и влияние взаиморасположения меди и латуни на направление смещения плоскости контакта. С целью убедиться, что явления, описанные

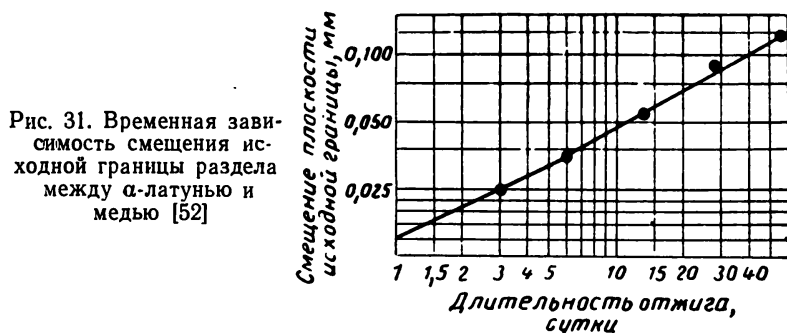


Рис. 31. Временная зависимость смещения исходной границы раздела между α -латунью и медью [52]

Киркендалом, не связаны с тем, что один из компонентов системы (цинк) обладает большой упругостью паров, в работе [161] были проделаны опыты с образцами, составленными из однофазного сплава $\text{Cu} - \text{Al}$ и меди. Бюкле и Блин показали, что вне зависимости от характера расположения в образце меди и контактирующего с ним сплава плоскость исходного контакта в процессе диффузии смещается в сторону сплава ($\text{Cu} - \text{Zn}$ и $\text{Cu} - \text{Al}$). При этом величина смещения тем больше, чем больше концентрация цинка (или алюминия) в исследуемом сплаве.

Это явление, заключающееся в смещении маркированной плоскости исходного контакта в процессе гетеродиффузии и известное в литературе под названием «эффект Киркендала», в работе Даркена [176] было поставлено во взаимосвязь с неравенством парциальных коэффициентов гетеродиффузии атомов контактирующих металлов (D_A и D_B)¹.

¹ Задолго до появления работ Киркендала в литературе были описаны явления, сопутствующие так называемому «эффекту Киркендала». Так, еще в 1929 г. Пфайль [177] наблюдал возникновение пористости в случае реакционной диффузии в системе $\text{Fe} - \text{O}$. В 1930 г. Грубе и Либервирт [178] описали появление диффузионной пористости в процессе диффузионной гомогенизации смеси порошков молибдена и железа. Ф. А. Санталов [179, 180] описал многочисленные опыты, свидетельствующие о возникновении пористости при удалении из сплава летучего компонента. В работе Джонсона [181] наблюдалось увеличение объема диффузионного образца. Принципиально новым в работах Киркендала является убедительное доказательство того, что неравенство парциальных коэффициентов диффузии имеет своим следствием смещение границы исходного контакта между взаимодействующими компонентами.

Заметим, что движение маркированной плоскости можно использовать для оценки парциальных коэффициентов диффузии компонентов раствора. Как показал Даркен¹, скорость движения маркированной плоскости $v(x, t)$ и парциальные коэффициенты гетеродиффузии связаны соотношениями:

$$\left. \begin{aligned} v &= (D_A - D_B) \frac{\partial C_A}{\partial x} \\ \text{или} \\ v &= (D_B - D_A) \frac{\partial C_B}{\partial x} \end{aligned} \right\} \quad (87)$$

где C_A и C_B — относительные концентрации компонентов A и B ; ($C_A + C_B = 1$).

Коэффициент гетеродиффузии, экспериментально определяемый по Матано, согласно Даркену, выражается через парциальные коэффициенты диффузии с помощью следующего соотношения:

$$D = C_A D_B + C_B D_A. \quad (88)$$

Формулы (87) и (88) можно использовать для отдельного определения D_A и D_B . Воспользовавшись экспериментальными данными о скорости движения маркированной плоскости и о распределении концентрации цинка в диффузионной зоне [52], Даркен оценил парциальные коэффициенты диффузии меди и цинка в латуни, показав, что при 785°C $D_{\text{Zn}} = 5,1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$, а $D_{\text{Cu}} = 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$, т. е. что $\frac{D_{\text{Zn}}}{D_{\text{Cu}}} \approx 2,3$.

Необходимо подчеркнуть, что единственная причина, обуславливающая «эффект Киркендала», заключается в несовпадении парциальных коэффициентов гетеродиффузии компонентов образующегося раствора [53], [183]. В равной мере этот эффект должен наблюдаться и в случае, когда гетеродиффузия осуществляется с помощью вакансионного механизма, и в случае, когда диффузия осуществляется путем перемещения атомов по «междоузлиям».

Если гетеродиффузия осуществляется с помощью вакансионного механизма, неравенство парциальных коэффициентов гетеродиффузии может иметь своим следствием не только смещение плоскости исходного контакта, но также и возникновение избыточных вакансий в том из контактирующих металлов, атомы которого обладают большей подвижностью (т. е. характеризуются большим значением парциального коэффициента гетеродиффузии). Наличие «избыточных» вакансий в кристалличес-

¹ Теоретическая работа Даркена выполнена без учета возникновения диффузионной пористости; ее результаты поэтому весьма приближенны и ограничено применимы.

кой решетке ведет к развитию диффузионной пористости — процессу, осуществляющемуся с помощью диффузионного механизма. Появление диффузионной пористости вследствие неравенства коэффициентов $D_{A \rightarrow B}$ и $D_{B \rightarrow A}$ есть, таким образом, следствие взаимосвязи процессов гетеро- и самодиффузии [53]. Заметим, что диффузионная пористость в принципе может появиться не только в системах, где взаимная диффузия осуществляется с помощью вакансионного механизма. При наличии преимущественного диффузионного потока атомов из металла A , движущихся по междоузлиям, куда они переходят из узлов решетки, металл A будет обогащаться вакансиями, объединение которых может привести к появлению микроскопических пор. Переход очередного атома из узла решетки в междоузлие предполагает меньшую энергетическую флуктуацию в случае, когда по соседству с ним находится не атом, а вакансия. Таким образом, вокруг вакансии может разрастаться каверна, которая приобретает макроскопические размеры. Существование такого «бездиффузионного» механизма появления пор проблематично и экспериментально не изучалось.

В предположении вакансионного механизма диффузии пересыщение вакансиями одного из металлов диффузионной пары может быть описано [53], [183] как следствие направленного диффузионного потока атомов или (что то же) потока вакансий в противоположном направлении.

Соответствующее выражение для такого потока, полученное на основании представлений Френкеля о вакансионном механизме, может быть записано [183]:

$$\vec{j}_0 = -D_0 \nabla \xi \approx -[D_A^B C_A + D_B^A C_B] \nabla \xi + \xi [D_A^B X_A - D_B^A X_B] \nabla C_A, \quad (89)$$

где C_A и C_B — концентрации компонентов A и B ;

$D_A = D_A^A \xi X_A$; $D_B = D_B^B \xi X_B$ — коэффициенты гетеродиффузии атомов A и B ;

D_A^B и D_B^A — коэффициенты диффузии вакансий у чистых компонентов A и B ;

$$X_A = 1 - \frac{C_A}{kT} \cdot \frac{dW_A}{dC_A},$$

где

$$W_A = R_A + kT \ln C_A$$

(R_A — работа удаления одного атома A на бесконечность).

X_B аналогично выражается через C_B и W_B .

Согласно (89), наблюдающийся диффузионный поток может быть представлен как сумма двух потоков \vec{j}'_0 и \vec{j}''_0 , из которых один определяется $\nabla \xi$, а другой ∇C_A . Второй из потоков

имеет место лишь когда $D_A \neq D_B$. Он равен $\vec{j}_0 = (D_A - D_B) \nabla C_A$ и сохраняется при $\nabla \xi = 0$. Это и есть поток, приводящий к пересыщению вакансиями того компонента, из которого атомов уходит больше, чем приходит, т. е. поток, обуславливающий возникновение пористости (эффект Френкеля). Необходимо подчеркнуть, что эффекты Киркендала и Френкеля, хотя и обусловлены одной и той же причиной — неравенством парциальных коэффициентов гетеродиффузии, являются конкурирующими, так как максимальное смещение плоскости исходного контакта будет наблюдаться, когда диффузионная пористость не возникает, и, наоборот, диффузионная пористость будет наиболее обильной при неподвижной плоскости исходного контакта (см. стр. 104).

Экспериментально появление диффузионной пористости наблюдалось в большом количестве работ и было поставлено во взаимосвязь с вакансионным механизмом диффузии в [169], [53].

Рассмотрим закономерности процесса возникновения диффузионной пористости и связанных с ним явлений.

Важны следующие вопросы:

1) каково направление преимущественного диффузионного потока в диффузионной паре из двух данных металлов и как изменяется объем образца в процессе взаимной диффузии;

2) как распределены избыточные вакансии в диффузионной зоне;

3) где локализована область преимущественного развития диффузионной пористости.

Решение первого из этих вопросов было дано в работе [53]. Если контактируют два неограниченно взаимно растворимых металла A и B , то уменьшение свободной энергии системы будет иметь место как при диффузии A в B , так и при диффузии B в A . Однако понижение свободной энергии системы может оказаться различным при двух различных направлениях диффузионного потока. Сравним два состояния: 1) получающееся при переходе n атомов из A в B и 2) получающееся при переходе n атомов из B в A . В обоих случаях в металле, из которого ушли n атомов, появится n избыточных вакансий. Предположим, что имеется смесь двух фаз I и II, составленных из чистых компонентов A и B . До начала диффузионного отжига фаза I содержит N_1 атомов A , фаза II — N_2 атомов B . Если из фазы I в фазу II перейдет n атомов и одновременно в фазе I появится n вакансий, свободная энергия системы изменится. Величина этого изменения в конфигурационном приближении (которое, в частности, успешно применяется при расчетах явлений упорядочения в растворах [185]) запишется следующим образом:

$$\Delta F_1 = \Delta F_1^I + \Delta F_1^{II} = n \left[u_0^{II} \frac{N_2}{N_2 + n} + \frac{1}{2} (u_{AA}^{II} - u_{AB}^I) - \right.$$

$$-\frac{u_{AA}^I}{2} \frac{N_1 - n}{N_1} \Big] + kT \left[n \ln \frac{n}{N_2 + n} + n \ln \frac{n}{N_1} + \right. \\ \left. + N_2 \ln \frac{N_2}{N_2 + n} + (N_1 - n) \ln \frac{N_1 - n}{N_1} \right]. \quad (90)$$

Аналогично при переходе n атомов B из фазы II в фазу I и возникновении n вакансий в фазе II, запишем:

$$\Delta F_2 = \Delta F_2^I + \Delta F_2^{II} = n \left[u_0^I \frac{N_1}{N_1 + n} + \frac{1}{2} (u_{BB}^I - u_{AB}^{II}) - \right. \\ \left. - \frac{u_{BB}^{II}}{2} \frac{N_2 - n}{N_2} \right] + kT \left[n \ln \frac{n}{N_1 + n} + \right. \\ \left. + n \ln \frac{n}{N_2} + N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + n} + (N_2 - n) \ln \frac{N_2 - n}{N_2} \right], \quad (91)$$

где u_{AA} и u_{BB} — потенциальная энергия взаимодействия соседних одноименных атомов;

$$u_0 = u_{AB} - \frac{u_{AA} + u_{BB}}{2} \text{ — энергия смешения.}$$

Разность изменений свободных энергий при двух указанных процессах в расчете на одну частицу из числа принявших участие в диффузионном потоке в предположении, что $\frac{n}{N_1} \ll 1$, может быть записана следующим образом:

$$\frac{\Delta F}{n} = \frac{\Delta F_1 - \Delta F_2}{n} = \frac{u_{BB} - u_{AA}}{2} + \frac{n}{N_1} \left(kT + u_0 + \frac{u_{AA}}{2} \right) - \\ - \frac{n}{N_2} \left(kT + u_0 + \frac{u_{BB}}{2} \right). \quad (92)$$

Поскольку отношения $\frac{n}{N_1}$ и $\frac{n}{N_2}$ малы, основным в (92) является слагаемое $\frac{u_{BB} - u_{AA}}{2}$. Имея в виду, что скрытые теплоты испарения компонентов связаны с величинами u_{AA} и u_{BB} соотношениями $Q_A = \frac{Nu_{AA}}{2}$; $Q_B = \frac{Nu_{BB}}{2}$, можно записать

$$\frac{\Delta F}{n} = \frac{1}{N} (Q_A - Q_B). \quad (93)$$

Если $Q_A < Q_B$, то односторонняя диффузия A и B приведет к большему понижению свободной энергии. Таким образом, из (93) следует, что преимущественный диффузионный поток должен осуществляться из компонента, обладающего меньшей скрытой теплотой испарения. Выполнимость этого термодина-

мического критерия подтверждается результатами экспериментальных исследований (см. далее).

Подчеркнем, что полученный критерий является сугубо термодинамическим в том смысле, что при проведении расчета не учтено возможное отличие диффузионной подвижности компонентов. Направление преимущественного диффузионного потока могло бы оказаться противоположным тому, которое следует из термодинамического критерия, если бы при $Q_A < Q_B$ оказалось, что $D_{A \rightarrow B} \ll D_{B \rightarrow A}$. Однако, как показывают опыты, выполненные с многими парами металлов, такие обстоятельства, как правило, не имеют места.

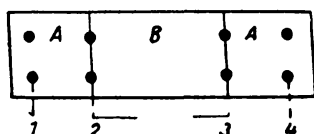


Рис. 32. Схема расположения меток в трехслойных образцах

Важным следствием возникновения пористости в диффузионном образце является увеличение его объема, т. е. уменьшение пикнометрической плотности. Увеличение объема диффузионного образца качественно наблюдалось и ранее [181], [186]. Однако систематически

это явление изучалось в связи с процессом возникновения диффузионной пористости. Одна из первых работ [187], посвященных количественному изучению изменения объема диффузионного образца, составленного из металлов, образующих твердые растворы замещения, содержит описание опытов, выполненных с трехслойными образцами «бутербродного» типа. В образцы, состоявшие из трех пластинок ($A-B-A$), были вмонтированы тонкие вольфрамовые проволоочки (рис. 32). После диффузионного изотермического отжига различной длительности в плоскости шлифа измеряли расстояние между вольфрамовыми проволоочками, расположенными вне диффузионной зоны (на рисунке 1—4), и на плоскостях исходного контакта $A-B$ и $B-A$ (2—3). Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Изменение линейных размеров при взаимной диффузии в трехслойных образцах

Образец	Линейный размер, см	Отжиг		Изменение расстояния между метками ¹ , см	
		t , °C	τ , часы	2—3	1—4
Cu — Ni — Cu	2,0	1030	144	+0,0105	+0,007
Ag — Au — Ag	1,3	900	98	+0,018	+0,004
Ag — Pd — Ag	1,4	815	192	+0,0165	—0,013

¹ См. рис. 32.

Изменение объема образца в процессе диффузии подробно изучалось в работе [172] на образцах систем α -латунь — медь и медь — никель. Образцы системы латунь — медь были приготовлены подобно образцам [52] (см. стр. 94) с тем отличием, что, кроме двух рядов меток на границах между латунью и медью, были сделаны еще два ряда меток, расположенных в меди вдали от диффузионной зоны. Результаты проведенных dilatометрических измерений изображены на рис. 33, б и согласуются с результатами опытов [52] и [187]. Зависимость ΔL (1—4)

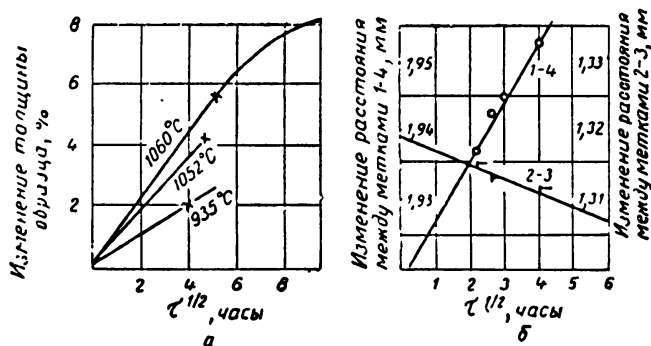


Рис. 33. Dilатометрические данные о диффузионных опытах с многослойными образцами [172]:

а — изменение толщины образца; б — смещение меток

и ΔL (2—3) от $t^{1/2}$ прямолинейна, так как изменение расстояний между соответствующими плоскостями является следствием процесса, происходящего с помощью диффузионного механизма.

Образцы системы медь — никель были составлены из большого количества чередующихся тонких пластинок меди и никеля. При отжиге таких многослойных образцов относительные изменения линейных размеров значительны и измерения выполняются с большой точностью. Изменения линейных размеров наблюдали в направлении диффузионного потока и в перпендикулярном направлении. Параллельно измеряли плотность образцов. Результаты опытов, проводившихся при 935, 1052 и 1060° С, изображены на рис. 3, а.

Сопоставление экспериментальных фактов, установленных при изучении изменений объема образца в процессе диффузии, приводит к следующим выводам: а) изменение объема диффузионного образца (Δv) сопутствует процессу возникновения диффузионной пористости; б) величина Δv пропорциональна корню квадратному из времени. При длительном отжиге эта пропорциональность может нарушиться вследствие перекрытия различных диффузионных зон (в многослойных образцах), а также потому, что наряду с возникновением начинает сказываться процесс «спекания» диффузионных пор; в) скорость ре-

ста величины Δu во времени повышается с увеличением температуры диффузионного отжига.

Выполнимость предложенного выше термодинамического критерия, определяющего направление преимущественного потока при взаимной растворимости диффундирующих металлов, удобно проследить по данным опытов, выполненных на образцах, моделирующих неоднородное пористое тело. В этих опытах изучались системы: Co — Ni, Co — Fe, Cu — Pt, Co — Pt. Характерные структуры изображены на рис. 34.



Рис. 34. Возникновение пористости в диффузионной зоне, $\times 70$ [188]:
а — Cu — Pt; б — Co — Ni

Сделанные в [188] наблюдения приведены в табл. 3 и свидетельствуют о выполнимости рассматриваемого термодинамического критерия.

Таблица 3

Сопоставление данных о направлении преимущественной диффузии и образовании пористости

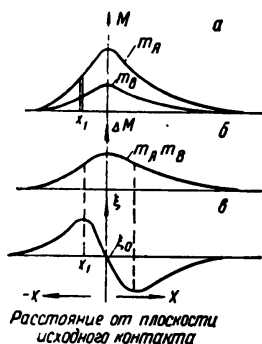
Исследованная система	Теплота испарения ккал/моль		Направление диффузии		Место образования пористости	
	Q_A	Q_B	предполагаемое	экспериментальное	предполагаемое	экспериментальное
Co — Ni	93—98	86—90	Ni \rightarrow Co	Ni \rightarrow Co	Ni	Ni
Co — Fe	93—98	85—94	Fe \rightarrow Co	Fe \rightarrow Co	Fe	Fe
Cu — Pt	73—81	112—122	Cu \rightarrow Pt	Cu \rightarrow Pt	Cu	Cu
Co — Pt	93—98	112—122	Co \rightarrow Pt	Co \rightarrow Pt	Co	Co
Cu — Ni	73—81	86—90	Cu \rightarrow Ni	Cu \rightarrow Ni	Cu	Cu
Ag — Au	56—59	69—72	Ag \rightarrow Au	Ag \rightarrow Au	Ag	Ag
Ag — Pd	56—59	95—100	Ag \rightarrow Pd	Ag \rightarrow Pd	Ag	Ag

Обратимся к вопросу о распределении концентрации избыточных вакансий в диффузионной зоне в процессе диффузии двух взаимно растворимых металлов.

Следуя [190], рассмотрим величины диффузионного потока атомов сорта A и сорта B в зависимости от расстояния x — до плоскости контакта между металлами A и B . Диффузионный поток обоих компонентов достигает максимальной величины на исходной границе контакта между компонентами ($x = 0$) и для случая $D_{A \rightarrow B} > D_{B \rightarrow A}$ зависимость величины потока \vec{j} схематически изображена на рис. 35. Количество атомов сорта A ,

Рис. 35. Схематическое изображение зависимости диффузионных потоков (M, m) и концентрации вакантных узлов (ξ) от расстояния (x) от плоскости исходного контакта [190]:

a — потоки атомов сорта A и B (M, m); b — разность потоков этих атомов (ΔM); v — концентрация вакансий (ξ)



входящих в узкую область диффузионной зоны (включая границу исходного контакта), равно количеству атомов, выходящих из этой области. То же можно сказать и об атомах сорта B . Таким образом, в этой области число атомов и концентрация вакантных узлов неизменны. В некоторой области шириной Δx , находящейся слева (или справа) от плоскости исходного контакта, разность потоков атомов может быть записана:

$$\Delta \vec{j} \approx \frac{\partial}{\partial x} \left[D_A \frac{\partial C}{\partial x} - D_B \frac{\partial C}{\partial x} \right] \Delta x. \quad (94)$$

Очевидно, ход интересующей нас зависимости концентрации вакантных узлов решетки от величины x качественно можно определить дифференцированием кривой рис. 35. Изображенная в нижней части рис. 35 зависимость $\xi = \xi(x)$ соответствует некоторому фиксированному моменту времени. С увеличением диффузионного отжига распределение концентрации компонентов будет изменяться, что приведет к изменению кривой $\xi = \xi(x)$: максимум и минимум на кривой $\xi = \xi(x)$ будут удаляться от точки $x = 0$ и соответственно величина производной во всех точках кривой будет уменьшаться.

Изображенную на рис. 35 кривую распределения концентрации вакантных узлов в диффузионной зоне можно использовать для объяснения наблюдений, сделанных при изучении структу-

ры диффузионной зоны. Наличие максимума на кривой $\xi = \xi(x)$, расположенного со стороны того металла, из которого осуществляется преимущественный диффузионный поток, соответствует наличию области максимального пересыщения решетки вакансиями ($\Delta = \xi - \xi_0$). Именно в этой области процесс

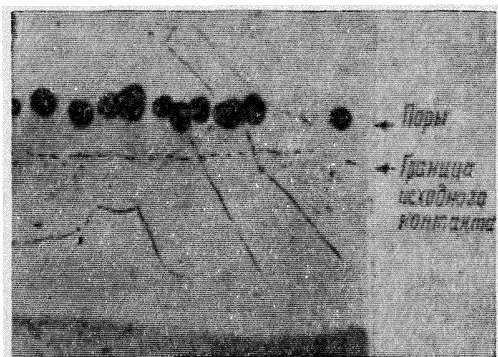


Рис. 36. Расположение пор цепочкой параллельно плоскости исходного контакта (Cu—Ni), $\times 150$ [190]

возникновения диффузионной пористости будет наиболее интенсивным. Многими авторами [70, 72, 69] показано, что (см. схему на рис. 35) поры диффузионного происхождения преимущественно располагаются цепочкой параллельно плоскости контак-

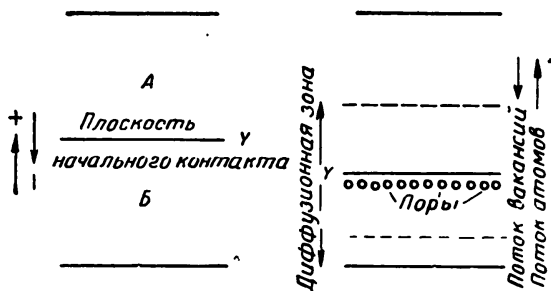


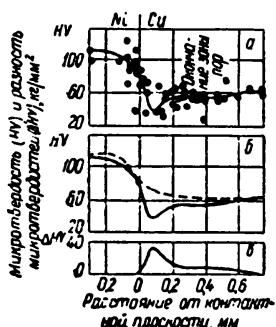
Рис. 37. Схематическое изображение смещения границы исходного контакта в области возникновения пористости [172]

та между компонентами образца (рис. 36); по мере диффузионного отжига область наиболее интенсивного порообразования удаляется от плоскости исходного контакта. Изложенное о процессах, происходящих при взаимной диффузии, и о возникновении диффузионной пористости схематически изображено на рис. 37 [172].

Избыточные вакансии, возникающие вблизи внешней поверхности образца, могут, не принимая участия в процессе коагуляции, диффундировать к этой поверхности. Вследствие этого вблизи плоскости исходного контакта на диффузионном образце может образоваться впадина, появление которой описано во многих экспериментальных работах. Со стороны компонента B там, где расположен минимум на кривой $\xi = \xi(x)$, концентрация вакантных узлов, согласно принятому описанию, должна была бы быть ниже равновесной, фактически же это соответствует тому, что часть образца, где расположен компонент B ,

Рис. 38. Микротвердость HV , кг/мм², в диффузионной зоне образца $Cu-Ni$ [191]:

a — экспериментальные данные; b — сопоставление экспериментальных данных с расчетными (пунктирная кривая), учитывающими распределение концентраций; $в$ — изменение твердости (ΔHV), определяемое диффузионной пористостью



обогащается атомами A в большей мере, чем теряет атомы B . В результате этого возникает удлинение образца или появляется утолщение на нем в области, где расположен минимум на кривой $\xi = \xi(x)$. Хейман и Коттман [190], обсуждая зависимость $\xi(x)$, указывают на принципиальную возможность наличия двух максимумов, расположенных по разные стороны от исходной плоскости контакта.

Косвенное подтверждение наличия максимума на кривой зависимости $\xi = \xi(x)$ дают данные о микротвердости в функции расстояния x от исходной плоскости контакта [191], [162]. На рис. 38, a изображена экспериментально найденная зависимость $HV = \varphi(x)$ для образцов медь — никель (повторена в виде сплошной линии на рис. 38, b), а на рис. 38, b (пунктирная кривая) — такая же зависимость от концентрации Ni в растворе $Cu-Ni$, учитывающая распределение концентраций в диффузионной зоне по оси x . Сравнивая данные сплошной и пунктирной кривых, можно определить изменение твердости (ΔHV) за счет собственно диффузионной пористости (рис. 38, $в$). Полагая, что функция $\xi = \xi(x)$ задает распределение пор в диффузионной зоне, наличие которых снижает микротвердость, можно считать, что максимум на кривой ΔHV соответствует максимуму на кривой $\xi(x)$.

15. ПОРИСТОСТЬ В СПЛАВАХ, ВОЗНИКАЮЩАЯ ПРИ ИСПАРЕНИИ ЛЕТУЧЕГО КОМПОНЕНТА

Диффузионная пористость за счет «источника» избыточных вакансий, возникает, в частности, в сплавах, из которых диффузионным путем может удаляться летучий компонент.

Такое явление наблюдали многие [180, 63, 195]. В частности, в работах [63, 195] подробно изучались процессы, сопутствующие испарению цинка из латуни.

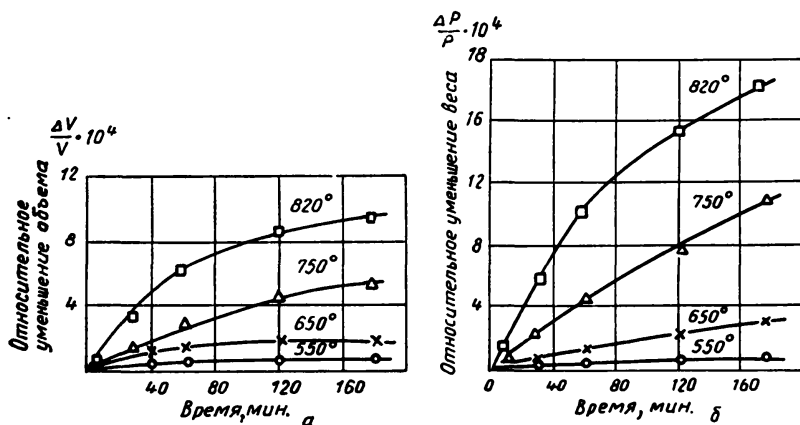


Рис. 39. Зависимость относительного уменьшения объема (а) и веса (б) латуни от времени испарения цинка при различных температурах [63]

Испарение летучего компонента сопровождается уменьшением веса и объема образца (рис. 39), вызываемым потерей самих атомов и очевидным уходом за пределы образца возникающих при удалении атомов избыточных вакансий. Часть этих вакансий остается в образце и вызывает появление в нем пор. Характерная картина диффузионной пористости, возникшей в технической α-латуни при испарении цинка, показана на рис. 40, а.

Данные о временной зависимости убыли веса и объема исследованных образцов можно использовать для выяснения того, какая часть избыточных вакансий уходит и какая остается в образце, коагулируя в поры. Для решения этой задачи воспользуемся величиной $\delta = \frac{\Delta P}{d_{Zn}} \cdot \Delta v$, характеризующей суммарный

объем остающихся в образце вакансий (d_{Zn} — удельный вес цинка; $\frac{\Delta P}{d_{Zn}}$ — соответственно объем всех возникших вакансий;

Δv — объем вакансий, ушедших за пределы образца). На рис. 41

представлены кривые зависимости $\delta = t^{1/2}$, характеризующие особенности кинетики удаления вакансий за пределы образца. На ранней стадии процесса подавляющее большинство вакансий, возникших в образце, уходит за его пределы; позднее практически значимая часть избыточных вакансий остается в образце.

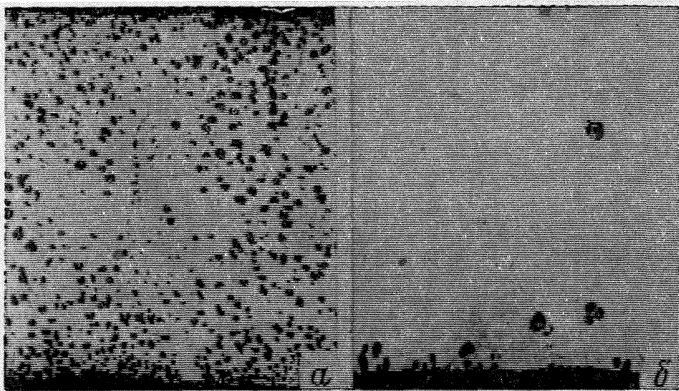


Рис. 40. Распределение пор в технически чистой (а) и зонно-рафинированной (б) латуни [195]

Последние могут либо коагулировать, образуя поры, либо в виде изолированных вакансий принимать непосредственное участие в диффузионном процессе.

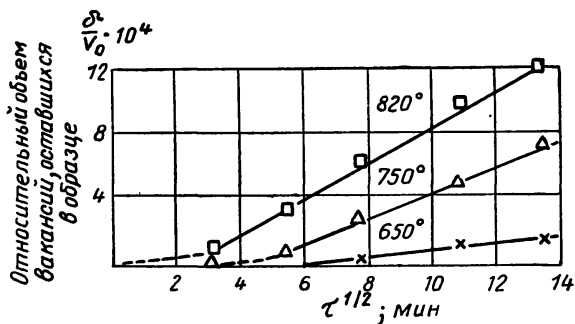


Рис. 41. Временная зависимость суммарного объема оставшихся вакансий при испарении цинка из латуни при различных температурах [63]

Линейная зависимость величины δ от $t^{1/2}$ на поздней стадии процесса определяется диффузионным механизмом удаления цинка и вакансий из образца.

Представляет интерес распределение вакансий в зоне удаления летучего компонента и развития диффузионной пористости.

Для выяснения этого вопроса воспользуемся данными о величине δ и результатами металлографического исследования распределения пор по количеству и размерам в образце, подвергнутом отжигу при 520°C в течение 15 час. [63].

На рис. 42 сплошной кривой представлена зависимость L (линейный размер поры) от Y (расстояние от поверхности образца до данной поры), построенная на усреднении большого количества измерений. Кривая имеет явно выраженный максимум. Это было бы невозможно, если концентрация избыточных вакансий

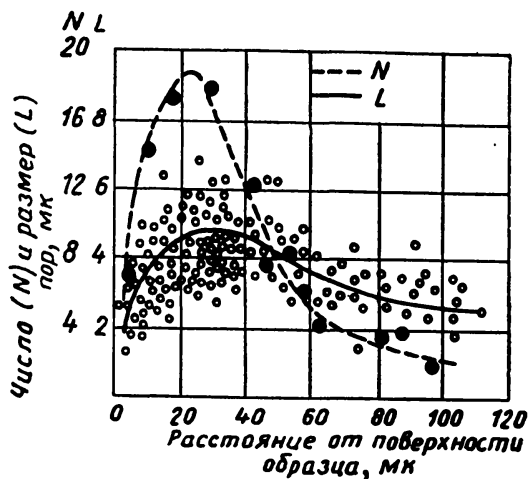


Рис. 42. Зависимости числа (N) и среднего размера (L) пор в α -латуни от расстояния до поверхности образца [63]

с увеличением расстояния от поверхности образца менялась бы обратно количеству ушедшего цинка. Согласно Зинеру [59], линейный размер выделения, растущего из пересыщенного раствора (в твердой фазе!), меняется со временем по закону, который применительно к росту пор можно записать в виде:

$$L(t) \approx \Delta^{1/2} (D_v t)^{1/2},$$

где Δ — пересыщение раствора вакансиями.

Так как в точках, более близких к поверхности образца, пересыщение, обеспечивающее данную скорость роста пор, достигается раньше, — естественно было бы ожидать монотонного уменьшения размера пор с увеличением их расстояния от поверхности образца. Наличие максимума на кривой $L(Y)$, таким образом, свидетельствует, что концентрация избыточных вакансий (а следовательно, и величина пересыщения) меняется с расстоянием от поверхности образца не монотонно, а также проходит через максимум. На больших расстояниях от поверхности образ-

ца в области, где концентрация цинка осталась неизменной, величина Δ должна быть равна нулю.

Основываясь на изложенном, можно схематически изобразить характер изменения кривых зависимости концентрации цинка (C) и вакансий (ξ) от x в различные моменты времени τ (рис. 43). При построении этих кривых учитывались следующие

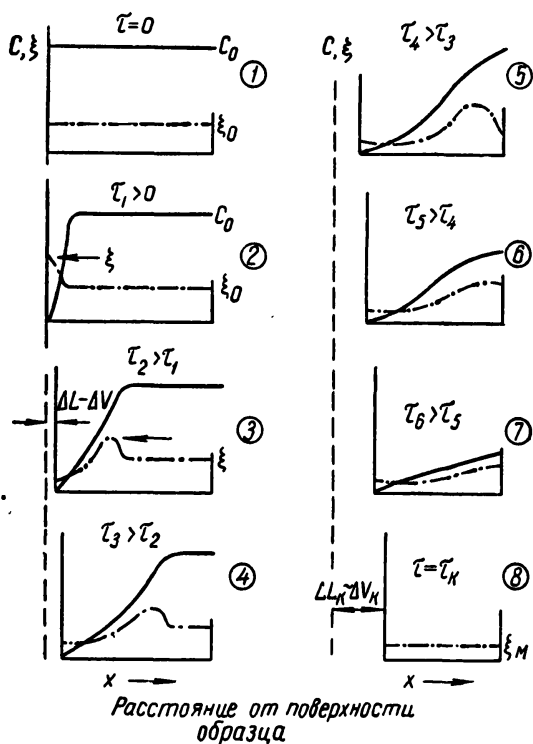


Рис. 43. Схема распределения концентрации вакансий (ξ) и атомов цинка (C) в приповерхностном слое латуни при испарении цинка на расстоянии x от поверхности [63]:
1-8 — в порядке возрастания длительности отжига; C_0 — начальная концентрация цинка; ξ_0 — равновесная концентрация вакансий; ξ_M — концентрация вакансий в меди

дополнительные условия: а) концентрация цинка на поверхности образца при $t > 0$ равна нулю; б) концентрация вакансий на поверхности образца равна равновесной концентрации вакансий в меди ξ_{Cu} , а концентрация вакансий в глубине образца совпадает с равновесной концентрацией в α -латуни (ξ_0).

Восходящая ветвь на кривой $C(x)$ рис. 43 соответствует градиенту концентрации цинка, этот градиент является причиной

диффузии цинка из внутренних областей образца к его поверхности. Аналогично, восходящая ветвь на кривой $\xi(x)$ соответствует градиенту концентрации вакансий, который обеспечивает их удаление из образца. Наличие ниспадающей ветви на этой кривой — прямое следствие того, что в связи с наличием «источника вакансий» все время поддерживается некоторое пересыщение раствора вакансий в решетке.

Важные сведения о механизме и кинетике зарождения макроскопических пор и удаления избыточных вакансий за пределы образца получены в работах, в которых изучалась роль границ и посторонних примесей.

Решающая роль посторонних примесей в зарождении пор при испарении цинка из сплавов Cu—Zn была показана в работах [195, 194]. Резник и Сигль [195] наблюдали образование пор в однофазной α -латуни, технически чистой и подвергавшейся зонному рафинированию. Установлено, что из латуни, тщательно очищенной от примесей, можно испарением удалить практически весь цинк без заметного порообразования (рис. 40, б). Предварительное деформирование очищенной латуни и возникновение вследствие этого большого количества границ зерен также не приводило к заметному образованию пор.

С этими результатами согласуются данные о начальной стадии процесса возникновения диффузионной пористости в α -латуни, полученные методами рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами [196]*. В этой работе установлено, что избыточные вакансии «конденсируются» преимущественно на частички примеси пластинчатой формы и поры на начальной стадии их развития представляют собой тонкие щели, примыкающие к этим пластинкам.

Косвенное свидетельство роли посторонних примесей в зарождении диффузионной пористости в процессе испарения цинка дает также работа [194]. В ней показано, что концентрация вакансий ξ в образцах технически чистой латуни (в зоне максимального пересыщения) со временем уменьшается, стремясь к величине $\sim 10^{-2}$, которая устанавливается через время, зависящее от температуры. Такого рода зависимость может означать следующее. На ранней стадии процесса удаления летучего компонента избыточные вакансии в основном выходят к внешней поверхности; внутренние дефекты еще не являются стоками избыточных вакансий. В этом смысле предпочтительной «примесью» является внешняя поверхность. Таким образом, на ранней стадии образец с примесями подобен идеальному образцу, свободному от примесей, чем и объясняется повышенное значе-

* В изучавшихся образцах эффект мал-углового рассеяния до удаления цинка был весьма мал, и, таким образом, можно считать, что двойное вульф-брегговское отражение практически не искажало результатов работы.

ние ξ . По мере продвижения в глубину зоны, обедненной цинком, начинает сказываться наличие внутренних стоков, вследствие чего ξ понижается.

Существенная особенность процесса удаления летучего компонента из сплава заключается в том, что скорость уменьшения объема образца убывает по мере обеднения сплава этим компонентом. Уменьшение объема практически прекращается, когда образец, обогащенный макроскопическими порами, освобождается от летучего компонента. Это свидетельствует о том, что за пределы образца в основном уходят «атомарные» вакансии до их «конденсации» в макроскопические поры.

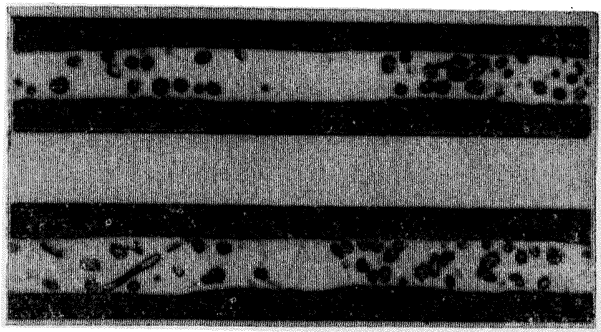


Рис. 44. Влияние границы зерен на возникновение пор в α -латуни. Фольга толщиной 15 мк, $\times 1000$ [168]

Согласно Балуффи и Сигле [168], можно рассматривать два существенно различных механизма удаления «атомарных» вакансий за пределы образца. В первом из них решающую роль играют межзеренные границы; «атомарные» вакансии диффундируют к границам зерен и затем вдоль этих границ (где подвижность вакансий весьма велика) за пределы образца. Существенность этого механизма убедительно показана в работе [168] на опытах по испарению цинка из тонких поликристаллических латунных фольг.

Область, расположенная симметрично относительно границ зерен, перпендикулярных к плоскости фольги, свободна от пор (рис. 44), что может быть следствием понижения концентрации вакансий вблизи границы, являющейся для них стоком. Вследствие действия этого механизма сжатие фольги в направлении, перпендикулярном к границам, в случае тонкой фольги оказывается больше, чем в случае толстой, где относительно число благоприятно расположенных границ соответственно меньше,

т. е. этот механизм в опытах Фрабей [168] приводит к анизотропному изменению линейных размеров.

Второй возможный механизм, впервые указанный Набарро [198], — замещение избыточных вакансий атомами, находящимися в дислоцированных областях, в частности образующими лишнюю полуплоскость краевой дислокации. Аннигиляция пары атом дислокации — вакансия, естественно, сопровождается уменьшением объема образца. Этот процесс, согласно наблюдениям Баллупа и Сигле [168], обуславливает изотропное уменьшение линейных размеров латунных фольг вне зависимости от их толщины.

ГЛАВА V

ОДИНОЧНАЯ ПОРА ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

В данной главе нас будут интересовать вопросы о поведении поры при высокой температуре в случае, когда пора является «одиночной». «Одиночной», или изолированной, может считаться пора, которая расположена от ей подобной на расстоянии, существенно превосходящем линейные размеры поры.

16. КИНЕТИКА «ЗАЛЕЧИВАНИЯ» ОДИНОЧНОЙ ПОРЫ ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Задача о поведении изолированной (одиночной) поры в твердом теле представляет значительный интерес для многих прикладных разделов физики твердого тела (физика спекания, физика прочности) и решению этой задачи ранее уже было посвящено несколько работ [56, 67, 33].

Ниже излагаются приближенные расчеты [213] кинетики изменения радиуса изолированной поры в кристаллическом теле в двух предельных случаях — когда определяющим является либо механизм вязкого течения, либо механизм диффузионного растворения поры. Безотносительно к молекулярному механизму процесса, «залечивание» поры при вязком течении осуществляется вследствие направленного перемещения вещества к центру поры. «Залечивание» поры механизмом диффузионного растворения осуществляется путем повакансионного перемещения объема поры к внешней границе образца. В обоих этих случаях уменьшение объема поры не сопровождается появлением остаточных изменений в структуре среды, окружающей пору. Кроме названных механизмов «залечивания» поры, происходит заполнение ее объема веществом, которое перемещается вследствие пластического течения под влиянием значительных внешних давлений, когда в среде возникают остаточные изменения деформационного происхождения. Этот последний механизм далее рассматриваться не будет.

В случае пор, сообщающихся друг с другом или с внешней поверхностью образца (незамкнутые поры), существенным, кро-

ме названных, может оказаться также механизм поверхностной диффузии. Нас, однако, в дальнейшем будут интересовать лишь замкнутые поры, в случае которых поверхностная диффузия может привести к изменению формы пор и не может повлиять на их объем. В интересах простоты далее рассматривается поведение одной поры, расположенной в бесконечной среде.

Будем рассматривать поведение изолированной поры радиуса r , которая расположена в кристаллическом теле, расчлененном на элементы структуры, с характерным линейным размером l (зерна, мозаичные блоки и др.). В общем случае предполагается также, что к бесконечно удаленной внешней границе образца, в центре которого расположена пора, приложено давление всестороннего сжатия P , и анизотропия свойств кристаллической структуры не учитывается.

А. Механизм диффузионно-вязкого течения

В общем случае в кристаллическом теле, находящемся под влиянием однородных, но не изотропных напряжений, будут происходить процессы приближения к равновесию, которые сопровождаются рассеиванием энергии и постепенным изменением формы тела. По аналогии с поведением жидкости этот процесс может быть описан как вязкое течение, характеризующееся определенным значением коэффициента текучести $\chi = 1/\eta$.

Величина коэффициента вязкости η в зависимости от конкретного молекулярного механизма, обуславливающего вязкое течение вещества к центру поры, может быть различным образом связана с параметрами, характеризующими среду, в которой пора расположена.

Кроме известного механизма вязкого течения аморфных тел, в которых имеется лишь ближний порядок в расположении атомов, могут быть названы механизмы диффузионно-вязкого и дислокационно-вязкого течения. Последние два могут иметь место в средах с дальним порядком в расположении атомов, т. е. в кристаллических телах (см. далее).

В общем случае обсуждаемый процесс «залечивания» описывается уравнением

$$v_{ik} = \chi P_{ik}, \quad (95)$$

где $v_{ik} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right]$ — тензор скорости деформации;

$$P_{ik} = P \delta_{ik} + P'_{ik};$$

$$P'_{ik} = P_{ik} - \frac{P}{3} \delta_{ik},$$

P'_{ik} — малая добавка к тензору напряжений P_{ik} , которой учитывается не изотропность напряжений, σ_{ik} — единичный тензор.

Рассмотрим различные молекулярные механизмы вязкого течения твердого тела.

В случае аморфных тел (твердых и жидких) коэффициент вязкости, являющийся коэффициентом пропорциональности между приложенным напряжением и скоростью течения, выражается известным соотношением:

$$\eta = \frac{kT}{D\delta}, \quad (96)$$

т. е. однозначно определяется коэффициентом самодиффузии D и межатомным расстоянием δ . В связи с отсутствием дальнего порядка величина η не может зависеть от иных линейных размеров объекта.

Диффузионно-вязкое течение в реальных кристаллических телах, элементы структуры которых (зерна, мозаичные блоки) связаны сеткой границ, являющихся источниками и стоками вакансий, осуществляется следующим образом.

Под влиянием неизотропных напряжений между участками поверхности, ограничивающей блок, появляются градиенты концентрации вакансий, вследствие чего в пределах каждого блока возникнут направленные диффузионные потоки вакансий (или, что то же, потоки атомов в противоположном направлении). Эти потоки будут приводить к изменению формы блока при неизменном его объеме.

Идея диффузионно-вязкого деформирования, впервые высказанная Набарро [198] и Херингом [311], иллюстрируется рис. 45, где показано изменение формы одиночного кристаллического блока под влиянием неизотропных напряжений. На боковых и торцовых поверхностях блока давлениями P_1 и P_2 соответственно поддерживаются различные пересыщения вакансиями $\Delta' = \xi_0 \frac{\Omega}{kT} P$, вследствие чего возни-

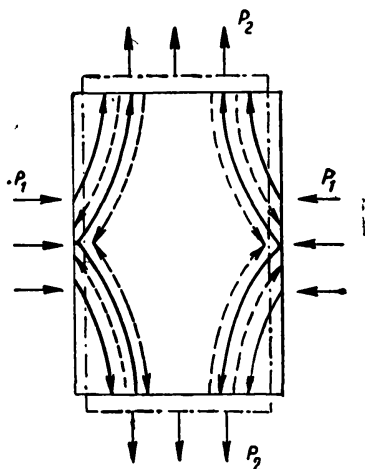


Рис. 45. Схематическое изображение диффузионно-вязкого деформирования кристаллического блока под влиянием неизотропных напряжений:

— — — — — потоки вакансий;
— — — — — потоки атомов

кают направленные диффузионные потоки атомов к торцам блока. Эти потоки приводят к удлинению блока при неизменности его объема. При таком механизме деформирования, естественно, не сопровождается возникновением элементов пластической деформации (полосы и пачки скольжения, двойники и

др.), а осуществляется при сохранении лишь «равновесных» дефектов-вакансий.

Изменение формы всего кристаллического тела, состоящего из множества блоков, является процессом самосогласованным в том смысле, что на границах блоков не возникают нарушения сплошности, т. е. диффузионно-вязкое деформирование данного блока зависит от того, как деформируются блоки, окружающие его.

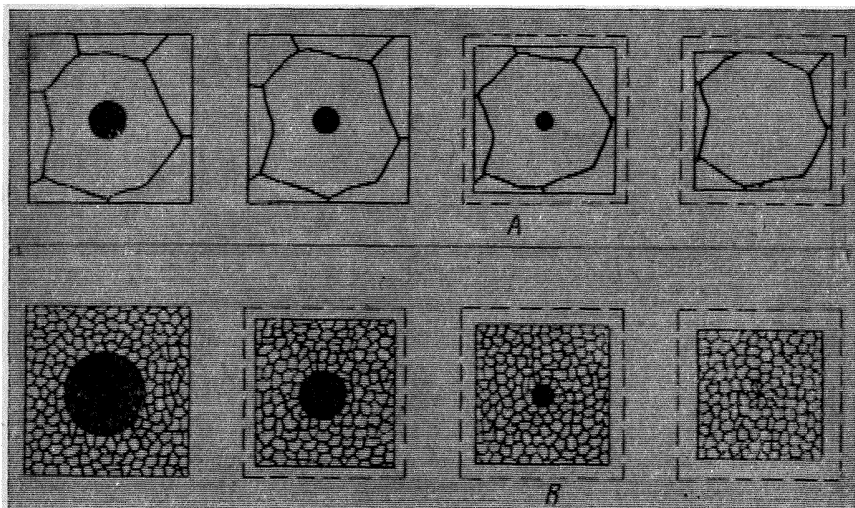


Рис. 46. Схема залечивания изолированной поры в поликристаллическом теле:

А — последовательность этапов залечивания при диффузионном механизме; В — то же, при механизме диффузионно-вязкого течения

Вакансии, зарождающиеся на участках границ, к которым приложены растягивающие напряжения, могут не только диффундировать по направлению к участкам, где приложены сжимающие напряжения, но аннигилировать при встрече с атомами из приграничного слоя соседнего блока. В макроскопическом описании этому соответствует сближение граничащих блоков, если в процессе вязкого течения они удлиняются.

В интересующем нас случае диффузионно-вязкого «залечивания» изолированной поры, которая окружена мелкодисперсными блоками, деформирование блоков будет осуществляться так, что их центры перемещаются по направлению к центру поры (рис. 46).

В случае реальных кристаллических тел, как это было показано Херингом (311), скорость диффузионно-вязкого течения определяется коэффициентом вязкости η_D :

$$\eta_D = \frac{kT}{D\delta} \cdot \frac{r^2}{\delta^2}, \quad (97)$$

где l — характерный линейный размер элемента структуры, форма которого преобразуется в процессе вязкого течения с помощью диффузионного механизма.

Квадратичная зависимость η от l , естественно, следует из того, что время, необходимое для эквивалентного диффузионного преобразования формы подобных блоков различных размеров l_1 и l_2 , пропорционально квадрату размера

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{l_1}{l_2} \right)^2.$$

В механизме диффузионно-вязкого течения перемещение центров блоков к центру поры подобно перемещению отдельных атомов в случае аморфных тел. Имея это в виду, легко усмотреть, что формула (96) следует из (97), когда $l = \delta$.

Вязкое течение кристаллического тела может осуществляться путем переползания дислокаций под влиянием напряжений. В процессе такого переползания происходит изменение длины незавершенных атомных плоскостей, при этом поставка вакансий или атомов из междоузлий к незавершенной атомной плоскости происходит с помощью диффузионного механизма. Деформирование вследствие переползания дислокаций происходит со скоростью (см. [353])

$$\dot{\epsilon} = Nvb,$$

где N — плотность;

v — скорость переползания дислокаций.

Величина v зависит от коэффициента самодиффузии и величины приложенных напряжений¹:

$$v = \frac{2\pi D}{b \ln(L/r_0)} \frac{\sigma}{kT} P.$$

Учитывая эти соотношения, можно получить оценку η_g :

$$\eta_g = \frac{kT}{2\pi ND \sigma} \ln(L/r_0), \quad (98)$$

где L — линейный размер блока (зерна);

$r_0 \approx b$ — радиус ядра дислокаций ($b \approx 10^{-8}$ см — вектор Бургерса).

Совместно обсуждая соотношения (97) и (98), можно выявить условия, когда вязкое течение будет определяться либо перемещением единичных вакансий, либо перемещением дислока-

¹ Существуют расчетные и экспериментальные основания полагать, что в широком диапазоне значений P , $v \approx P^n$, где $n \approx 2 - 4$. Поэтому приводимая ниже оценка η_g должна считаться приближенной и имеющей смысл при малых P .

ций. Механизм диффузионно-вязкого течения будет определяющим, когда безразмерное отношение $\frac{\eta_D}{\eta_g} \ll 1$, т. е. когда

$$NL^2 \ll \frac{1}{2\pi} \ln(L/b) \approx 1 \text{ (при } L \approx 10^{-4} \text{ см, } b \approx 10^{-8} \text{ см)}.$$

Полученное условие означает, что механизм диффузионно-вязкого течения будет определяющим в случае, когда образец состоит из дисперсных блоков и содержит небольшое количество дислокаций при ($L \approx 10^{-4}$ см, $N \ll 10^8$ см $^{-2}$).

Конкретные формулы, описывающие кинетику «залечивания», в случаях, когда определяющим является один из обсужденных механизмов вязкого течения, могут быть получены путем подстановки соответствующего выражения для η в формулы (100) и (100а) (см. далее).

Для рассматриваемой задачи значение радиального компонента слагаемого P'_{ik} тензора напряжений на поверхности сферы радиуса $R > r$ запишется в виде

$$P'_{RR} = (P_R - P) \frac{r^3}{R^3}$$

и соответственно на поверхности поры

$$P'_{rr} = (P_r - P),$$

где $P_r = -\frac{2\sigma}{r}$ — лапласовое давление.

В процессе вязкого течения скорость потока вещества через поверхность сферы радиуса R равна

$$v_R = \frac{A}{R^2} = -\dot{r} \frac{r^2}{R^2}.$$

Соответственно радиальный компонент тензора скорости деформации может быть записан в виде

$$\dot{v}_{RR} = 2\dot{r} \frac{r^2}{R^3} = -\dot{v}_R \frac{2}{R}.$$

Учитывая записанные уравнения и формулу (95), получим выражение, которое описывает кинетику уменьшения радиуса поры вследствие процесса вязкого течения:

$$\frac{2}{r} \dot{r} = -\frac{1}{\eta} \left(\frac{2\sigma}{r} + P \right). \quad (99)$$

Интегрируя это уравнение с учетом начального условия $t = 0$, $r = r_0$, получим

$$t = \frac{2\eta}{P} \ln \frac{2\sigma + r_0 P}{2\sigma + r P}. \quad (100)$$

Из (100) следует, что время, в течение которого пора полностью залечивается (т. е. $r = 0$), определится соотношением

$$\tau^* = \frac{2\eta}{P} \ln \left(1 + \frac{r_0 P}{2\sigma} \right). \quad (100a)$$

В предельном случае малых внешних давлений, т. е. когда $P \ll \frac{2\sigma}{r_0}$, из (100), разлагая логарифм в ряд, легко получить закон

$$r = r_0 - \frac{\sigma}{\eta} t. \quad (101)$$

Этот закон с точностью до множителя порядка единицы перед отношением $\frac{\sigma}{\eta}$ совпадает с найденным Френкелем [67]. Время полного залечивания поры в данном случае определится соотношением

$$\tau^* = \frac{\eta}{\sigma} r_0. \quad (101a)$$

В случае больших давлений¹ ($P \gg \frac{2\sigma}{r_0}$) решение уравнения (100) для начальной стадии процесса, т. е. до значений r , когда $P \gg \frac{2\sigma}{r}$ и $t \ll \frac{2r}{P}$, радиус поры со временем уменьшается по закону.

$$r = r_0 \left(1 - 2 \frac{1}{\eta} P t \right). \quad (102)$$

Б. Диффузионный механизм

Поток вакансий от поверхности поры определяется соотношением

$$\vec{j} = -D_v \nabla \xi = -D_v \frac{\xi_r - \bar{\xi}}{r}, \quad (103)$$

где ξ_r — концентрация вакансий вблизи поверхности поры;

$\bar{\xi}$ — средняя концентрация вакансий вдали от поры.

Эта величина определяется приложенным к образцу давлением и пересыщением, имеющимся в образце, независимо от давления. Можно записать:

$$\xi_r - \bar{\xi} = \xi_0 + \frac{\psi}{r} - \bar{\xi},$$

где

$$\psi = 2\xi_0 \sigma \frac{\Omega}{kT}$$

¹ Здесь и далее имеются в виду давления, когда пластическое деформирование не происходит.

и

$$\bar{\xi} = \xi_0 + \Delta - \Delta'.$$

Здесь: Δ — заданное пересыщение в решетке,

$$\Delta' = \xi_0 \frac{\Omega}{kT} P.$$

С учетом записанных выражений (103) можно переписать в виде

$$\vec{j} = \dot{r} = -\frac{D_0}{r} \left[\frac{\psi}{r} + \Delta' - \Delta \right]. \quad (103a)$$

Из (103 а) следует, что при данном внешнем давлении и пересыщении, не зависящем от давления, величина критического радиуса поры, способной к росту за счет оседания на ней вакансий из раствора, равна

$$r_P^* = \frac{\psi/\Delta}{1 - \frac{\Delta'}{\Delta}} = \frac{r_0^*}{1 - \frac{\Delta'}{\Delta}}, \quad (104)$$

где r_0^* — соответствующий критический радиус поры при отсутствии внешнего давления.

Заметим, что из (104) следует, что при внешнем давлении, когда $\Delta' = \Delta$, т. е., учитывая выражение для Δ' , при

$$P \geq P^* = \frac{kT}{\Omega} \frac{\Delta}{\xi_0},$$

критический размер поры будет равен бесконечности, т. е. все имеющиеся в теле поры будут залечиваться. Этот эффект влияния давления на диффузионное залечивание пор подробно обсуждается в § 23.

Решение уравнения (103) с учетом начального условия $r = r_0$ при $t = 0$ имеет вид

$$t = \frac{r_0^2 - r^2}{2\varphi} - \frac{r_0 - r}{\varphi^2} \varepsilon + \frac{\varepsilon^2}{\varphi^3} \ln \frac{\varphi r_0 + \varepsilon}{\varphi r + \varepsilon} \quad (105)$$

и соответственно время полного залечивания

$$\tau_P^* = \frac{r_0^2}{2\varphi} - \frac{r_0}{\varphi^2} \varepsilon + \frac{\varepsilon^2}{\varphi^3} \ln \frac{\varphi r_0 + \varepsilon}{\varepsilon}. \quad (105a)$$

В (105) и (105a):

$$\left. \begin{aligned} \varphi &= D_B [\Delta(P') - \Delta]; \\ \varepsilon &= D_B \psi \end{aligned} \right\}.$$

В случае малых внешних давлений, т. е. когда $P \ll \frac{2\sigma}{r_0}$, уравнения (105) и (105a) преобразуются к виду:

$$r^3 = r_0^3 - 6 \frac{D_0 \sigma \Omega}{kT} t, \quad (106)$$

$$\tau_D^* = \frac{kT}{6D \sigma \Omega} r_0^3. \quad (107)$$

Закон, описываемый формулой (106), ранее был получен в [94], где рассматривалось диффузионное залечивание поры без приложения внешних давлений.

В случае больших давлений, т. е. $P \gg \frac{2\sigma}{r_0}$, в уравнении (105) следует сохранить лишь первое слагаемое, и уменьшение радиуса поры будет подчиняться закону

$$r^2 = r_0^2 - 2D \left[\frac{\Omega}{kT} P - \frac{\Delta}{\xi_0} \right] t. \quad (108)$$

Сравним скорости уменьшения радиуса поры при диффузионном механизме и механизме диффузионно-вязкого течения.

Из приведенных формул, описывающих кинетику залечивания поры, следует, что относительная роль каждого из рассматриваемых механизмов оказывается преобладающей при различных предельных значениях безразмерного параметра $\rho = \frac{r}{l}$.

Действительно, имея в виду случай малых внешних давлений, можно, воспользовавшись формулами (101) и (106), показать, что

$$\rho^2 \approx \dot{r}_\eta / \dot{r}_D, \quad (109)$$

где \dot{r}_η и \dot{r}_D соответственно скорости уменьшения радиуса поры в случае механизма диффузионно-вязкого течения и собственно диффузионного. Это соотношение означает, что в случае, когда $\rho \gg 1$, т. е., когда большая пора окружена дисперсными элементами структуры (рис. 46, В), определяющим будет механизм диффузионно-вязкого течения. Когда $\rho \ll 1$ и малая пора оказывается расположенной практически в одном блоке, определяющим оказывается собственно диффузионный механизм (рис. 46, А).

Как это следует из предыдущего изложения, собственно диффузионный механизм и механизм диффузионно-вязкого течения существенно различны¹. При первом «залечивании» поры пред-

¹ Иногда коэффициент вязкости, контролирующий залечивание поры с помощью механизма диффузионно-вязкого течения, определяют формулой $\eta \approx \frac{kT}{D\Omega} r^2$, где r — радиус поры. Эта формула получается из требования совпадения кинетических законов для случая «вязкого» и диффузионного механизмов [см. формулы (101) и (106)]. Такое требование не имеет оснований и приводит поэтому к физически неоправданному следствию: вязкость среды оказывается зависящей не от ее характеристик, а от размера расположения в ней изолированной поры. В действительности размер поры определяет лишь величину силы, под влиянием которой происходит вязкое течение.

полагают наличие направленного диффузионного потока от ее поверхности к внешней границе образца, а при втором — наличие самосогласованных диффузионных потоков в пределах каждого блока, приводящих к изменению формы блоков. В частности, в связи с указанным различием механизмов смещение границы поры при ее диффузионно-вязком «залечивании» сопровождается соответствующим смещением внешней границы образца, что, вообще говоря, не сразу происходит при собственно диффузионном механизме, когда пора может «повакансионно» раствориться ранее, чем начнут изменяться внешние размеры образца. Это произойдет при условии, когда $\tau_D^* < \tau \approx \frac{Z^2}{D_B}$ (Z — линейный размер образца), т. е. когда время «залечивания» меньше времени диффузии вакансий к границе образца. Учитывая (106), получим

$$Z < \left(\frac{r_0^3 k T}{6 \sigma \Omega \xi_0} \right)^{1/2}. \quad (110)$$

Сравним скорости уменьшения радиуса поры при диффузионном механизме (\dot{r}_D) и механизме дислокационно-вязкого течения (\dot{r}_g). Из соотношений (98), (101) и (106) следует, что

$$\dot{r}_g / \dot{r}_D \approx r^2 N.$$

Таким образом, диффузионный механизм может оказаться более действенным, чем механизм дислокационно-вязкого течения при линейных размерах пор, когда $r < N^{-1/2}$.

Представляет интерес задача о поведении изолированной сферической поры вблизи поверхности тела на расстоянии $L > r$ [33]. Близость этой поверхности может привести к нарушению сферической симметрии поля упругих напряжений, обусловленных капиллярным давлением, приложенным к поверхности поры; вследствие этого пора будет находиться в неоднородном поле напряжений. В этом случае, как показывает расчет, одновременно будут происходить два процесса: уменьшение радиуса поры и перемещение ее центра по направлению к поверхности тела. Скорости двух этих процессов связаны соотношением [33]

$$\dot{L} = \frac{r^2}{4L^2} \dot{r}. \quad (111)$$

Перемещение центра поры по направлению к близко расположенной поверхности тела происходит под влиянием силы, подобной электростатической силе, которая действует на электрический заряд, расположенный на расстоянии L от проводящей плоскости. Эта сила, как известно, $F \sim \frac{1}{4L^2}$ (сила «зеркального изображения»).

Перемещение центра поры может быть ускорено, если искусственно создать градиент напряжений в области, где она расположена. Этот эффект подобен перемещению в кристалле полости, заполненной жидким насыщенным раствором вещества кристалла, если в области расположения полости имеется градиент температуры. Такое явление экспериментально наблюдалось Леммлейном [175] в кристаллах натриевой селитры и теоретически рассмотрено Черновым [127]. Градиент температуры обуславливает различие растворимостей вещества кристалла в диаметрально противоположных точках на контуре полости вдоль направления градиента; вследствие этого происходит «переотложение» вещества из области с большей в области с меньшей температурой, что воспринимается как перемещение полости как целого. Подобно этому градиент давлений обуславливает в кристаллическом теле различие концентраций вакансий вблизи противоположных участков контура поры и «переотложение» вещества вследствие направленного диффузионного потока под влиянием $\nabla P \sim \frac{\Delta P}{r}$. Заметим, что перемещение поры как целого экспериментально достоверно не наблюдалось и, согласно (33), оно должно быть малым (максимальное смещение центра за время залечивания поры $\Delta L_{\text{макс}} \approx \frac{r^3}{4L^2}$).

17. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ ОДИНОЧНЫХ ПОР ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Рассмотрим вначале поведение поры в аморфном теле. Из общих соображений следует, что при любой исходной форме поры объем ее будет уменьшаться (процесс сопровождается уменьшением свободной поверхностной энергии). Независимо от уменьшения объема поры должна, конечно, происходить и ее сфероидизация.

Эти почти очевидные следствия можно проверить [205] на примере изолированной «двумерной» поры, заключенной между тремя цилиндрическими стеклянными палочками. В исходном состоянии эта пора имеет термодинамически невыгодную форму (в случае «двумерной» поры вместо сфероидизации рассматривается процесс приближения ее сечения к цилиндрическому).

На рис. 47, а изображены последовательные контуры исходной треугольной поры, образовавшиеся во время отжига при 680°. Обращают на себя внимание следующие особенности кинетики «сфероидизации» двумерной поры: 1) быстрее всего прилегают острые углы; 2) уменьшение «объема» поры происходит вследствие движения всего контура, т. е. участков с положительной и отрицательной кривизной. Последнее обстоятельство, на первый взгляд, неожиданно, так как лапласовская сила у вершины поры направлена к ее центру, а на вогнутых участках кон-

тура — от центра. Можно было бы ожидать поэтому, что «сфероидизация» явится следствием перемещения отдельных участков контура в различных направлениях. В действительности, однако, к участкам контура с малой отрицательной кривизной, находящимся между вершинами со значительной положительной кривизной, приложена равнодействующая лапласовских сил, приложенных к вершинам «треугольной» поры. Приведенные контуры поры свидетельствуют, что эта равнодействующая

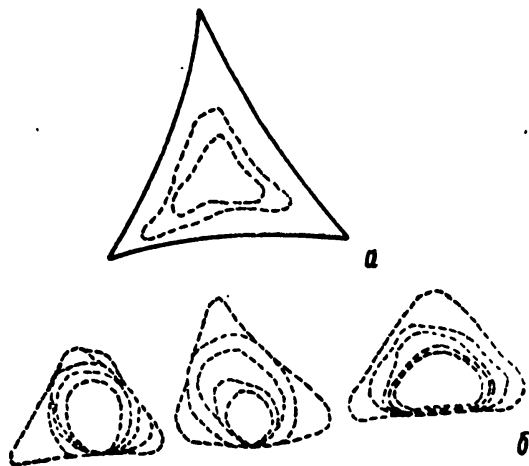


Рис. 47. Последовательное изменение контуров «треугольной» поры в аморфном (а) и в кристаллическом (б) телах. Схема [205]

превосходит (в случае рассматриваемой треугольной поры) малую силу, обусловленную отрицательной кривизной.

Имея в виду последующую экспериментальную проверку расчета, рассмотрим задачу о «залечивании» цилиндрической поры. Полностью следуя [67], легко получить соотношение, определяющее радиус канала в момент времени t :

$$r = r_0 - \frac{\sigma}{\eta} t$$

и соответственно время залечивания капилляра¹:

$$\tau = \frac{\eta}{\sigma} r_0.$$

Линейная зависимость радиуса капилляра от времени экспериментально проверялась специально поставленными опытами [206], [207]. Они заключались в наблюдении за «самопроиз-

¹ Время залечивания может быть оценено из соображений размерности, так как отношение $(\eta/\sigma)r_0$ — единственная комбинация этих величин, имеющая размерность времени.

вольным» уменьшением внутреннего диаметра стеклянного капилляра, нагретого до температуры размягчения стекла. Уменьшение диаметра капилляра происходило равномерно по длине образцов, за исключением краев; форма сечения при этом сохранялась (рис. 48, а).

Экспериментально найденные временные зависимости радиуса капилляра в условиях изотермического отжига изображены на рис. 48. Эти зависимости можно использовать для определения вязкости стекла с помощью соотношения, $\eta = \frac{\sigma t}{r_0 - r_t}$,

вытекающего из [110]. Вязкость вычислялась в предположении, что $\sigma \approx 300 \text{ эрг/см}^2$ и не зависит от температуры. Последнее предположение в данном расчете разумно, так как температур-

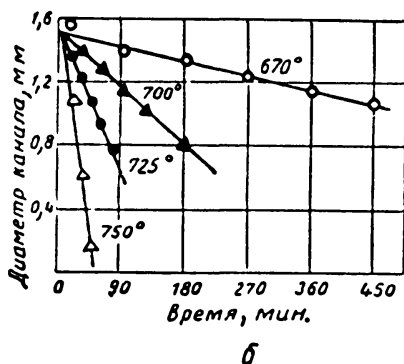
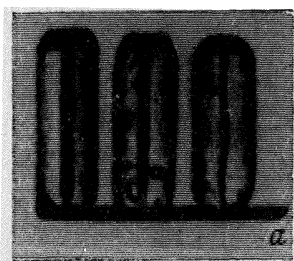


Рис. 48. Уменьшение диаметра канала в цилиндрическом капилляре [206]:

а — вид капилляров (натуральная величина); б — зависимость диаметра от длительности отжига при различных температурах

ная зависимость вязкости выражена значительно сильнее, чем поверхностной энергией. По данным о температурной зависимости η была определена величина энергии активации, которая для стекла данного сорта оказалась равной $8,8 \cdot 10^4 \text{ кал/моль}$. Это близко к данным, полученным в опытах по сглаживанию царапины [105] и непосредственными измерениями [106].

Описанные опыты подтверждают, что залечивание изолированной поры в аморфном теле происходит вследствие вязкого течения под действием сил поверхностного натяжения.

Рассмотрение задачи о кинетике изменения формы и залечивания «треугольной» поры в кристаллическом теле будем вести в рамках представлений о диффузионном механизме явления, полагая, что при высокой температуре после практического завершения процесса собирательной рекристаллизации диффузионный механизм будет определяющим.

Рассмотрим поведение двумерной треугольной поры, образуемой в месте контакта трех цилиндрических палочек. Выбор такой формы поры обусловлен стремлением моделировать пору

заведомо неправильной формы и соображениями об удобстве экспериментальной проверки сделанных оценок.

Излагаемые ниже расчеты выполнены в работе [212] с учетом следующих упрощающих допущений.

1. Форма — равносторонний треугольник.
2. Уменьшение площади треугольника происходит вначале путем притупления углов; соответствующие закругления в каждый данный момент являются дугами окружности с углом раствора в 120° . В результате пора приобретает форму окружности, вписанной в треугольник.

3. Скорость уменьшения площади поры с «притупленными углами» определяется скоростью уменьшения площади сечения цилиндрической поры, кривизна которой равна кривизне притупленного угла.

Таким образом, в каждый данный момент задача сводится к нахождению зависимости скорости уменьшения площади сечения полого цилиндра ($2a$ — внутренний диаметр, $2R$ — внешний диаметр) от радиуса кривизны.

Воспользовавшись решением уравнения Лапласа для цилиндрического случая и имея в виду зависимость концентрации вакансий вблизи искривленной поверхности от радиуса кривизны, можно написать уравнение, определяющее скорость уменьшения площади сечения поры:

$$S \approx a^2 \quad (\text{при } t = 0, S_0 \approx a_0^2),$$

$$\frac{dS}{dt} = - \frac{2\pi D}{\ln R/x} \cdot \frac{\sigma\Omega}{kT} \cdot \frac{1}{x}, \quad (112)$$

где $x = \frac{L}{2\pi}$ (L — периметр двумерной поры).

Интегрируя это уравнение, получим

$$Dt = \frac{\gamma}{3} \left\{ a_0^3 \left[\ln \frac{R}{r} + 1/3 \right] - a^3 \left[\ln \frac{R}{r_0} + 1/3 \right] \right\}. \quad (113)$$

Полагая $R \gg a_0 \sim a$ и считая, что a не достигает нулевого значения, можно окончательно записать:

$$S^{1/2} \approx S_0^{1/2} - \frac{3\pi^{3/2}}{\gamma\beta} Dt, \quad (114)$$

где

$$\gamma = \frac{kT}{\sigma\Omega},$$

$$\beta = \ln \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3}.$$

Из уравнения (114) следует, что

$$\frac{ds}{dt} \approx S^{-\frac{1}{2}} \approx \frac{1}{a},$$

т. е. что с уменьшением радиуса кривизны цилиндрической поры скорость ее диффузионного зарастания увеличивается.

Это обстоятельство должно определить своеобразную кинетику «залечивания» треугольной поры. На первом этапе, когда идет процесс притупления углов, величина $\frac{dS}{dt}$ должна убывать; на втором этапе, когда зарастает цилиндрическая пора, величина $\frac{dS}{dt}$ должна возрасти.

Экспериментально поведение поры описанной формы изучалось на моделях, составленных из совокупности 7 медных проволок одинакового диаметра, соприкасающихся друг с другом и

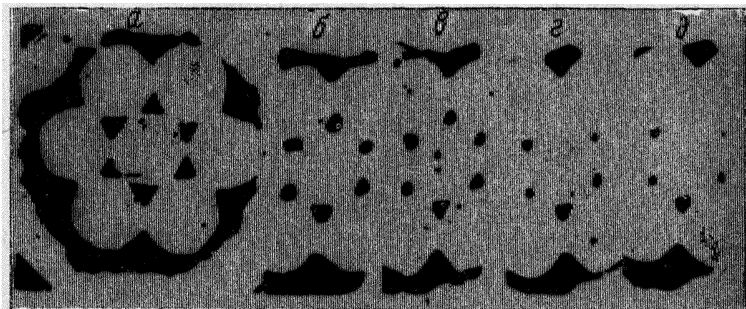


Рис. 49. Структура сечения жгута из 7 проволок меди, подвергнутого спеканию при 1060° , $\times 80$ [205]; длительность спекания: а — исходное состояние; б — 18 час.; в — 35 час.; г — 43 часа и д — 51 час

вмонтированных в цилиндрическую медную трубку [205]. После очередного этапа отжига ($1060^\circ \text{C} \pm 10^\circ$) металлографически изучалось сечение образца в плоскости, перпендикулярной оси трубки.

На рис. 49 приведены микроструктуры, полученные с образца, который прошел отжиг разной длительности. Без труда можно проследить последовательное уменьшение площади пор и сопровождающую это уменьшение сфероидизацию.

Последовательные изменения контуров пор изображены на рис. 47, б и качественно подобны изменениям контуров поры в аморфном теле¹.

По данным о площадях пор можно построить временную зависимость величины $\Delta S = S_0 - S_t$. Предсказанное расчетом своеобразие кинетики уменьшения площади треугольной поры качественно воспроизводится в эксперименте. Данные о временной зависимости могут быть использованы для оценки величины

¹ В изучавшейся модели из 7 проволок центры пор не остаются неподвижными (как в случае единичной изолированной поры), а смещаются по направлению к центру центральной проволоки. Это объясняется спецификой геометрической формы образца.

коэффициента самодиффузии по формуле (114). Получающаяся при этом величина $D \approx 1-5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{сек}$ (для $T=1060^\circ \text{C}$) близка к той, которая определена для меди в опытах по диффузионной ползучести и в опытах, проводившихся с применением радиоактивных изотопов.

Неизомерная, произвольная форма изолированной поры в процессе отжига изменяется, стремясь к форме, отвечающей минимуму свободной поверхностной энергии. В аморфных телах пора будет сфероидизироваться. В кристаллических телах равновесная форма поры будет зависеть от того, находится ли она в монокристалле или на стыке двух или нескольких различно ориентированных зерен. Так, в монокристаллах NaCl поры имеют отчетливо выраженную кубическую огранку. Пора, находящаяся на стыке нескольких зерен, должна быть полиэдром, ограниченным плоскостями с малыми значениями величины поверхностного натяжения. Форма этого полиэдра определяется ориентацией зерен, входящих в пору [210]. Такая форма поры в поликристаллическом теле может установиться лишь на далекой стадии процесса¹. В начальной стадии процесса поверхность поры будет покрыта ступенями «естественной шероховатости», а при небольшом увеличении ее контур будет казаться криволинейным и гладким.

¹ Форма поры, расположенной на стыке двух или нескольких зерен, зависит также и от величины межзеренного поверхностного натяжения. Подробнее об этом см. стр. 203—206.



КИНЕТИКА ПОР ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

В этой главе рассмотрены процессы «залечивания» и коалесценции пор, происходящие при высокой температуре в телах с хаотически распределенными по объему замкнутыми порами. Примем, что пористость в нашем случае — единственная причина, в силу которой пористое тело не находится в состоянии термодинамического равновесия. Таково, в частности, положение на заключительных стадиях процесса спекания порошковых прессовок.

Кинетика начальной стадии уплотнения при спекании пористого тела с большим количеством открытых и сообщающихся друг с другом пор в основном обусловлена процессами, происходящими в местах контакта между отдельными порошинками. Кинетика заключительной стадии спекания должна в значительной мере определяться взаимодействием между изолированными внутренними порами и порами с внешней и внутренними границами образца. Последовательная теория должна описать не только кинетику уменьшения объема изолированных пор, но также и процесс их слияния (коалесценции), когда более крупные поры растут за счет окружающих их мелких.

Обсуждая вопрос о высокотемпературном поведении ансамбля пор, следует различать три процесса: коалесценция, образование «корки», свободной от пор, и «залечивание» пор, которое обуславливает процесс усадки пористого тела. Все три названных процесса в общем случае происходят одновременно и могут быть обусловлены различными механизмами. Коалесценция и развитие «корки» происходят с помощью собственно диффузионного механизма, а процесс «залечивания» пор может быть обусловлен диффузионным механизмом и механизмом вязкого течения (диффузионного и дислокационного).

Из общих соображений следует, что процесс коалесценции не вносит вклада в уплотнение пористого тела, которое определяется процессами «залечивания» пор и развития приповерхностной «корки».

Термодинамическая целесообразность всех этих процессов обусловлена уменьшением свободной поверхностной энергии пор.

Ниже все три перечисленных процесса рассмотрены порознь и обсуждена роль каждого из них в уплотнении (спекании) тела, содержащего поры.

18. ТЕОРИЯ КОАЛЕСЦЕНЦИИ АНСАМБЛЯ ПОР

Явление коалесценции, заключающееся в увеличении объема крупных пор за счет близлежащих мелких, осуществляется с помощью диффузионного механизма, при котором направленный поток вакансий от поверхности мелких пор к поверхности крупных пор поддерживается разностью равновесных концентраций вблизи пор.

Последовательное описание поведения пористого тела при высокой температуре содержится в диффузионной теории коалесценции дисперсных выделений новой фазы из пересыщенного раствора, развитой в работах Лифшица и Слезова [203—204]. В общем виде эта теория применима и к обычным двухкомпонентным твердым растворам и когда растворенной фазой являются вакансии. В последнем случае рассмотрение несколько упрощается; например, практически отпадает необходимость в учете влияния упругих напряжений, возникающих при росте зерен пересыщающего компонента.

Обратимся к изложению этой теории, имея в виду кристаллическую решетку с избыточными вакансиями и макроскопическими порами. Ниже рассматривается собственно процесс коалесценции, когда избыточные атомарные вакансии в основном выпали из раствора и пересыщение решетки вакансиями мало: $\Delta = \xi - \xi_0 \ll 1$. Полагая, что расстояние между порами велико по сравнению с линейным размером пор (случай «невзаимодействующих» пор), изменение радиуса поры со временем можно записать в виде

$$\frac{dr}{dt} = D_v \frac{\partial \xi}{\partial r} \approx \frac{D_v}{r} (\xi - \xi_r) = \frac{D_v}{r} \left(\Delta - \frac{\alpha}{r} \right) \quad (115)$$

Здесь учтено, что концентрация вакансий у поверхности поры (ξ_r) и радиус кривизны связаны соотношением

$$\xi_r = \xi_0 + \frac{\alpha}{r},$$

где

$$\alpha = \frac{2\sigma}{kT} \cdot \Omega \xi_0.$$

Выражение (115) справедливо при стационарном значении градиента $\frac{\partial \xi_r}{\partial r}$ на границе поры, что практически имеет место, если начальное пересыщение мало.

Соотношение (115) справедливо для кристалла, являющегося неупорядоченным твердым раствором или состоящего из одного элемента, и для сплава с высокой степенью упорядоченности (или для ионного кристалла типа NaCl). В последнем случае, когда энергия смешения очень велика, следует рассматривать [204] диффузию вакансий двух сортов, при этом вакансии данного сорта могут диффундировать лишь в своей подрешетке, не переходя в другую. Подвижность вакансий каждого сорта характеризуется иным значением коэффициента самодиффузии (D_1 и D_2). С учетом этого можно, рассматривая рост поры как следствие притока к ней вакансий двух сортов, получить выражение [203]

$$\frac{dr}{dt} = 2 \frac{D_1 \cdot D_2}{D_1 + D_2} \cdot \frac{1}{r} \left(\Delta - \frac{\alpha}{r} \right), \quad (116)$$

где первый множитель имеет смысл приведенного коэффициента самодиффузии вакансий в решетке типа NaCl.

Как следует из (115), при каждом пересыщении есть поры, которые находятся в равновесии с раствором вакансий в решетке ($\frac{dr}{dt} = 0$) и имеют критический размер¹

$$r^* = \frac{\alpha}{\Delta} = 2\sigma \frac{\Omega}{kT} \cdot \frac{\xi}{\Delta}. \quad (117)$$

При $r > r^*$ пора растет, при $r < r^*$ растворяется или, что то же, «поедается» более крупными.

Величина пересыщения Δ и соответственно r^* монотонно изменяются со временем вследствие приближения системы к равновесию, когда $\Delta = 0$ и $r^* = \infty$.

Эта монотонность вытекает из очевидных физических представлений о явлении и далее используется при анализе описывающих его уравнений.

Для дальнейшего удобно переписать (115), применив следующие безразмерные величины:

$$\rho = \frac{r}{r_0^*}; \quad t' = \frac{t}{T}; \quad x = \frac{r^*(t)}{r_0^*} = \frac{\Delta_0}{\Delta(t)},$$

$$r_0^* = \frac{\alpha}{\Delta_0} \quad \text{— начальный критический радиус;}$$

$$T = r_0^{*3} / \alpha D.$$

С учетом этих обозначений

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{\rho^2} (\rho/x - 1). \quad (118)$$

¹ Выражение (117) совпадает с найденным ранее для критического зародыша «отрицательного кристалла» (82).

Это уравнение описывает изменение размеров поры в одномерном «пространстве» размеров, где $v_p = \frac{d\rho}{dt}$ — скорость перемещения точки, которая соответствует на оси ρ данной поре.

Последовательная теория коалесценции должна описать изменение со временем величины пересыщения (или, что то же, критических размеров пор) и функции распределения пор по размерам, т. е. в принятых обозначениях — функций $x(t)$ и $f(\rho, t)$ с учетом начального условия $f(\rho, 0) = f_0(\rho)$. Эти функции должны подчиняться, во-первых, уравнению непрерывности в «пространстве» размеров:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \rho}(f v_p) = 0. \quad (119)$$

и, во-вторых, закону сохранения вещества

$$Q_0 = \Delta_0 + q_0 = \Delta + q, \quad (120)$$

где Q_0 — полное начальное пересыщение, состоящее из суммарного объема избыточных атомных вакансий Δ_0 и начального объема пор q_0 .

Так как

$$x = \frac{\Delta_0}{\Delta}$$

и

$$q_0 = \frac{4\pi}{3} r_{ko}^3 \int_0^\infty f \rho^3 d\rho,$$

то (120) можно записать в виде:

$$1 = \frac{\Delta_0}{Q_0 x} + \psi \int_0^\infty f \rho^3 d\rho, \quad (121)$$

где

$$\psi = \frac{4\pi r_{ko}^3}{Q_0}.$$

Уравнения (119), (120) и (121) являются полной системой, и задача заключается в нахождении их асимптотического решения.

Изменение размеров реальных пор в процессе коалесценции описывается в «пространстве» размеров движением соответствующих точек вдоль оси ρ . Это движение точек характеризуется следующими особенностями. С изменением ρ скорость движения

точки ρ описывается кривой, изображенной в верхней части рис. 50. Точка $\rho(t) = x(t)$ имеет нулевую скорость. В реальном про-

странстве этим точкам соответствуют поры, имеющие критический размер. Точки, находящиеся слева от $x(t)$ (соответствующие порам, линейный размер которых меньше критического), будут двигаться по направлению к началу координат с растущей со временем скоростью. Такое движение точки в «пространстве» размеров описывает процесс растворения пор, имеющих «подкритические» размеры. Точки, находящиеся в данный момент справа от $x(t)$, движутся направо, что соответствует росту пор, имеющих «надкритический» размер.

Движение точек в «пространстве» размеров обладает одной особенностью, связанной с тем, что растворение пор, имеющих «подкритические» размеры, и рост за их счет пор с «надкритическими» размерами сопровождаются уменьшением величины пересыщения, а значит, и ростом критического размера. В связи с этим точка $x(t)$ будет двигаться вправо со скоростью, возрастающей по мере убыли пересыщения. По мере того как точка $x(t)$ будет догонять точки, движущиеся направо, последние, оказавшись слева от $x(t)$, начнут двигаться налево и будут исчезать в начале координат. Последнее означает, что поры перешли в разряд «подкритических» и поглощаются порами, сохранившими еще размеры «надкритических».

Описанное своеобразие движения точек в одномерном пространстве размеров схематически изображено в нижней части рис. 50. Движение точек все время остается упорядоченным в том смысле, что исходный порядок в их расположении в процессе коалесценции остается неизменным. Длины стрелок, расположенных над точками в пространстве размеров, пропорциональны скоростям движения соответствующих точек.

Существенный результат, следующий из приведенных уравнений, заключается в том, что вне зависимости от исходного распределения пор по размерам вид функции распределения на далекой стадии процесса будет одним и тем же (асимптотическая функция распределения) и устойчивым во времени.

Формулы, определяющие временную зависимость величины пересыщения и среднего размера пор, выглядят следующим образом:

$$\Delta(t) = h \cdot t^{-1/2}, \quad (122)$$

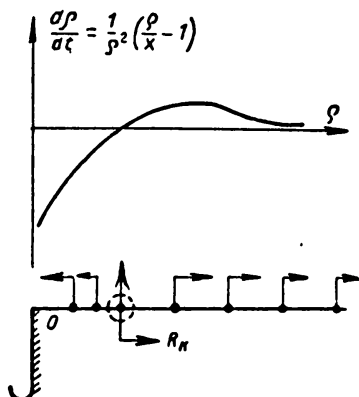


Рис. 50. Характер движения точек в одномерном «пространстве» размеров. Схема

где

$$h = (3/2)^{1/2} \alpha^{2/3} D_B^{-1/3}$$

и

$$\bar{r}^3 = 4/9 D_B \alpha t. \quad (123)$$

Временная зависимость $\Delta(t)$ и $r^*(t)$ может быть также оценена с помощью следующих простых соображений. Со временем распада раствора величина критического зародыша возрастает по закону $r^* \approx \frac{1}{\Delta(t)}$, т. е. в одномерном пространстве размеров точка r^* движется вправо со скоростью

$$v^* = \frac{d}{dt} \left(\frac{\alpha}{\Delta} \right).$$

При каждом данном значении пересыщения могут быть указаны поры, радиус r' которых изменяется с максимальной скоростью. Как это следует из уравнения (115),

$$r' = \frac{2x}{\Delta}$$

и скорость изменения этой величины

$$\frac{dr'}{dt} = v_{\text{макс}} = \frac{D_B \Delta^2}{4\alpha}.$$

Очевидно, всегда должно выполняться условие $v^* \leq v_{\text{макс}}$, нарушение которого означало бы, что все поры окажутся меньше критического размера и, растворяясь, повакансионно перейдут в раствор. Из этого условия следует, что

$$\Delta(t) \approx \alpha^{2/3} (D_B t)^{-1/3}$$

[см. формулу (122)] и

$$r'(t) = \frac{\alpha}{\Delta t} \approx (\alpha D_B t)^{1/3},$$

т. е. со временем r^* и \bar{r} изменяются по одному закону.

Рассмотрим [203] вопрос об области применимости полученных соотношений и приведем оценки некоторых характерных времен процесса.

В общем случае диффузионный распад пересыщенного раствора вакансий, завершающийся коалесценцией макроскопических пор, когда их распределение по размерам подчинено асимптотическому закону, может быть описан как состоящий из трех последовательных стадий. Первая стадия, когда пересыщение еще велико, заключается в выпадении из раствора «атомарных» вакансий. На этой стадии рост пор происходит в основном за счет коагуляции вакансий, выпадающих из раствора. Характерное время этой стадии может быть оценено следующим образом. Пусть n_0 — число растущих пор (зарождение но-

вых пор исключается), \bar{r} — средний размер, до которого могут расти поры за счет вакансий «из раствора». Тогда

$$4/3\pi\bar{r}_1^3 \approx \Delta_0/n_0. \quad (124)$$

Кинетика роста пор описывается соотношением (см. 115)

$$\frac{d\bar{r}_2}{dt} = 2D_B(\Delta_0 - 4/3\pi\bar{r}_2^3 r_0) = 2D_B\Delta_0 \left[1 - \frac{\bar{r}_2^3}{r_*^3} \right]. \quad (125)$$

Отсюда следует, что продолжительность первой стадии

$$t \approx \frac{\bar{r}_1^2}{D_B \Delta_0}. \quad (126)$$

Численная оценка t_1 при разумных значениях величин $\bar{r}_1 = 10^{-5}$ см, $D_B = 10^{-6} - 10^{-7}$ см²/сек, $\Delta_0 \approx 10^{-4}$ приводит к величине порядка секунд.

Вторая стадия начинается, когда средние размеры пор станут порядка критических: $\bar{r}_2 \approx r_2^*$, что произойдет вследствие уменьшения пересыщения решетки вакансиями на первой стадии процесса. Рост пор на этой стадии будет происходить вследствие коалесценции, однако асимптотическое распределение пор по размерам еще не успеет установиться. Характерное время длительность этой стадии оценивается соотношением — см. [123]:

$$t_2 \approx \frac{\bar{r}_2^3}{D_B \alpha}; \quad (127)$$

при

$$\bar{r}_2 \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}, D_B \approx 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}, \alpha \approx 10^{-10} - 10^{-11} \text{ см}$$

получаем

$$t_2 \approx 10^3 - 10^4 \text{ сек.}$$

На заключительной, третьей, стадии происходит коалесценция пор; при этом их распределение по размерам является асимптотическим и устойчивым во времени.

На рис. 51 схематически изображена временная зависимость среднего размера поры.

Изложенная теория диффузионной коалесценции пор [203] предполагает, что поры имеют сферическую форму и расстояние между ними велико по сравнению с линейными размерами. Рассматривалась, таким образом, совокупность сферических пор, не «сталкивающихся» в том смысле, что не учитывалось возможное диффузионное взаимодействие между отдельными порами.

Известно, что в связи с анизотропией σ поры будут на самом деле ограничены плоскостями с минимальными индексами. В связи

с этим величине r следует придавать смысл некоторого эффективного радиуса

$$r = \left(\frac{3V}{4\pi} \right)^{1/3},$$

где V — объем поры. Величина α также содержит постоянный множитель, учитывающий форму пор, что, разумеется, не может не исказить результаты.

Влияние «столкновений» пор на вид асимптотической функции распределения подробно рассмотрено в [204]. Там показано, что влияние возможного диффузионного взаимодействия близко расположенных пор приводит лишь к незначительному изменению функции распределения.

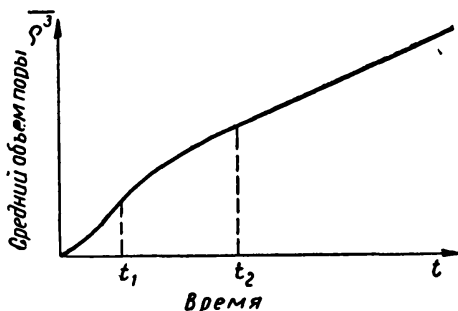


Рис. 51. Временная зависимость среднего размера поры, растущей в процессе коалесценции [203]

19. РАЗВИТИЕ «КОРКИ» У ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО ТЕЛА

Задача о процессе коалесценции в кристаллическом теле с макроскопическими порами при высоких температурах рассматривалась выше без учета возможной роли границ раздела в образце и, в частности, внешней поверхности образца. Эта роль может оказаться весьма значительной, так как на границе кристаллического тела с «пустотой» пересыщение решетки вакансиями равно нулю. Это явится причиной появления макроскопического градиента концентрации вакансий и вследствие этого направленного потока вакансий к внешней поверхности образца. Таким образом, приведенные выше соотношения справедливы для области, расположенной вдали от внешней поверхности образца, и задача о роли границ требует отдельного рассмотрения.

Более общая постановка задачи о коалесценции пор заключается в рассмотрении поведения ансамбля пор в поликристаллическом теле, т. е. в объекте, пронизанном сетью поверхностей, которые могут играть роль стоков для вакансий. В настоящее время такая задача строго, с учетом свойств границ, еще не решена; ниже излагается лишь частный случай указанной общей задачи, а именно: когда учитывается наличие одной внешней границы, являющейся границей полупространства.

Уравнение, описывающее рост выделения (поры), и уравнение непрерывности справедливы и вблизи границы полупространства, где, однако, закон сохранения вещества (объема пор)

не будет соблюдаться в связи с наличием макроскопического потока вакансий к границе. Уравнение, описывающее закон сохранения объема пор, нужно поэтому заменить уравнением диффузии, имея при этом в виду, что каждая точка зоны вблизи границы является вследствие растворения пор источником вакансий с интенсивностью $\frac{dq(z, t)}{dt}$. Таким образом, в точной системе уравнений уравнение (121) должно быть заменено следующим:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \Delta}{\partial t} &= D_v \frac{\partial^2 \Delta}{\partial z^2} - \frac{\partial q}{\partial t}; \\ \Delta|_{z=0} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (128)$$

Примыкающую к поверхности область кристаллического тела в соответствии с физическим смыслом происходящих в ней процессов можно разграничить на три зоны (см. рис. 52). Первая, где $Z > Z_2 > 0$. В этой зоне, наиболее удаленной от поверхности (на рис. справа), как и в случае неограниченного пространства, коалесценция при больших временах описывается асимптотическими формулами, в частности пересыщение со временем убывает пропорционально $t^{-1/2}$. Вторая зона: $Z_1 < Z < Z_2$. В этой средней зоне имеются нерастущие поры, которые растворяются в связи с малостью пересыщения. Третья зона — собственно корка $0 < Z < Z_1$ (на рисунке — слева). Поры в этой области отсутствуют, а избыточные вакансии диффундируют к внешней поверхности образца.

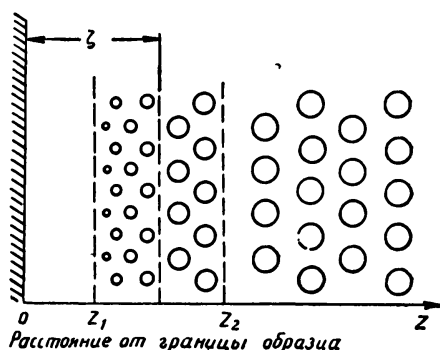


Рис. 52. Последовательности расположения трех различных зон в приповерхностной области. Схема [203]:
 ξ — толщина корки $\left(\frac{Z+Z_2}{2} \right)$

Границы между зонами со временем перемещаются в глубь образца. Последнее означает, что утолщается корка, в которой нет пор. Этот процесс утолщения корки вследствие растворения пор и ухода избыточных вакансий из образца является, вообще говоря, процессом диффузионного слияния (коалесценции) мелких пор в образце с «бесконечно большой порой» — окружающим пространством. Особенностью этого этапа коалесценции является наличие между «сливающимися» порами беспористой зоны, ширина которой со временем увеличивается. Заметим так-

же, что рост ширины корки сопровождается увеличением плотности образца (что, разумеется, не имеет места при обычной коалесценции вдали от поверхности) и, таким образом, является заключительным этапом процесса спекания пористого тела.

Задачу об утолщении корки удобно рассматривать [203], приняв толщину корки $\xi = \frac{Z_1 + Z_2}{2}$ (это допустимо, так как ширина второй зоны мала по сравнению с шириной третьей зоны, т. е. $\frac{Z_2 - Z_1}{Z_1} \ll 1$). В зоне корки ($0 < Z < \xi$) справедливы соотношения:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \Delta}{\partial t} &= D_B \frac{\partial^2 \Delta}{\partial Z^2}; \\ \Delta|_{Z=0} &= 0; \quad \Delta|_{Z=\xi} = h t^{-1/2}; \\ D_B \frac{\partial \Delta}{\partial Z} \Big|_{Z=\xi} &= Q_0 \frac{d\xi}{dt}. \end{aligned} \right\} \quad (129)$$

Последнее условие означает, что граница $\xi(t)$ есть источник вакансий мощностью $Q_0 \frac{d\xi}{dt}$. Решение полной системы этих уравнений приводит [203] к следующим временным зависимостям ширины корки и величины пересыщения вакансий в ней:

$$\xi(t) = m \frac{(D_B \alpha t)^{1/2}}{Q_0^{1/2}}; \quad (130)$$

$$\Delta(t) = h t^{-1/2} \frac{Z}{\xi}. \quad (131)$$

В (130) и (131) $m \approx 2$. Легко видеть, что на внутренней границе корки ($Z = \xi$) величина Δt , вытекающая из (131), выражается формулой, совпадающей с (122).

20. УСАДКА (СПЕКАНИЕ) ТЕЛА С МАКРОСКОПИЧЕСКИМИ ПОРАМИ

Экспериментально наблюдаемое уплотнение пористого тела, как уже указывалось, может определяться собственно диффузионным механизмом и механизмом вязкого течения. Рассмотрим вклад каждого из этих механизмов порознь, полагая, что пористость тела обусловлена лишь наличием замкнутых изолированных пор.

Собственно диффузионный механизм может внести вклад в величину объемной усадки лишь в связи с тем, что развитие «корки» сопровождается уплотнением тела, так как другой диффузионный процесс — коалесценция — осуществляется при сохранении суммарного объема пор [358].

Развитие «корки» может, вообще говоря, происходить не только на поверхности, ограничивающей образец, но и на поверхностях типа межзеренных границ, протяженных трещин, которые пронизывают реальное пористое тело. Очевидно, «корка» может развиваться на тех границах, которые являются достаточно мощными стоками для вакансий, так, чтобы все пришедшие к ним вакансии могли продиффундировать вдоль границ за пределы образца. При описываемом «корочном» механизме усадки пористое тело должно быть пронизано «корками» вдоль сетки границ, как это схематически изображено на рис. 53.

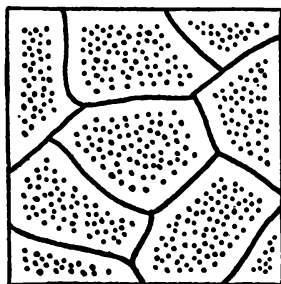


Рис. 53. Схематическое изображение сетки «корок», пронизывающих пористое тело. Точками изображены поры

В предположении, что линейный размер сетки границ, вдоль которых развиваются «корки», равен \bar{L} , можно оценить кинетику объемной усадки, обусловленной «корковым» диффузионным спеканием. Поскольку суммарная площадь всех граничных поверхностей в единице объема образца (в упрощающем задачу предположении, что сетка границ кубическая) равна

$$S = \frac{3}{\bar{L}^3} \cdot \bar{L}^2 = \frac{3}{\bar{L}},$$

то суммарный объем пор, ушедших из области возникших «корок», определится формулой

$$V = 2\xi(t)\varepsilon \cdot S \approx \frac{6}{\bar{L}} \varepsilon \xi(t), \quad (132)$$

где $\xi(t)$ — ширина «корки», определяемая формулой (130); ε — пористость.

Воспользовавшись формулой (130), в которой Q_0 может быть заменено величиной ε , перепишем (132) в виде

$$V = \frac{12}{\bar{L}} \varepsilon^{1/2} (D \alpha t)^{1/2}. \quad (133)$$

Если уменьшение объема, связанное с «корковым» спеканием, когда распределение пор в пределах образца оказывается неоднородным, представить как уменьшение средней пористости $\varepsilon(t)$, формулу (133) удобно переписать в виде

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \left[1 - \frac{12}{\bar{L} \varepsilon_0^{1/2}} (D \alpha t)^{1/2} \right] \quad (134)$$

и

$$\frac{d\varepsilon}{dt} \approx - \frac{4}{\bar{L}} \varepsilon_0^{1/2} (D \alpha)^{1/2} t^{-1/2}, \quad (135)$$

где ε_0 — начальная пористость.

В описываемом механизме «корочного» диффузионного спекания реальная структура тела учитывается величиной \bar{L} , которая, вообще говоря, в условиях изотермического отжига может оказаться не постоянной вследствие, например, процесса рекристаллизации.

Таким образом, собственно диффузионный механизм может обусловить усадку, скорость которой со временем меняется по закону $\sim t^{-1/2}$. В связи с этим заметим, что в некоторых работах объемная усадка тела, содержащего ансамбль пор, определяется как аддитивная сумма уменьшения объема каждой из пор, которое предполагается не зависящим от всех окружающих и от расположения по отношению к внешней поверхности образца. В этих предположениях скорость усадки оказывается не зависящей от времени. Легко видеть, что такая точка зрения физически не оправдана, так как основана на пренебрежении явлением коалесценции, понимаемом широко, т. е. с учетом развития «корки».

Несостоятельность этой точки зрения следует также из того, что она приводит к заключению о независимости скорости процесса уплотнения пористого тела от его размеров, что, как легко видеть, может быть справедливо лишь в случае механизма вязкого течения, когда каждая пора уменьшается в объеме независимо от пор, окружающих ее.

В связи с тем, что в процессе «корочного» спекания вдоль границ к поверхности диффундирует большое количество вакансий, в местах встречи этих границ с поверхностью образца должны развиваться канавки более глубокие, чем обычно образующиеся в беспористом металле. Это явление экспериментально было обнаружено [332] и, видимо, может рассматриваться как этап процесса уплотнения на той стадии, когда имеются лишь замкнутые поры. Действительно, межзеренная канавка будет активно развиваться до тех пор, пока она закреплена покоящейся границей. После смещения этой границы вследствие рекристаллизации оставшаяся канавка будет «залечиваться», что и приведет к смещению границы образца. Изложенные представления схематически изображены на рис. 54.

Рассмотрим задачу о кинетике объемной усадки пористого тела, предполагая, что залечивание изолированных пор осуществляется с помощью механизма вязкого течения.

Феноменологическая теория процесса была построена в работе Маккензи и Шаттлевorsa [199], которые рассмотрели поведение однородной вязкой среды с равноудаленными изомерными сферическими порами. Существенным в работе [199] является учет того обстоятельства, что макроскопическая вязкость пористого тела должна зависеть от его пористости.

К поверхности каждой поры приложено давление $P = \frac{2\sigma}{r}$, поэтому все пористое тело при хаотическом расположении пор

можно рассматривать как находящееся под давлением всестороннего сжатия, и, таким образом, в процессе спекания происходит не только уменьшение размеров поры, но и взаимное сближение центров пор. При этом с точки зрения наблюдателя, находящегося на данной произвольно избранной поре, скорости движения центров пор будут изменяться пропорционально рас-

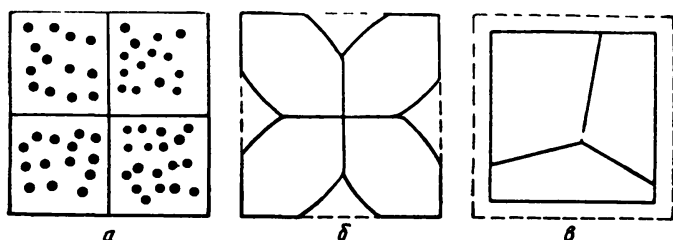


Рис. 54. Схематическое изображение роли канавок в процессе усадки:

a — исходное состояние; *б* — развитие канавок за счет объема пор; *в* — «залечивание» канавок, приводящее к смещению границы образца

стоянию до поры. Сделанные замечания означают, что скорость процесса уплотнения, определяемого вязким течением вещества, не должна зависеть ни от формы, ни от линейных размеров тела.

Модель пористого тела, принятая в работе [199], в которой учтено взаимодействие между отдельными порами (что и приводит к учету зависимости вязкости от пористости), заключается в следующем. Предполагается, что пора, текущий радиус которой равен r , окружена сферическим поясом беспористого металла радиусом r_1 , за которым расположена некоторая однородная среда с плотностью пористого тела (рис. 55). С учетом геометрии модели пористость тела определяется соотношением

$$\epsilon = \left(\frac{r}{r_1}\right)^3. \quad (136)$$

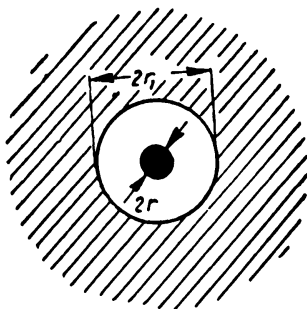


Рис. 55. Модель пористого тела [199]

В процессе вязкого течения энергия, освобождающаяся вследствие уменьшения поверхности пор, рассеивается в вязкой среде, что формально записывается уравнением

$$-2\sigma r u_r = 3 \int_r^{r_1} r^2 \left(\frac{du_r}{dr}\right)^2 \eta dr, \quad (137)$$

где u_r — радиальная скорость поверхности поры.

С учетом непрерывности потока вещества из (137) следует, что

$$u_r \approx - \frac{\sigma}{\eta} \frac{1}{(1 - \varepsilon)}. \quad (138)$$

Обратив внимание на то, что скорость смещения границы изолированной поры, находящейся в бесконечной вязкой среде, равна $u_r = -\frac{\sigma}{\eta}$ [см. формулу (101)], приходим к заключению, что истинная вязкость вещества (η) и вязкость пористого тела (η^*) рассматриваемой модели связаны соотношением

$$\eta^* \approx \eta(1 - \varepsilon), \quad (139)$$

которое, в соответствии с идеей модели, справедливо лишь при малой пористости.

Таким образом, в реальном кристаллическом теле, содержащем поры, эффективная вязкость определяется степенью дисперсности структуры среды, плотностью дислокаций и величиной пористости.

Учитывая (136) и (138) и полагая, что в единице объема брикета содержится n пор (т. е. суммарный объем всех пор равен $\frac{4}{3}\pi r^3 n$), легко получить основное уравнение, описывающее кинетику уплотнения:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = - 3 \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} \frac{\sigma}{\eta} n^{1/2} \varepsilon^{3/2} (1 - \varepsilon)^{1/2}. \quad (140)$$

При проведении этого расчета предполагалось, что вещество ведет себя как ньютоновская среда, т. е. скорость вязкого течения ($\dot{\varepsilon}$) пропорциональна приложенному напряжению и с отличной от нуля скоростью осуществляется при сколь угодно малых напряжениях ($\dot{\varepsilon} \sim P$).

В работе [199] рассмотрена также задача о спекании пористого тела в предположении, что вещество является бингамовской средой, в которой вязкое течение начинается лишь при напряжениях, превосходящих некоторое критическое P^* : $\dot{\varepsilon} \sim P - P^*$. Многочисленные опыты по ползучести металлов при высоких температурах и малых нагрузках убедительно свидетельствуют о том, что плотноупакованные кубические металлы являются ньютоновскими средами и к ним применимо уравнение $\dot{\varepsilon} \sim P$.

В развитие идей работы [199] Скороход [95] рассмотрел задачу об уплотнении пористого тела, не делая специального предположения о том, что пористость обусловлена наличием лишь замкнутых пор. Он, однако, предположил, что суммарная свободная поверхность в пористом теле $S \sim \varepsilon$, это может быть справедливо лишь в области малых пористостей.

В реальном кристаллическом пористом теле оба описанных механизма осуществляются, вообще говоря, одновременно. При этом относительная роль каждого из них зависит от реальной структуры тела и в согласии с соображениями, изложенными в § 16, роль механизма вязкого течения должна со временем уменьшаться в пользу механизма диффузионного «корочного» спекания.

21. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ АНСАМБЛЯ ПОР В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛАХ

Поведение ансамбля пор в твердых телах изучалось во многих работах, где объектом исследования были аморфные тела, ионные кристаллы и металлы.

Основные выводы диффузионной теории [203] коалесценции выделений фазы, пересыщающей твердый раствор, в частности макроскопических пор, могут быть подтверждены результатами экспериментальных исследований, выполненных на ионных кристаллах [209], [211] и металлах [215].

Среди прочих следствий теории представляет интерес проверить наличие просветленной зоны (корки) вблизи внешних границ кристалла, ширина которой со временем должна, согласно расчету, подчиняться закону $\sim t^{1/2}$. Это предсказание теории проверялось [209] на монокристалльных образцах каменной соли, имевших дефекты деформационного происхождения. Изучавшиеся кристаллы характеризовались наличием мелкой мозаики и микроскопических пор с линейными размерами порядка 10^{-5} см, обнаруженных с помощью электронного микроскопа. В связи с наличием большого количества мелких пор эти кристаллы в исходном состоянии были молочно-мутными. В процессе изотермического отжига дефектного монокристалла у его граней появляется просветленная зона (см. рис. 56, а), ширина которой со временем возрастает так, как это показано на рис. 56, б.

Предполагая, что временная зависимость ширины просветленной зоны выражается функцией вида $\xi \sim t^n$, авторы [209] строили соответствующие графики в логарифмических координатах. Показатель степени n , определенный по углу наклона прямых в названных координатах, оказался равным $0,31 \pm 0,02$, т. е. хорошо совпадающим со значением $1/3$, которое следует из теории.

По ходу зависимости $\xi(t)$ в работе [209] с использованием формулы (130) определена величина θ_0 , имеющая смысл полного пересыщения (вакансии плюс пустоты) кристалла, прошедшего отжиг. При 500°C величина θ_0 оказалась равной $2,2 \cdot 10^{-4}$. Располагая электронномикроскопическими снимками, полученными со сколов отожденного кристалла, можно независимо оценить величину θ_0 . Как показано в [209] и [211], в отоженных

кристаллах поры в основном располагаются на границах мозаичных блоков. В этом случае величина θ_0 имеет смысл отношения объема всех пор, расположенных на поверхности блока, к размеру блока и совпадает с величиной, оцененной по ходу зависимости $\xi(t)$.

В промежуточной области между просветленной зоной и внутренней частью кристалла размер пор должен быть близок к тому критическому размеру, который определяется величиной относительного пересыщения решетки вакансиями. Если экспериментально с помощью электронномикроскопических снимков

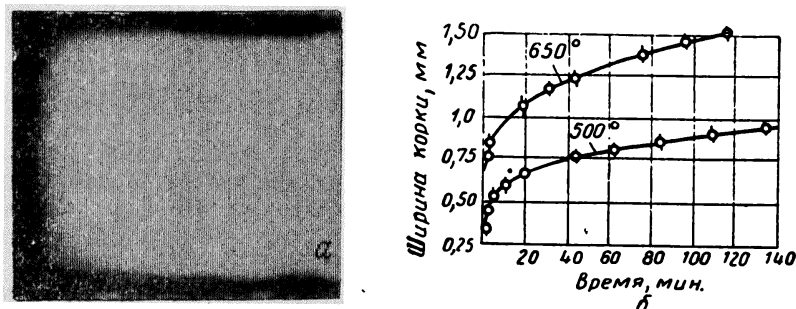


Рис. 56 Возникновение корки при отжиге дефектного кристалла NaCl. [209]:

а — просветленная корка, $\times 3$; б — временная зависимость ширины корки; отжиг при различных температурах

определить величину r^* , то, используя соотношение (82), можно найти величину $\frac{\Delta}{\xi_0}$. По данным работы [209], пересыщение $\frac{\Delta}{\xi_0}$ оказалось имеющим разумную величину порядка 10^{-4} .

Зависимость среднего размера пор в монокристаллах каменной соли от времени в соответствии с формулой (123) изображается в координатах $\bar{r}^3 - t$ прямой. По углу наклона этой прямой можно определить величину $\alpha D_v = \frac{2D\sigma\Omega}{kT}$, а значит, и коэффициента D , который при $\sigma \approx 10^3 \text{ эрг/см}^2$, $\Omega = 1,15 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ оказался равным $3,1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$ (при 500°). Это значение было использовано выше, при определении Q_0 .

Описывая процесс коалесценции пор в деформированных монокристаллах каменной соли, следует обратить внимание [209] на некоторые особенности процесса, качественно согласующегося с представлениями о механизме и кинетике коалесценции пор. При высоких температурах отжига, кроме просветленной корки, часто наблюдаются местные просветления внутри образца, в областях, далеких от внешней поверхности, но расположенных в непосредственном соседстве с отдельными дефектами. Эти дефекты являются стоками для вакансий. Граница дефекта (или крупной поры) играет такую же роль, как и внешняя по-

верхность кристалла. Эти просветленные зоны являются, таким образом, «внутренними корками», которые учитывались при обосновании кинетики «корочного» спекания (стр. 139).

Возникновение макроскопических пор вследствие коалесценции мелкодисперсных наблюдается не только в ионных, но и в металлических монокристаллах. Наблюдать это удалось [209] на монокристалльных образцах железа и магния, полученных методом вакуумной дистилляции, т. е. в условиях, когда могут появляться микроскопические несплошности и дефекты структуры атомного масштаба. В [209] наблюдались макроскопические поры в монокристалле магния, подвергнутого 50-часовому отжигу при 400—420°. Эти поры имеют линейные размеры 20—25 мк и на ограничивающих их поверхностях отчетливо видна тонкая структура в виде ступенек.

Обратимся к вопросу о коалесценции и залечивании пор в поликристаллических металлах.

Одна из первых экспериментальных работ в этой области была выполнена Ринесом, Бирченаллом и Юзом [214], которые изучали коалесценцию пор в порошковой меди. Основным результатом их исследования заключается в том, что длительный высокотемпературный отжиг сопровождается уменьшением общего числа пор и ростом крупных пор за счет окружающих их мелких.

Более подробное количественное исследование коалесценции пор выполнено в работе [215], где в качестве объекта исследования были избраны электролитическая и пористая медь после циклов закалки от 650°. Характер изменения пористости с длительностью отжига в электролитической меди очевиден из рис. 57. Для получения количественных данных, характеризующих кинетику процесса коалесценции, в [215] использованы методы объемной металлографии и построены кривые распределения числа пор по размерам.

Кинетика коалесценции ансамбля пор в поликристаллических телах в значительной мере определяется, наличием сетки границ, являющихся путями облегченной диффузии вакансий и местами преимущественного образования пор. По отношению к процессу коалесценции поликристаллическое тело — среда неоднородная и, таким образом, не удовлетворяет одному из основных условий теории, развитой в [209]. Опыты, описанные в [215], качественно свидетельствуют, что взаимодействие между порами и границами влияет на вид кривой распределения пор по размерам. При этом на далекой стадии процесса, когда вследствие рекристаллизации сформировались крупные зерна, устанавливается распределение, близкое к тому асимптотическому, которое предсказано в [209].

На образцах меди, подвергавшихся циклической термообработке, в [215] наблюдали появление корки и переходной зоны мелкой пористости между коркой и сердцевиной образца, в которой расположены более крупные поры. В данном случае появ-

ление корки естественно, так как суммарный объем пор циклически термообработанной меди значительно меньше объема пор электролитической меди. По данным о ширине корки в [215] определена величина θ_0 . Эта величина оказалась равной 10^{-4} — 10^{-3} , что разумно.

В процессе отжига железоуглеродистых сплавов, претерпевших закалку, осуществляется коалесценция пор и трещин закалочного происхождения. Отчетливо это прослежено в работах

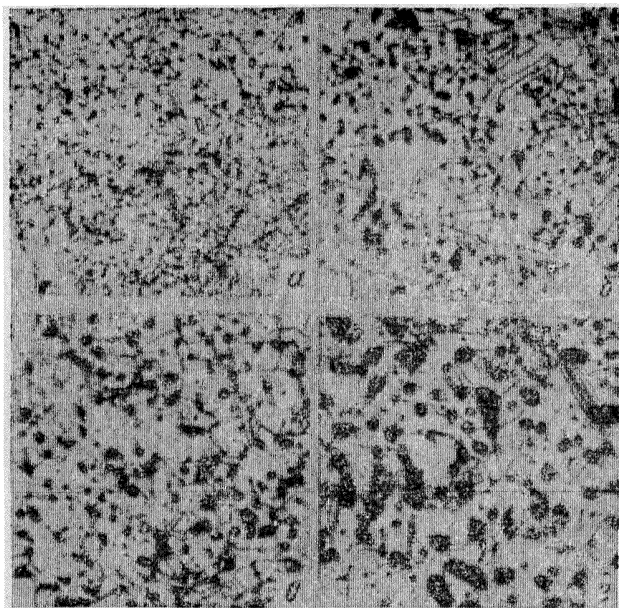


Рис. 57. Структуры электролитической меди на различных этапах коалесценции пор; $\times 160$ [215]. Отжиг при 1000°C различной длительности: 0 (а); 1 (б); 9 (в) и 27 (г) часов

Бунина и сотр. [307—310]. В этих работах процесс выделения свободного графита был использован как средство проявления трещин и пор в образцах, подвергнутых после закалки и перед графитизацией отжигу различной длительности и при различных температурах в аустенитной области. Кинетика процесса коалесценции пор закалочного происхождения очевидна из рис. 58.

Опытами, описанными в работе [215], показано, что в поликристаллических пористых образцах меди на начальной стадии высокотемпературного диффузионного отжига происходит лишь процесс коалесценции, не сопровождающийся уменьшением суммарного объема пор. В опытах с электролитической медью при 1000° объем пор оставался неизменным в течение первых

15 час. и уменьшался лишь на поздних стадиях процесса отжига, когда не отдельные крупные поры, а различного рода границы являлись основными стоками вакансий.

В реальных поликристаллических пористых телах, в частности полученных прессованием металлических порошков, процесс уплотнения практически на всех стадиях имеет черты различных механизмов, поэтому последовательное обсуждение экспериментальных данных о кинетике уплотнения с использованием ранее описанных формул может быть сделано лишь по данным

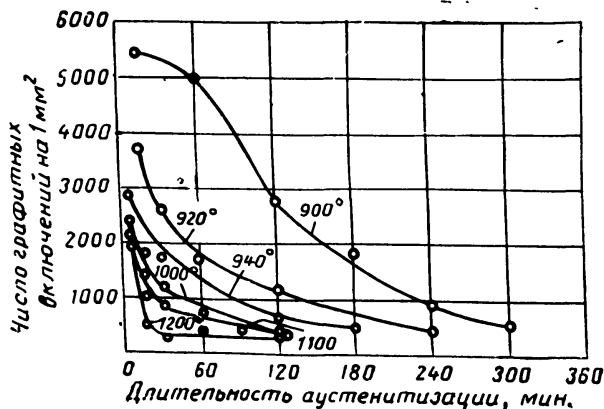


Рис. 58. Зависимость числа графитных включений в 1 мм² от длительности аустенитизации при различных температурах [310]

опытов с аморфными телами, где определяющая роль механизма вязкого течения вне сомнений. Такое сопоставление было выполнено в работе [206] с использованием экспериментальных данных Ивенсена [208], изучавшего кинетику уплотнения стекляннo-го пористого тела. Экспериментальные данные работы [208] вполне удовлетворительно описываются формулами работы [199], если считать, что величина $\eta_0 \approx 5 \cdot 10^7$ гр. сек⁻¹, что может соответствовать $\eta \approx 10^{10}$ пз и начальному радиусу поры $r_0 \approx 10^{-3}$ см.

Эти значения величин r_0 и η разумны, так как при 550° С изучалась усадка пористого тела, полученного прессованием порошинок с линейным размером $\sim 3 - 12 \cdot 10^{-2}$ см. Небольшое расхождение расчетной и экспериментальной кривых в области $t > 20$ час. объясняется возрастанием давления газа в порах при уменьшении их объема. Предположение о роли газового противодействия (ΔP) в замкнутых порах тем более основательно, что расчетная кривая пересекает ось времен, что не может соответствовать реальному положению, так как достижению нулевой пористости будет препятствовать давление газов (см. далее).

Оценка величины ΔP в предположении, что в пределе она равна лапласовскому давлению, приводит к значению

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r_k} = \frac{6 \cdot 10^2}{10^{-3} \cdot 0,5} \approx 10^6 \text{ дин/см}^2 = 1 \text{ атм.}$$

Особенности кинетики уплотнения реального кристаллического пористого тела, полученного прессованием металлических порошков, подробно обсуждены далее (§ 27).

22. РАСШИРЕНИЕ ЛОКАЛИЗОВАННОЙ ПОРИСТОЙ ОБЛАСТИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ТЕЛЕ

В пористом теле с равномерно распределенной по объему пористостью стремление к уменьшению свободной энергии при надлежащей диффузионной подвижности атомов реализуется в процессах спекания и коалесценции пор. Различие между этими процессами в том, что спекание сопровождается увеличением пикнометрической плотности пористого тела, а процесс коалесценции происходит в условиях, когда объем и соответственно пикнометрическая плотность образца остаются неизменными¹.

Если макроскопические поры локализованы в ограниченной области кристаллического тела и окружены слоем беспористого металла, процесс спекания может оказаться весьма затрудненным. В этом случае, кроме коалесценции, возникает еще одна возможность уменьшения свободной энергии системы — расширение области, занимаемой порами [331]. Если рассматривать пористое тело как своеобразный раствор макроскопических пор в веществе, то расширение области, занимаемой порами (вследствие которого поры должны равномерно распределиться по всему объему тела), будет сопровождаться ростом энтропии этого раствора, а значит, и уменьшением его свободной энергии. Термодинамически этот процесс эквивалентен процессу расширения идеального газа в пустоту или сглаживанию концентрационной неоднородности слабого двухкомпонентного раствора, когда энтропия при изменении объема в $x = \frac{v_2}{v_1} > 1$ растет на

¹ Процесс спекания, когда поры полностью «залечиваются», естественно, сопровождается большим выигрышем свободной энергии (ΔF_c), чем процесс коалесценции (ΔF_k), когда уменьшение свободной энергии происходит лишь в меру уменьшения поверхности пор при неизменном суммарном их объеме.

Величины ΔF_c и ΔF_k можно сравнить в элементарном случае, когда n одинаковых пор радиуса r «спекаются» или вследствие коалесценции объединяются в одну пору. Тогда $\frac{\Delta F_c}{\Delta F_k} = \left(1 - \frac{1}{n^{1/3}}\right)^{-1}$. Таким образом, при малых n «спекание» энергетически более выгодно. Именно этот случай встречается в реальных условиях. Когда n велико, $\frac{\Delta F_c}{\Delta F_k} \approx 1$, т. е. спекание и коалесценция энергетически равноцелесообразны.

величину $\Delta s = nk \ln x$, где n — число частиц. Следует помнить, что «газ» пор существенно отличается от обычного газа; поры имеют различные размеры и их число может изменяться во времени вследствие коалесценции. Заметим, что расширение локализованной пористой области не противоречит образованию при спекании пористого тела плотной «корки», свободной от пор [209]. В этом случае изменение свободной энергии определяется в основном не возрастанием энтропийного слагаемого (в связи с возникшей неоднородностью распределения пор), а уменьшением свободной поверхностной энергии, вследствие залечивания пор, ранее находившихся в области «корки».

Расширение локализованной пористой области может быть истолковано в рамках представлений о диффузионном механизме процесса.

В пористой области усредненная по объему концентрация вакансий ($\bar{\xi}$) повышена по сравнению с равновесной, характерной для беспористой области. Повышенная концентрация вакансий в пористой области поддерживается наличием множества искривленных поверхностей пор, в непосредственной близости от которых концентрация вакансий определяется соотношением (82).

В пористой области концентрация вакансий в разных точках различна и зависит от распределения пор. Однако она везде превосходит равновесную и, таким образом, $\bar{\xi} > \xi_0$.

В связи с этим через границу пористой и беспористой области направлен поток вакансий, величина которого в предположении, что $\bar{\xi} > \xi_0$ по порядку, определится соотношением

$$\vec{j}_0 = -D_a \frac{2\sigma}{\bar{r}^2} \frac{\Omega}{kT},$$

где \bar{r} — средний размер пор.

Такой поток вакансий приведет к пересыщению вакансиями беспористой области, вследствие чего в ней будут зарождаться и расти поры¹, что формально может быть описано как смещение границы пористой области в сторону области, свободной от пор. Таким образом, расширение пористой области будет происходить не вследствие перемещения пор как целого, а вследствие диффузионного залечивания их в пористой области и развития в беспористой.

При таком описании эффекта расширения локализованной пористой области очевидна его схожесть с известным эффектом возникновения диффузионной пористости при диффузии взаимно растворимых металлов. Существенное отличие в том, что во втором случае направленный поток вакансий через границу двух

¹ Речь, разумеется, идет о диффузионном подрастании зародышевых трещин и пор, имеющих в «беспористой» области образца.

различных металлов происходит вследствие различия равновесных концентраций вакансий, а в первом (контакт двух одинаковых металлов в пористой и беспористой областях) — направленный поток вакансий поддерживается наличием пор,

Другое отличие в том, что расширение пористой области не может сопровождаться увеличением объема образца. На дальнейшей стадии процесса может иметь место лишь уменьшение его объема (спекание!), когда диффундирующие вакансии достигнут внешней поверхности беспористой области. Подчеркнем, что в данном случае спонтанное зарождение новых пор в беспористой области исключено. Новые поры, как правило, зарождаются на границе различных неоднородностей (трещинки, границы зерен, окисные включения и др.).

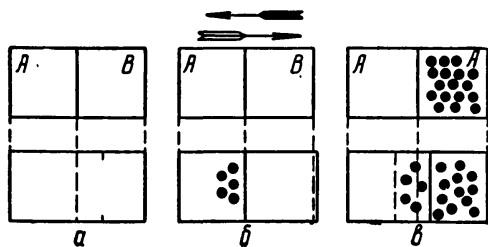


Рис. 59. Потоки атомов и вакансий в неоднородных системах. Схемы эффектов Киркендалла (а); Френкеля (б), расширения локализованной пористой области (в). Обозначения: Зачерненные кружки — поры; стрелки — направления преимущественных потоков атомов (светлая стрелка) и вакансий (черная стрелка)

Указанные общность и отличие описываемого эффекта от известного эффекта смещения границы между разнородными

металлами вследствие неравенства парциальных коэффициентов диффузии (эффект Киркендалла) и эффекта появления диффузионной пористости в том из металлов диффузионной пары, коэффициент диффузии которого больше (эффект Френкеля), схематически иллюстрируются рис. 59.

Экспериментально расширение локализованной пористой области наблюдалось в работе [331], где металлографически изучалось появление пор в беспористой медной ампуле, в центр которой был запрессован пористый медный образец, после высокотемпературных отжигов различной длительности.

На ранней стадии процесса в непосредственной близости от границы между пористой сердцевинной и ампулой в зерне последней возникают поры, располагающиеся цепочкой параллельно границе раздела. Появление аналогичной цепочки пор ранее многократно наблюдалось [58], в опытах по изучению диффузионной пористости при взаимной диффузии в металлах. В случае, когда вблизи границы раздела со стороны, свободной от пор, имеются границы зерен, поры располагаются вдоль этих границ.

На далекой стадии процесса поры диффузионным путем распространяются на значительные расстояния от исходной границы между пористой и беспористой областями. В этом случае поры в основном располагаются вдоль межзеренных границ. Эта

особенность процесса расширения локализованной пористой области отчетливо видна на рис. 60. Обогащение межзеренных границ порами приводит к торможению процесса собирательной рекристаллизации, о чем, в частности, свидетельствует то, что ампула, отжигавшаяся без пористой сердцевинки, при прочих равных условиях имела гораздо более крупное зерно, чем та, в которую был вмонтирован пористый образец.

Описанный процесс расширения локализованной пористой области не препятствует процессу коалесценции пор и осуществляется параллельно с ним.



Рис. 60. Расширение пористой области в процессе отжига при 1060° в течение 0 (а); 5 (б) и 50 (в) часов

23. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА КОАЛЕСЦЕНЦИЮ И «ЗАЛЕЧИВАНИЕ» ПОР

При рассмотрении теоретических и экспериментальных работ, посвященных процессу коалесценции и залечиванию микропор, предполагалось, что эти процессы стимулируются стремлением системы к уменьшению свободной поверхностной энергии; движущей силой является лапласовское (капиллярное) давление.

Коалесценция и залечивание микропор могут происходить при наличии избыточного (по отношению к лапласовскому) положительного и отрицательного всестороннего давлений. Положительное избыточное давление может быть обусловлено внешним давлением всестороннего сжатия, отрицательное — давлением газов, заключенных в замкнутые поры.

Выполним некоторые подуколичественные оценки возможного влияния давления всестороннего сжатия на коалесценцию и залечивание пор.

Согласно принципу Ле-Шателье, справедливому безотносительно к молекулярному механизму процесса, можно ожидать, что одиночная пора в кристаллическом теле должна под давле-

нием «залечиваться» быстрее, так как уменьшение объема поры сопровождается увеличением плотности образца. Коалесценция ансамбля микропор не сопровождается увеличением плотности образца; однако внешнее давление всестороннего сжатия должно способствовать и этому процессу, так как он является этапом на пути к полному исчезновению пор в образце вследствие их диффузионного «слияния» с максимальной «порой» — пустотой, окружающей образец. Последнее и означает ожидаемое согласно принципу Ле-Шателье уплотнение под влиянием всестороннего сжатия.

В дальнейшем, как и ранее, будем предполагать диффузионный механизм процесса коалесценции.

Изменение условий на границе пора — материнский кристалл, вследствие приложения внешнего давления, может быть описано соотношениями [220]:

$$\Delta_r^P = \xi_r - \xi_P, \quad (141)$$

$$\left. \begin{aligned} \xi_r &= \xi_0 \left(1 + \frac{2\sigma}{r} \right) \frac{\Omega}{kT}; \\ \xi_P &= \xi_0 \left(1 - P \frac{\Omega}{kT} \right). \end{aligned} \right\} \quad (142)$$

Здесь Δ_r^P — избыточная концентрация вакансий вблизи поверхности поры радиуса r , если к кристаллу приложено давление P ;

ξ_r и ξ_P — соответственно концентрации вакансий вблизи поверхности воды и вдали от нее (вблизи удаленной от поры плоской границы в кристалле под давлением).

Изменение величины Δ_r^P под влиянием давления можно формально описать как результат замены истинного радиуса поры r некоторым эффективным радиусом \tilde{r} , полагая $\Delta_r^P = \xi \frac{2\sigma \Omega}{\tilde{r} l}$. Из (141) и (142) следует связь между r и \tilde{r} :

$$\tilde{r} = \frac{r}{1 + \alpha P}, \quad (143)$$

где $\alpha = \frac{r}{2\sigma}$.

Легко видеть, что выражение (143) является формальной записью аддитивности внешнего (P) и лапласовского давлений ($P_L = \frac{2\sigma}{r}$), обусловленных кривизной поверхности поры (поры предполагаются сферическими). Заключение об этой аддитивности справедливо лишь в случае, когда второй фазой является «пустота», не оказывающая противодействия внешнему давлению.

Соображение об аддитивности P и P_L ранее было использо-

вано при обсуждении вопроса о влиянии давления на усадку порошковых пористых тел [216, 217].

Как уже указывалось, при данной степени относительного пересыщения решетки вакансиями $\left(\frac{\Delta}{\xi_0}\right)$ существует критический размер зародыша поры r^* , начиная с которого пора будет расти за счет либо избыточных вакансий, либо близлежащих более мелких пор. С учетом существования критического размера поры из уравнения (143) следует, что некоторые поры «надкритического» размера ($r > r^*$) под влиянием давления перейдут в разряд «подкритических» ($r < r^*$), т. е. «залечивающихся». Между критическим размером в отсутствие давления (r_0^*) и при его наличии (r_P^*) легко можно найти связь

$$r_P^* = \frac{r_0^*}{1 - \beta P}, \quad (144)$$

где $\beta = \frac{r_0^*}{2\sigma}$.

При давлении $P^* = \frac{2\sigma}{r_P^*}$ величина r_0^* обращается в бесконечность, т. е. все имеющиеся в кристалле поры должны «залечиваться» диффузионным путем, уходя (повакансионно!) из кристалла и объединяясь с «бесконечно большой порой» — окружающим кристалл пространством. При $r \approx 10^{-4} - 10^{-5}$ см и $\sigma \approx 10^3$ эрг/см² P^* получаем равным $10 - 10^2$ атм. Это означает, что сравнительно небольшие давления могут в значительной мере определить процесс «залечивания» микропор в кристалле¹.

Давление всестороннего сжатия должно ускорять кинетику процесса. В области небольших давлений (~ 10 ат) ускорение процесса может быть обусловлено лишь увеличением градиента концентрации вакансий, так как заметное изменение коэффициента самодиффузии наступает при давлениях, существенно больших ($\sim 10^4$ ат).

Диффузионные потоки при наличии и отсутствии дополнительного внешнего давления при прочих равных условиях должны относиться как градиенты концентрации вакансий. Имея в виду что

$$\nabla \xi_P \approx \frac{\xi_0}{l} 2 \left(\frac{\sigma}{r} + P \right) \frac{Q}{kT},$$

l — линейный параметр, определяющий градиент, легко получить:

$$\frac{\vec{j}}{\vec{j}_0} = 1 + \frac{r}{\sigma} P. \quad (145)$$

¹ Приведенные заключения о влиянии давления на «залечивание» пор следуют также из формул, содержащихся в гл. V (см. стр. 120—121).

Для разумных значений $r \approx 5 \cdot 10^{-5}$ см и $\sigma \approx 10^3$ эрг/см² скорость процесса удваивается при давлении $P \approx 20$ атм.

Изложенные соображения и оценки экспериментально проверялись на монокристалльных образцах каменной соли [218] и на поликристаллических металлах [219]. С монокристаллами каменной соли были проведены качественные опыты, когда влияние давления наблюдалось визуально [219], и количественные наблюдения с использованием ультрамикроскопа [218].

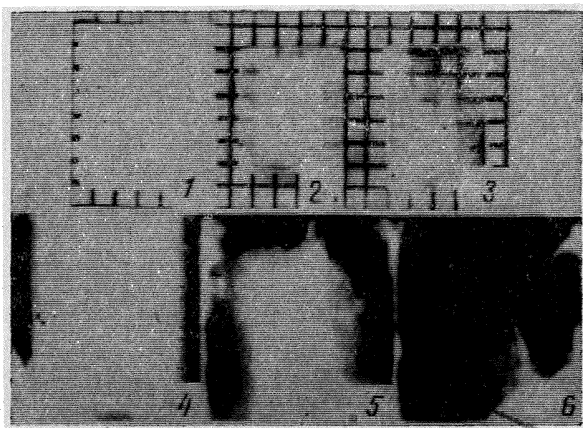


Рис. 61. Просветление мутных кристаллов NaCl вследствие отжига под давлением при 575° в течение различного времени:

1—3 — снято на сетке; 4—6 — снято на черной бумаге

Идея качественных опытов с монокристаллами каменной соли такова. Оптически прозрачные образцы естественных монокристаллов подвергали многократному чередованию пластического деформирования (под давлением 1—1,2 кг/см²) и отжигов (30 мин. при 500°). Вследствие такой обработки кристалл становился молочно-мутным в связи с появлением большого количества рассеивающих центров — микропор и трещин. Далее наблюдали за процессом просветления образцов при изотермическом отжиге. Отжиги проводили в автоклаве при 575 и 650° в интервале давлений 1—50 ат. Результаты описываемых опытов иллюстрируются рис. 61. Как и ожидалось, давление порядка 10—10² ат активно способствует процессу залечивания микропор, следствием чего и является просветление кристалла.

Выше (см. стр. 144) были изложены результаты опытов по коалесценции пор в монокристалле каменной соли, проводившиеся вне связи с возможным влиянием давления. Наблюдавшиеся в этих опытах местные просветления мутного кристалла вблизи крупных пор, появление и утолщение со временем корки имели место и в опытах [218], проводившихся с применением давления.

Опыты с использованием ультрамикроскопа [218] заключались в прецизионном измерении интенсивности рассеянного света предварительно деформированными монокристаллами каменной соли после отжига при различных температурах и давлениях. Образцы готовили следующим образом. Из тщательно отожженных монокристаллов естественной каменной соли выкалывали по плоскостям спайности прямоугольные параллелепипеды ($5 \times 6 \times 15$ мм), которые затем деформировали в направлении длинного ребра ($1,2\text{—}1,3$ кг/мм²) до достижения определенной степени рассеяния света на дефектах деформационного происхождения.

Рассеяние света в процессе приготовления образца и на различных этапах отжига наблюдали с помощью ультрамикроскопической установки, описанной в работе [146]. Отжиги проводили в атмосфере аргона в автоклаве.

Процесс залечивания дефектов, о котором в описываемых опытах можно было судить по изменению интенсивности рассеянного света, удобно характеризовать величиной $L = \frac{i_0 - i_\phi}{i_\phi - i_\phi}$ | имеющей смысл коэффициента светорассеяния, где i_0 — интенсивность рассеянного света после отжига (под давлением); i_ϕ — интенсивность рассеянного света после деформирования; i_ϕ — интенсивность фона. Очевидно, что $L = 1$ для образца, не подвергавшегося отжигу, и $L = 0$ для образца, полностью просветленного.

До описания основных результатов остановимся на опытах, подтверждающих состоятельность предложенных представлений о механизме влияния давления на процесс «залечивания» и коалесценции пор. Если в процессе отжига под давлением мгновенно снизить давление, некоторое время выдержать образец при температуре, а затем охладить, то должно наблюдаться помутнение образца по сравнению с тем, который отжигался в аналогичных условиях, но остывал под давлением. Отличие в прозрачности образцов обусловлено тем, что часть пор, которые при наличии давления относились к разряду залечивающихся («подкритических»), при снятии давления перейдут в разряд растущих («надкритических») и станут центрами «конденсации» избыточных вакансий. Степень помутнения должна, видимо, увеличиваться с ростом длительности выдержки без давления. Если в дальнейшем эти же образцы подвергать отжигу под давлением, то, как обычно, должно происходить просветление образцов. Результаты этих опытов иллюстрируются рис. 62.

Основные результаты опытов по влиянию давления на просветление кристаллов заключаются в следующем (рис. 63): приложении давления и повышение температуры отжига способствуют просветлению образца; в условиях «изобарического» отжига просветление кристалла со временем осуществляется тем быстрее, чем при большем давлении происходит отжиг.

Сопоставление кривых, изображенных на рис. 54, а и б, указывает, что можно получить одинаковую степень просветления кристалла (за одно и то же время) при различных температурах,

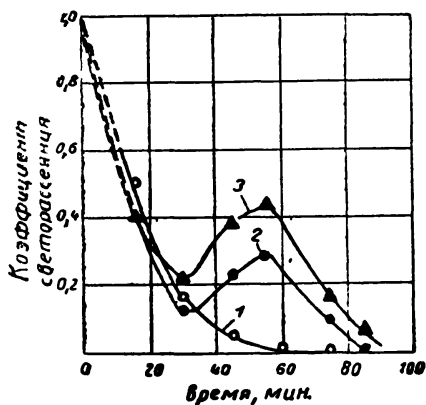


Рис. 62. Относительное изменение интенсивностей рассеянного света (L) в зависимости от времени [218]:

1 — охлаждение под давлением; 2, 3 — перед охлаждением давление снято

$T = 600^\circ$ полное просветление должно было наступить при $P = 300 \text{ атм.}$, что вообще говоря, не противоречит ходу кривой в на рис. 63.

но соответственно при различных давлениях. Иными словами, дополнительное давление (ΔP) по своему влиянию на просветление кристалла эквивалентно некоторому повышению температуры на величину ΔT . Между этими величинами можно установить [219] приближенное соотношение

$$\Delta P \approx \frac{\theta}{\alpha} \frac{\Delta T}{T}, \quad (146)$$

где θ — энергия активации процесса (порядка энергии активации самодиффузии вакансий).

Полное просветление кристалла при 700° (нижняя кривая г рис. 63) наступило при $P = 15 \text{ атм.}$ Оценка по формуле (146) показывает, что при

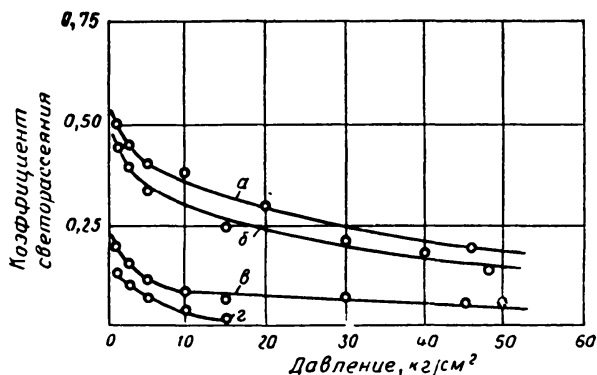


Рис. 63. Влияние давления и длительности отжига при 500° в условиях изобарического отжига на просветление кристаллов NaCl [218]:

а — 400° ; б — 500° ; в — 600° ; 1 — 40° ; 2 — 70°

Кинетические кривые рис. 63 можно связать с соотношением (145). При сравнении скоростей просветления кристалла совместно обсуждаться могут лишь эквивалентные состояния.

Одинаковая интенсивность рассеяния отнюдь не означает эквивалентности состояния сравниваемых образцов, поскольку данная интенсивность рассеянного излучения может быть обусловлена различным набором дефектов. В данном случае в качестве эквивалентных состояний естественно взять начальное состояние при $t=0$. Скорости процессов при этом пропорциональны производным $\left(\frac{dL}{dt}\right)_{t=0}$, которые для давлений $P=1$ атм,

$P=30$ атм и $P=70$ атм приблизительно относятся как 1 : 2 : 3. Эти сведения можно использовать для оценки

величин $\frac{r}{\sigma}$. Из сравнения кривых при $P =$
 $=1$ атм и $P = 30$ атм следуют практически
совпадающие значения величин $\frac{r}{\sigma} = 3 \cdot 10^{-8}$

см²/дин. При $\sigma = 3 \cdot 10^2 - 10^3$ дин/см получается разумное значение линейного размера дефекта $r \approx 10^{-5}$ см. Эта величина согласуется с прямыми измерениями размеров исходных дефектов каменной соли, деформированной под давлением 1,2 кг/см², проводившимися оптическим методом [147].

Необходимо заметить, что «залечивание» пор под давлением, наблюдавшееся в работах [218], [219], может в некоторой степени определяться и механизмом течения вследствие пластического деформирования.

Влияние давления на процесс коалесценции и «залечивания» микропор наблюдалось [219], [333] также на образцах поликристаллической меди, имевшей в исходном состоянии поры в основном на границах зерен. Отжиг производили при: 1) 1000° С, 2 часа, $P = 1$ атм и 2) 1000°, 2 часа, $P = 50$ атм.

Влияние давления на процесс коалесценции пор очевидно из кривых распределения числа пор по размерам (рис. 64). Кривые построены для исходного образца (а) и после отжига при $P = 1$ атм (б) и $P = 50$ атм (в). Линейные размеры пор, соответствующие максимуму на кривой, оказались следующими: $\bar{L}_0 \approx 1,5$ мк; $\bar{L}_1 \approx 1,7$ мк; $\bar{L}_2 \approx 2,2$ мк; соответственные плотности числа пор на 1 мм²: $n_0 = 1,24 \cdot 10^3$; $n_1 = 1,16 \cdot 10^3$; $n_2 = 0,63 \cdot 10^3$.

Влияние давления на взаимную диффузию металлов в связи с возникновением диффузионной пористости впервые было экспериментально обнаружено в работе [220], в которой отжиг двухслойных образцов производился в пресс-форме под давлением. Этими опытами показано, что давление ~ 12 атм практически

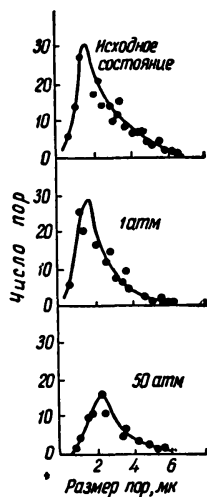


Рис. 64. Влияние давления на процесс коалесценции пор в меди. Кривые распределения пор по размерам в зависимости от давления [222]

полностью препятствует развитию диффузионной пористости в образцах медь — α -латунь, в которых в обычных условиях диффузионные поры отчетливо выражены. Аналогичный эффект обнаружен на образцах медь — никель. В работе [220] указано также, что при изменении давления от 1 до 12 атм коэффициент диффузии цинка из α -латуни в медь уменьшается приблизительно в 1,5 раза. Дальнейшее, даже значительное, изменение давления (до $2 \cdot 10^3$ атм) уже не сопровождается заметным изменением коэффициента диффузии.

Более подробно описанные явления изучены в [221] на трехслойных образцах Ni—Cu—Ni двух типов: а) свежеприготовленных и б) подвергнутых предварительному диффузионному

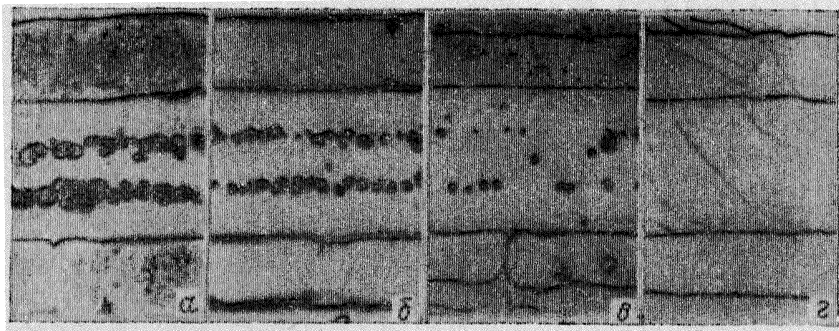


Рис. 65. Влияние давления на уменьшение пористости в диффузионной зоне образцов Ni—Cu—Ni при отжиге [221]. Отжиг при 1000° , 4 часа. Давление 1 (а), 40 (б), 200 (в) и 400 (г) атм

отжигу в течение 4 час. при 1000° . Показано, что небольшие давления всестороннего сжатия снижают число пор в диффузионной зоне (рис. 65).

Такое влияние давления определяется тем, что при данном давлении «примеси» в виде трещинок определенного размера «деактивируются», т. е. переводятся в разряд «подкритических» и перестают быть центрами «конденсации» избыточных вакансий. Взаимная диффузия, порождающая избыточные вакансии, в данном случае не создает поры, а в основном выявляет имеющиеся в образце дефекты.

В связи с вопросом о влиянии давления на заживление дефектов (пор) в кристаллическом теле рассмотрим роль газового противодавления в замкнутых порах.

Давление газов в замкнутой поре (отрицательное давление) возрастает по мере уменьшения размера поры и должно вычитаться из лапласовского давления. Очевидно, что, достигнув некоторого размера, пора перестанет заживаться — стабилизируется. Если r_0 — исходный размер поры и P_0 — давление газов в ней, а r и P — размер и давление в некоторый момент време-

ни, то $P = P_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^3$. Размер стабилизовавшейся поры r_c определяется из условия равенства лапласовского давления и газового противодействия

$$P_0 \left(\frac{r_0}{r_c} \right)^3 = \frac{2\sigma}{r_c}, \quad (147)$$

т. е.

$$r_c = \left(\frac{P_0 r_0^3}{2\sigma} \right)^{1/4}; \quad (148)$$

при $P \approx 1$ атм, $\sigma \approx 10^3$ дин/см,

$r_0 \approx 10^{-4}$ см получим $r_c \approx 3 \cdot 10^{-5}$ см.

Поры, стабилизовавшиеся вследствие внутреннего газового давления, перестают играть роль в процессе коалесценции, так как вблизи поверхности пор концентрация вакансий не отличается от равновесной. Наличие таких пор может, однако, сказаться на величине коэффициента диффузии в связи с тем, что они обуславливают развитие свободных внутренних поверхностей.

ДИФфуЗИЯ В ТЕЛАХ С МАКРОСКОПИЧЕСКИМИ ДЕФЕКТАМИ

24. О ВОЗМОЖНОЙ РОЛИ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ ДЕФЕКТОВ

В телах с макроскопическими дефектами кристаллической решетки диффузионная подвижность атомов существенно превосходит ту, которая определяется «равновесным» коэффициентом диффузии (относящимся к монокристаллам). Именно в этом смысле будем в дальнейшем говорить о повышенной диффузионной «активности» тел с искажениями.

Повышенная диффузионная «активность» отчетливо проявляется, в частности, при спекании пористых брикетов, полученных прессованием «активных» порошков (пластически деформированных, гальванического происхождения или др.). Действительный коэффициент диффузии, определяющий кинетику объемной усадки, оказывается на 2—3 порядка больше «равновесного». Значительное повышение коэффициента диффузии наблюдается также в массивных металлах, подвергавшихся пластической деформации, циклической термообработке и т. д.

Как правило, в изотермических условиях истинный (т. е. повышенный) коэффициент диффузии оказывается не стабильным и со временем уменьшается. Это иллюстрируют dilatометрические измерения при спекании брикетов меди. Скорость их уплотнения в изотермических условиях уменьшается, оставаясь значительно большей, чем та, которая отвечает «равновесному» значению коэффициента диффузии.

Важная особенность истинного коэффициента диффузии — сохранение повышенного значения в течение весьма длительного времени. Так, 15-часовой отжиг пористого брикета из «активного» порошка гальванической меди при 1020° не приводит к установлению равновесного коэффициента диффузии; скачкообразное повышение температуры на 30° приводит к увеличению коэффициента диффузии, который уменьшается по мере дальнейшего отжига [212]. Таким образом, причины, обуславливающие повы-

шенное значение коэффициента диффузии, оказываются весьма устойчивыми.

Имея в виду вакансионный механизм процесса диффузии, при котором элементарный акт перемещения атома в решетке заключается в замещении им вакансии, находящейся в непосредственном соседстве (что формально записывается в виде известного соотношения $D_0 = \xi D_v$), можно обсуждать следующие возможные причины повышения коэффициента диффузии атомов ($D_{0i} > D_0$)¹:

$$1) D_{vi} \gg D_{v0}; \quad \xi_i = \xi_0; \quad (149)$$

$$2) D_{vi} > D_{v0}; \quad \xi_i > \xi_0; \quad (150)$$

$$3) D_{vi} \doteq D_{v0}; \quad \xi_i \gg \xi_0. \quad (151)$$

Предположение, что повышенная подвижность атомов определяется лишь увеличением подвижности вакансий при неизменной их концентрации, решительно противоречит ранее описанному процессу возникновения и роста пор диффузионного происхождения. Рост пор диффузионного происхождения всегда связан с наличием избыточных вакансий.

Обсуждая вторую из названных возможностей, заметим, что повышение коэффициента диффузии атомов, обусловленное понижением потенциальных барьеров для перемещения вакансий в основной массе объема, может быть лишь незначительным и, во всяком случае, мало по сравнению с наблюдаемым экспериментально.

Понижение потенциальных барьеров для перемещения вакансий в кристаллической решетке могло быть обусловлено наличием в ней микроискажений, в частности наличием нерегулярных смещений атомов из положения равновесия. Между тем известно, что эти искажения, экспериментально обнаруживаемые с помощью калориметрической и рентгеновской методик, залечиваются при температурах, существенно более низких, чем те, при которых еще отчетливо наблюдается повышенная диффузионная «активность».

Измерения теплоемкости спрессованных порошков гальванической меди, выполненные на режиме непрерывного нагрева [262], свидетельствуют о том, что выделение избыточной энергии, связанное с залечиванием искажений, начинается от $\sim 100^\circ$ и в пределах чувствительности методики ($\frac{\Delta c}{c} \sim 1\%$) завершается при $\sim 400^\circ$ С. Рентгенографические измерения динамических и статических искажений в порошках электролитической меди [263] (об искаженности решетки судили по интенсивности линий, полученных от одного и того же образца при двух различ-

¹ Индекс i означает, что соответствующие величины относятся к искаженной решетке.

ных температурах) также свидетельствуют о том, что кратковременный отжиг при 600°С практически полностью освобождает решетку от микроскажений.

Остается обсудить третью возможность, когда повышение коэффициента диффузии обусловлено значительным пересыщением кристаллической решетки вакансиями ($\xi_i \gg \xi_0$). Полуколичественные оценки свидетельствуют о том, что и эта причина вряд ли может обусловить экспериментально наблюдаемое повышение диффузионной «активности». Из предыдущего изложения (см. гл. I) следует, что время релаксации процесса установления равновесной концентрации вакансий (т. е. выпадения избыточных вакансий) для вакансий по Шоттки оказывается $\sim 10^{-2}—10^{-5}$ сек., т. е. весьма мало по сравнению с временем, в течение которого экспериментально наблюдается повышенная диффузионная «активность».

Принципиально не исключено, что входящие из раствора избыточные вакансии могут возмещаться новыми, возникающими вследствие залечивания микроскажений решетки. Эти искажения могли быть не обнаружены в связи с недостаточной чувствительностью калориметрической и рентгеновской методик. Такое возмещение, однако, не может происходить в течение длительного времени, что вытекает из нижеследующей оценки. Избыточное число вакансий в решетке (Δn) равно

$$\Delta n \approx n(\xi_i - \xi_0) \approx n \xi_i, \quad (152)$$

где n — число атомов.

Так как

$$\xi_i \approx \xi_0 \frac{D_i}{D_0}, \quad (153)$$

то

$$\Delta n \approx n \xi_0 \frac{D_i}{D_0} \approx n \xi_0 \chi(\tau). \quad (154)$$

Временная зависимость $\chi(\tau)$ определяется изменением во времени величины D_i . Не определяя точно понятие «очаг искажений», в дальнейшем для оценки будем предполагать, что залечивание одного «очага искажений» сопровождается появлением одной вакансии. Общее число «очагов искажений», которые необходимы для поставки нужного количества избыточных вакансий, можно оценить по формуле

$$N = \sum_i \Delta n_i \approx n \xi_0 \bar{\chi}(\tau) \frac{t}{t_i}, \quad (155)$$

где $\bar{\chi}(t)$ — среднее значение χ за время t , в течение которого наблюдается повышенная диффузионная «активность»;

t_i — время жизни «атомарной» вакансии в пересыщенном растворе вакансий при данной температуре.

В соответствии со смыслом рассматриваемых величин $\frac{N}{n} \ll 1$ (число «очагов искажений» меньше числа атомов), т. е.

$$\bar{\chi}(t) \ll \frac{t_i}{t} \frac{1}{\xi_0}. \quad (156)$$

Принимая $t_i \approx 10^{-6}$ сек., $t \approx 10^5$ сек., $\xi_0 \approx 10^{-2} - 10^{-3}$, получаем $\chi(t) \approx 10^{-9}$, в то время как $\chi(t)$, следующее из опытов по спеканию, равно примерно $10^2 - 10^3$ [261].

Избыточные вакансии в кристаллической решетке могут возникать также вследствие залечивания микропор, являющихся источниками вакансий. Пересыщение вакансиями, связанное с этим процессом, может быть незначительным и по порядку величины оценивается с помощью соотношения (10). При $r \approx 10^{-6} - 10^{-5}$ см и $\frac{\Delta}{\xi_0} \approx 10^{-1} - 10^{-2}$.

Из изложенного следует, что экспериментально наблюдаемое повышение коэффициента диффузии не может определяться наличием микроискажений, а должно зависеть от иной причины. Эта причина может заключаться в наличии развитой сетки границ между элементами макро- и микроструктуры, а также микротрещин и пор. Вдоль таких границ диффузия происходит значительно быстрее, чем в собственно объеме зерна.

Появление в образце разветвленной сетки границ может, во-первых, быть связанным с предысторией образца. Различного рода несплошности, как правило, появляются и при пластическом деформировании, и при осаждении металла в гальванической ванне. Они могут также возникать в процессе кристаллизации. Отдельные элементы такой сетки могут появляться при высоких температурах вследствие конденсации избыточных вакансий, которые возникают при залечивании микроискажений и дислоцированных областей. Будучи разрозненными, эти вакансии не могут значительно повлиять на коэффициент диффузии. Их влияние может стать заметным лишь после того, как, сконденсировавшись, они будут способствовать развитию сетки облегченных диффузионных путей.

Согласно описываемому механизму, экспериментально наблюдаемый макроскопический диффузионный поток есть сумма потоков вдоль разветвленной сетки, отдельные участки которой являются границами между элементами структуры или микротрещинами.

Значительное влияние описываемой сетки на диффузионную активность образца связано с тем, что коэффициенты диффузии вдоль элементов сетки существенно превосходят коэффициент диффузии в собственно решетке.

Многими экспериментальными работами, выполненными, в частности, наглядными методами автордиографии убедительно показано, что коэффициент диффузии вдоль границ зерен существенно выше коэффициента диффузии в объеме зерна. Из работ Гофмана и Торнбалла [264, 265] следует, что коэффициент самодиффузии серебра вдоль границ зерен при 500°С на 5 порядков превосходит коэффициент объемной диффузии. При этом соответствующие энергии активации оказываются равными:

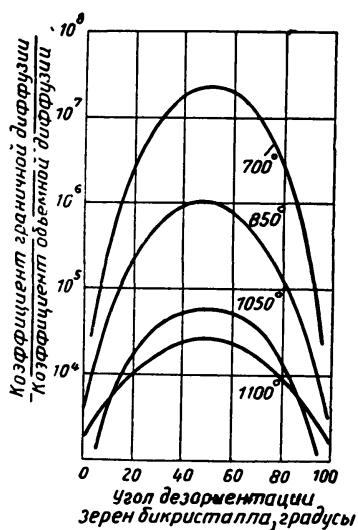


Рис. 66. Зависимости отношения коэффициентов граничной и объемной диффузии от угла взаимной ориентации зерен при различных температурах [268]

$\theta_{гр} = 20,2$ ккал/моль, $\theta_{об} = 45,95$ ккал/моль. Аналогичный результат был получен в работе [266], где изучалась самодиффузия в поликристаллическом свинце. Барнес [267], изучавший диффузию меди в поликристаллическом никеле, также обнаружил, что при 1000°С коэффициент граничной диффузии превосходит коэффициент объемной диффузии на 7 порядков.

Имея в виду современные представления о строении межзеренных границ (см. [278]), естественно ожидать, что коэффициент граничной диффузии весьма существенно зависит от угла взаимной ориентации соседних зерен. Эту зависимость, экспериментально подтвержденную большим количеством работ, можно отчетливо проиллюстрировать результатами работы Утпегров и Синнот [268], изучавших в бикристал-

ных образцах самодиффузию Ni^{63} в зависимости от температуры и угла взаимной ориентации зерен. Основные результаты этих опытов изображены на графиках рис. 66. Из них следует, что отношение $D_{гр}/D_o$ ($D_{гр}$ — коэффициент диффузии вдоль границы) с изменением угла взаимной ориентации ϕ проходит через максимум, который расположен в области $\phi = 45^\circ$, и при данном угле взаимной ориентации уменьшается с ростом температуры. Эти результаты качественно согласуются с представлениями о дислокационной структуре границ между зернами. Для нашего же изложения существенно то, что в широком диапазоне температур и углов взаимной ориентации между зернами диффузионная подвижность атомов вдоль границ существенно превосходит подвижность в собственно зерне.

Значительный вклад в диффузионную активность образца могут внести не только межзеренные границы, но и границы между

элементами субструктуры. Об этом, в частности, свидетельствуют работы Овсеенко и сотрудников [269], [279]. В этих работах показано, что увеличение угла между мозаичными блоками в монокристаллах алюминия в два раза и уменьшение линейного размера блоков в полтора раза увеличивают коэффициент диффузии цинка в мозаичные монокристаллы алюминия на порядок.

Измерению коэффициентов самодиффузии и гетеродиффузии на металлических поверхностях посвящено несколько эпизодических работ. Малое число таких работ объясняется значительными трудностями при постановке эксперимента в связи с необходимой для проведения опытов чистотой поверхности. Все же имеющиеся работы свидетельствуют о том, что диффузионная подвижность атомов на свободной металлической поверхности превосходит подвижность вдоль границ и, тем более в объеме кристалла. В работе Никерсона и Паркер [270], посвященной изучению поверхностной самодиффузии серебра, было показано, что энергия активации этого процесса почти в 4 раза меньше энергии активации процесса объемной самодиффузии¹.

Согласно данным Фраунфельдера [271], коэффициент поверхностной диффузии Cu^{64} по серебру при 750°C оказывается равным $\sim 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек.}$, что на много порядков превосходит коэффициент объемной самодиффузии.

О значительном превосходстве коэффициента поверхностной по сравнению с коэффициентом объемной диффузии свидетельствуют также результаты ранее обсуждавшихся работ, посвященных изучению термического травления [86, 87] и сглаживания поверхностных царапин [97].

В связи с обсуждением вопроса о возможном вкладе диффузии по свободным поверхностям щелей и границ в общий диффузионный поток важно учитывать толщину приповерхностного слоя, в котором облегчен диффузионный перенос вещества. Этот вопрос уже обсуждался в гл. III в связи с характером искажений приповерхностного слоя. Напомним, что толщина «приповерхностного» слоя в реальных объектах, как это следует из результатов работы [121], может достигать нескольких сот межатомных расстояний. Последнее обстоятельство значительно повышает величину вклада, вносимого поверхностной диффузией. Заметим также, что многочисленные экспериментальные данные Архарова [272] и Герцикена [273] свидетельствуют о том, что и так называемая «граничная» диффузия практически также осуществляется в слое многоатомной толщины.

В табл. 4 приведены данные разных авторов о коэффициентах объемной, граничной и поверхностной самодиффузии.

¹ Этот результат никем не был повторен, и такое значительное различие величины $D_{\text{п}}$ и $D_{\text{о}}$ представляется сомнительным. Исходя из общих соображений, можно ожидать, что энергия активации процесса поверхностной самодиффузии немногим меньше энергии активации граничной самодиффузии.

Коэффициенты самодиффузии различных металлов

Металл	Интервал температур, °C	$\varphi = \frac{D_{об}}{D_{об}}$	$\gamma = \frac{D_s}{D_{об}}$	Источник
Cu	750—1065	10^6	10^5 — 10^4	[2/4], [275]
Ni	200—1100	10^7 — 10^8	—	[268]
Ag	500—600	10^6	—	[265], [264]
Fe	800—1200	10^4 — 10^3	—	} [277]
	550—850	—	10^8	

Значительный интерес представляет вопрос о роли линий дислокаций в увеличении коэффициента диффузии. Литературные данные по этому вопросу ограничены и противоречивы. Ле Клер [283] полагает, что границы мозаичных блоков, состоящие из рядов дислокаций, не могут увеличивать коэффициент диффузии. Это мнение, однако, противоречит прямым измерениям Овсеенко и сотрудинок [279]. Значительная диффузионная подвижность атомов вдоль линий дислокации утверждается автором работы [284], однако коэффициент объемной диффузии (при наличии произвольно ориентированных дислокационных линий) вследствие этого, согласно оценкам Харта [285], увеличивается незначительно. Так, для серебра при 600°C это увеличение должно составить $\sim 5\%$.

Уменьшение коэффициента диффузии со временем при изотермическом отжиге может быть следствием уменьшения степени развитости сетки границ и щелей и тех изменений, которые происходят с отдельными элементами сетки. Процесс собирательной рекристаллизации — межзеренной и внутризеренной — сопровождается уменьшением суммарной поверхности границ разделов. Если L_i — линейный размер элемента структуры (зерна или мозаичного блока), то суммарная поверхность соответствующих границ раздела в процессе рекристаллизации изменяется по закону $S \approx \frac{1}{L_i^3} L_i^2 = \frac{1}{L_i}$, что, естественно, приведет к уменьшению коэффициента диффузии.

Кроме процесса рекристаллизации, уменьшение коэффициента диффузии может быть связано с разрывом сплошности сетки в отдельных местах. Например, протяженная микрощель может в одном или нескольких местах «залечиться», вследствие чего образуются несообразующиеся поры, имеющие изомерную форму.

Длительная устойчивость повышенной диффузионной активности качественно согласуется с тем, что межзеренная рекристаллизация, укрупнение мозаичных блоков и диффузионный

процесс сфероидизации щелей происходят в течение длительного времени со скоростью, которая, как и изменение коэффициента диффузии, описывается кривой, выходящей на насыщение.

25. КОЭФФИЦИЕНТ ДИФфуЗИИ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛАХ С СЕТКОЙ ГРАНИЦ, ЩЕЛЕЙ И ПОР

При формальном описании процесса диффузии в поликристаллических телах с развитой сеткой границ и щелей необходимо учитывать две особенности явления.

1. Коэффициент диффузии есть величина анизотропная (в случае некубических кристаллов), поэтому в различных произвольно ориентированных зернах поликристаллического тела поток в направлении, определяемом градиентом концентрации диффундирующего компонента, будет различным. При значительной анизотропии это обстоятельство может существенно определить макроскопический диффузионный поток.

2. Наличие развитой сетки границ и щелей с существенным повышением вдоль нее диффузионной подвижности атомов. Это способствует увеличению потока диффундирующих атомов.

Последовательная теория диффузии в поликристаллических телах, в которой одновременно учитывается и анизотропия коэффициента диффузии и наличие сетки, в настоящее время отсутствует. Существуют, однако, упрощенные расчеты, учитывающие либо анизотропию коэффициента диффузии [280], либо наличие сетки границ и щелей [281], [282].

Описанию процесса диффузии в поликристаллическом теле с учетом анизотропии коэффициента диффузии посвящена работа Долгополова [280], где рассмотрен случай малой анизотропии. Макроскопический коэффициент диффузии в поликристаллическом теле (\tilde{D}), согласно [280], может быть записан в виде

$$\tilde{D} = \frac{1}{3} \sum_i D_i^0 - \frac{1}{9 \sum_i D_i^0} \left\{ 3 \sum_i (D_i^0)^2 - \left(\sum_i D_i^0 \right)^2 \right\}, \quad (157)$$

где D_i^0 — диагональные члены тензора коэффициента диффузии монокристалла.

Заметим, что выражение (157) получено при решении задачи о стационарном диффузионном потоке; оно, однако, справедливо и для случая нестационарного диффузионного потока, так как D оказывается не зависящим от координаты, т. е. является характеристикой образца¹.

Рассмотрим влияние сетки граничных поверхностей и щелей на процесс диффузии, следуя работам [121], [281]. Задача, решаемая там, заключается в нахождении коэффициента диффузии

¹ Формула (157) получена для случая, когда глубина диффузии существенно больше размеров зерен.

в кристаллическом теле, пронизанном трехмерной сеткой, в предположении, что элементы этой сетки расположены вдоль ребер совокупности плотноупакованных кубиков¹. Элементами сетки могут быть межзеренные границы, границы между мозаичными блоками, сообщающиеся щели и трещины. В расчете предполагается, что в конкретном случае диффузия вдоль элементов сетки характеризуется одним определенным коэффициентом диффузии ($D_S \gg D_0$) и слой, диффузия в котором облегчена, имеет

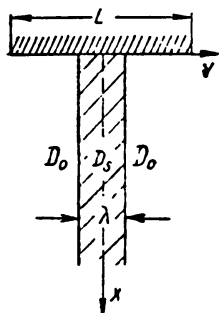


Рис. 67. Схема расположения пластинки в зерне

определенную толщину ($2\delta'$). Так как коэффициенты поверхностной, «приповерхностной» и граничной диффузии на порядки превосходят коэффициент диффузии в неискаженной решетке, в дальнейшем принимается, что поставка диффундирующего вещества в объем зерна (мозаичного блока) осуществляется лишь в меру «отсоса» из сетки, т. е. диффузия в объем происходит только в направлении нормали к элементам сетки, ограничивающим участок неискаженной решетки.

В задаче о диффузионном потоке в системе с развитой сеткой, диффузия вдоль которой облегчена, интересны два предельных случая, отличающиеся отношением глубины проникновения диффундирующего компонента из элементов сетки в зерно (l) к линейному размеру зерна (L): 1) $l \ll L$; 2) $l \approx L$. Рассмотрим оба эти случая.

1. $l \ll L$

Прежде чем рассматривать поставленную задачу, нужно решить более простую, а именно — задачу о диффузии в кристалле конечной ширины [121].

В таком кристалле в направлении, параллельном градиенту, расположена пластинка конечной толщины, при этом коэффициент диффузии вдоль этой пластинки (D_S) существенно превосходит коэффициент диффузии (D_0) в собственно кристалле (см. рис. 67).

Пластинка конечной толщины в данном расчете моделирует слой (пограничный или приповерхностный) участка сетки, диффузия вдоль которой облегчена.

¹ По существу аналогичная задача рассматривалась в работе Бокштейна, Магидсона и Светлова [282], которые рассматривали совокупность зерен, имеющих сферическую форму и разделенных прослойками, диффузия вдоль которых облегчена. Эта «модель шаров» во многих случаях может оказаться вполне приемлемым приближением к реальному поликристаллическому телу.

Дифференциальные уравнения, описывающие диффузию в рассматриваемой системе, имеют следующий вид:

$$\frac{\partial c'}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 c'}{\partial Y^2}; \quad (158)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_S \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \rho(x, t) \quad (159)$$

$$\rho(x, t) = - \frac{D_0}{\delta'} \frac{\partial c'}{\partial Y} \Big|_{Y=0} \quad (160)$$

(c и c' — концентрации в пластинке и кристалле).

Функцией $\rho(x, t)$ учитывается утечка диффундирующего вещества из пластинки в кристалл. Так как концентрация в пластинке в направлении Y весьма быстро выравнивается в связи с тем, что $D_S \gg D_0$, распределение концентрации в ней можно считать одномерным. В соответствии с этим в (158) положено $\frac{\partial^2 c}{\partial Y^2} = 0$. Уравнения (158) и (159) надо решать при следующих начальных и граничных условиях:

$$\left. \begin{aligned} c|_{x=0} &= c_0; \quad c|_{t=0}, \quad c'|_{Y=0} = c(x, t); \\ c'|_{t=0} &= 0; \quad c'|_{Y \rightarrow \infty} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (161)$$

Последнее равенство в (161) записано в предположении, что глубина проникновения диффундирующего компонента в кристалл из пластинки мала по сравнению с L .

Решение уравнений (158) и (159) с учетом условий (161) может быть представлено в виде выражения, определяющего среднюю концентрацию диффундирующего компонента на глубине x :

$$\bar{c} = 2,92 \frac{C_0}{L} \frac{(\delta' D_S)^{2/3} t^{5/6} D_0^{1/6}}{x^{1/3}} e^{-\zeta}, \quad (162)$$

где

$$\zeta = 0,472 \frac{x^{1/3} D_0^{1/6}}{(\delta' D_S)^{2/3} t^{1/3}} + \frac{1}{8} \frac{x^2}{D_S t} + 0,025 \frac{x^{5/3} \delta'^{2/3}}{D_0^{1/6} D_S^{2/3} t^{5/3}} \quad (163)$$

Первый член в экспоненте соответствует приближению, когда содержание диффундирующего компонента в пластинке весьма мало по сравнению с его содержанием в кристалле. В таком приближении пластинка играет лишь роль переносчика диффундирующего компонента. Именно поэтому величины δ' и D_S входят в формулу (162) в виде произведения $(D_S \delta')^*$. В следующие слагаемые в экспоненте δ и D_S входят в других комбинациях,

* В этом приближении задача ранее решалась Фишером [326], а также Борисовым и Любовым [325]. Их решения, естественно, могут быть использованы для определения произведения $D_S \delta'$.

благодаря чему изложенный расчет может явиться основанием экспериментального метода раздельного определения величин D_s и δ' в случае граничной и поверхностной диффузии (подробнее см. [121]).

Воспользовавшись полученным решением вспомогательной задачи, можно решить основную задачу о диффузии в твердом теле с сеткой, элементы которой расположены вдоль ребер плотноупакованных кубиков.

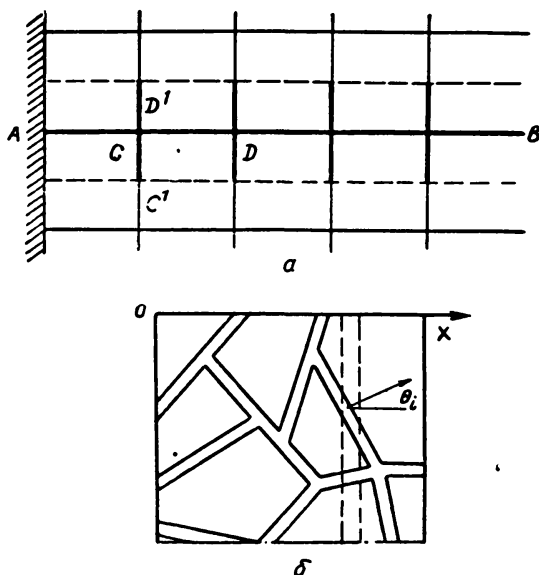


Рис. 68. К расчету коэффициента диффузии [281]:
а — ячейка двумерной сетки; б — схема двумерной сетки границы произвольной формы

Для простоты рассмотрим [281] двумерный участок, выделенный из плоской сетки, как показано на рис. 68. Утечка вещества, диффундирующего в направлении $A \rightarrow B$ в кристалл, происходит не только на участках типа CD , но и на участках типа $C'D'$, вдоль которых концентрация диффундирующего компонента одинакова. Утечка из участков типа CD и $C'D'$ происходит независимо и, так как $CD = C'D'$, уравнение (160), описывающее утечку вещества из прослоек в кристалл, в рассматриваемом двумерном случае запишется:

$$\rho(x, t) = -2 \frac{D_0}{\delta'} \frac{\partial c'}{\partial y} \Big|_{y=0}. \quad (164)$$

Таким образом, случай двумерной сетки отличается от пластинки тем, что эффективная толщина слоя облегченной диффузии (δ_2') оказывается вдвое меньшей: $\delta_2' = \frac{1}{2} \delta'$. Очевидно, в

случае трехмерной кубической сетки $\delta_3' = \frac{1}{3} \delta'$ и соответственно в формуле (162), определяющей концентрацию диффундирующего компонента на глубине x , вместо величины δ [см. (163)] должна фигурировать величина δ_3 . Это рассуждение принципиально не меняется и в случае пространственной некубической сетки; в этом случае величину x следует заменить на $\bar{x} = \alpha x$, где α — множитель порядка единицы, зависящий от геометрии сетки¹.

Коэффициент диффузии в кристаллическом теле с сеткой границ (D^*) можно оценить на основании следующих соображений.

В кристалле, свободном от пластины с облегченной диффузией, концентрация диффундирующего компонента на расстоянии x от начальной поверхности (где концентрация постоянна и равна c_0) определяется известным соотношением

$$c = \frac{c_0}{2(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (165)$$

Заменяя D на D^* и приравнявая (165) выражению (162), получим²

$$D^* \approx \frac{x^2}{4t} \left[\frac{x^{4/3} D_0^{1/3}}{2 \left(\frac{\delta' D_S}{3} \right)^{2/3} t^{1/3}} - \ln \frac{6 D_0^{2/3}}{L} \times \right. \\ \left. \times \frac{\left(\frac{\delta D_S}{3} \right)^{2/3} t^{5/6} (\pi D^* t)^{1/2}}{x^{4/3}} \right]^{-1}. \quad (166)$$

Как видим, в рассматриваемом случае коэффициент диффузии не является, как обычно, константой, а в образце с данной геометрией сетки зависит от времени и глубины проникновения диффундирующего компонента в образец. При прочих постоянных условиях коэффициент диффузии зависит от величины L , характеризующей степень развитости сетки по закону

$$D^* \approx (\alpha' + \beta L)^{-1}.$$

Численная оценка безразмерного отношения $\chi = \frac{D^*}{D_0}$, выполненная при разумных значениях величин, входящих в уравнение (166) ($t \approx 10^4$ сек, $D_0 \approx 10^{-10}$ см²/сек, $x \approx 10^{-1}$ см, $L \approx 10^{-2}$ см, $\delta D_S \approx 10^{-11}$ см³/сек), приводит к значению $\chi \approx 10$ —

¹ В предположении равновероятности всех возможных ориентаций участков границ в сетке в работе [281] определена величина $\alpha \approx \frac{1}{\sin \varphi} = \frac{\pi}{2}$,

где φ — угол между нормалью к участку границы и направлением градиента.

² В (163) удержан лишь первый член ряда и ввиду трехмерной сетки произведена замена δ' на $\delta'/3$.

— 10^2 . Таким образом, при линейных размерах элементов структуры образца $\approx 0,1$ мм коэффициент самодиффузии может оказаться повышенным по сравнению с коэффициентом диффузии в монокристалле в десятки раз.

2. $l \approx L$

Пусть заданный макроскопический градиент концентрации направлен по оси ox (рис. 68). Так как за время, малое по сравнению со временем эксперимента, концентрация в зерне успевает выравняться, можно считать, что концентрация вещества в кристалле меняется только по направлению x .

Выделим мысленно в кристалле тонкий слой перпендикулярно оси x . Толщину этого слоя выберем настолько малой, чтобы границы зерен в его пределах можно было считать плоскими. Вычислим поток вещества через границу слоя.

Будем нумеровать площадки, вырезаемые из поверхностей границы слоя, индексом i ; пусть θ_i — угол между нормалью к площадке и осью x (см. рис. 68 б), $(\nabla c)_i$ — градиент концентрации вдоль площадки a , $2\delta'$ — толщина приповерхностного слоя с коэффициентом диффузии D_S (предполагаемым для простоты постоянным), l_i — длина линии, образованной пересечением площадки a с одной из границ слоя. Тогда очевидно:

$$\begin{aligned} \vec{j} &= D_S \sum_i (\nabla c)_i 2\delta' \rho_i = 2\delta' D_S \nabla c \sum_i \rho_i \sin \theta_i = \\ &= 2\delta' D_S \nabla c \left(\sum_i \rho_i \right) \overline{\sin \theta} = \frac{\pi}{2} \delta' D_S \nabla c \left(\sum_i \rho_i \right). \end{aligned}$$

При вычислении $\overline{\sin \theta}$ предполагается, что все направления нормалей к площадкам равновероятны. Приравнявая \vec{j} величине $\nabla c S D^*$ (D^* — эффективный коэффициент диффузии поликристаллического тела с сеткой границ, а S — площадь границы выделенного слоя), имеем

$$D^* = \frac{\pi}{2} \delta' \rho_0 D_S, \quad (167)$$

где ρ_0 — суммарная длина линий, образованных пересечением межзеренных поверхностей плоской площадкой в 1 см^2 .

Безразмерное отношение D^*/D_0 , оцененное с помощью (167), приводит к величине ~ 10 — 10^2 при разумном значении $\rho_0 \approx 10^2 \text{ см}^{-1}$.

На экспериментально определяемой величине коэффициента диффузии может сказаться наличие не только сообщающихся неоднородностей структуры, но также и изолированных пор

[281]. Действительно, изолированная пора, с одной стороны, является причиной уменьшения фронта объемной диффузии, а с другой, — с ней связаны явления поверхностной диффузии. Первое обстоятельство уменьшает диффузионную проницаемость образца, а второе увеличивает ее. В связи с этим в указанном смысле может быть введено представление о критическом линейном размере поры r^* .

Для оценки этой величины примем модель двумерных пор. Тогда изменение потока, связанное с наличием одной поры, может быть записано в виде

$$\Delta \vec{j} \approx (2D_S \delta' r - D_0 r^2) \nabla c. \quad (168)$$

При r^* величина $\Delta \vec{j} = 0$, и, таким образом,

$$r^* \approx 2 \delta' \frac{D_S}{D_0}. \quad (169)$$

Так как

$$\delta' \approx 10^{-7} \text{ см}$$

и

$$D_S/D_0 \approx 10^3 - 10^4,$$

то

$$r^* \approx 10^{-4} - 10^{-3} \text{ см}.$$

Все множество изолированных пор, имеющих в образце, может быть, таким образом, разделено на две группы: поры, у которых $r > r^*$, уменьшают, а поры, у которых $r < r^*$, увеличивают диффузионную проницаемость образца. В связи с этим процесс коалесценции изолированных пор должен сопровождаться уменьшением коэффициента диффузии при направленном потоке.

Обсуждая вопрос о возможном влиянии изолированных пор на коэффициент диффузии, следует заметить, что величина D^* может оказаться существенно различной в зависимости от способа ее экспериментального определения. Если в опытах ведется наблюдение за направлением перемещения радиоактивного изотопа, наличие изолированных пор будет влиять так, как об этом сказано выше. Если же определять величину D^* по данным о кинетике коалесценции пор (когда направленный диффузионный поток осуществляется лишь между порами, а в пределах образца макроскопический поток отсутствует), наличие пор, разумеется, не может сказываться. В этом случае величина D^* при наличии большого количества мелких пор ($r \ll r^*$) будет меньшей, чем в первом.

26. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФфуЗИИ В МЕТАЛЛАХ С НЕОДНОРОДНОСТЯМИ СТРУКТУРЫ

Экспериментальному изучению влияния макроскопических неоднородностей структуры на диффузию в металлах и сплавах посвящено немного работ. Все эти работы, однако, свидетельствуют о том, что вне зависимости от происхождения и вида неоднородностей они способствуют увеличению диффузионной активности образца.

Во многих работах экспериментально было показано, что измельчение зерна, т. е. увеличение протяженности межзеренных границ, приводит к увеличению коэффициента диффузии. Так, Бугаков и Рыбалко [258], изучая диффузию цинка в латуни, показали, что в поликристаллическом образце с размером зерна 0,13 мм коэффициент диффузии в 40 раз превосходит коэффициент диффузии в монокристалле (при 750° С). Аналогичные результаты были получены также в работах Хевеши, Лимпта и др.

Рассмотрим влияние необратимых структурных изменений, возникающих при пластической деформации, на диффузионную проницаемость образца. Диффузионная подвижность атомов повышена также в металлах и сплавах, находящихся под постоянно приложенной внешней нагрузкой (одностороннее растяжение, сжатие). Это наблюдали, в частности, Гудкова и Горбатов [223], изучавшие самодиффузию в железе при наличии растягивающих напряжений, а также Дехтярь и Михайленкова [224], изучавшие диффузию кобальта в сплавах Ni — Mo. Аналогичные данные были получены и в работе Герцрикена и Голубенко.

Сжимающие напряжения на самодиффузию в α -железе влияют так, что коэффициент диффузии в процессе деформирования растет пропорционально скорости деформации.

Описанные наблюдения относятся к случаю, когда деформирование не сопровождается необратимыми изменениями структуры. Естественно, что взаимодействие дислокаций, движущихся под влиянием приложенной нагрузки, приводит к появлению избыточных вакансий, наличие которых и обуславливает повышенную диффузионную активность. В данном случае взаимодействие дислокаций является постоянно действующим источником избыточных вакансий.

Пластическое деформирование, в частности в области невысоких температур, может привести к необратимым изменениям в строении металлов (см. стр. 76—77) — возникновению микротрещин, щелей и др. Наличие таких дефектов может значительно повлиять на диффузионную проницаемость образца.

Подробно влияние дефектов деформационного происхождения на диффузионную подвижность атомов изучено в работе Бокштейна и др. [226]. Авторы следили за диффузией радиоак-

тивного олова в никель, предварительно деформированный постоянным растягивающим усилием в течение различного времени. Благодаря наблюдению за процессом диффузии с помощью метода автордиографии косого среза [227] в работах [226] и [339] было прослежено влияние предварительной дефор-

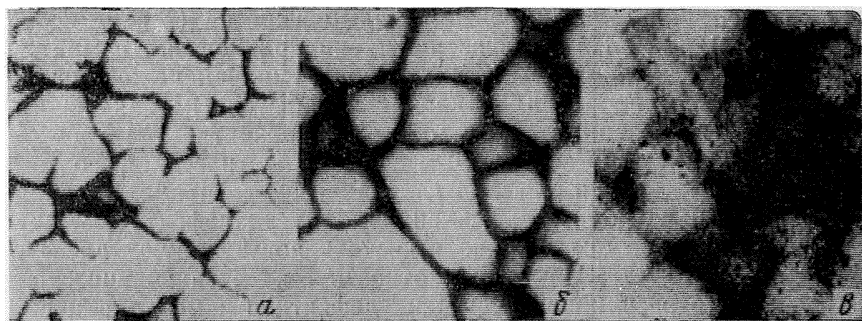


Рис. 69. Автордиограммы образцов никеля после диффузии радиоактивного олова, $\times 100$ [227]:

а, б, в — различные степени деформации в порядке возрастания

мации на коэффициент диффузии в зерне и по границам зерен. Как об этом свидетельствуют автордиограммы (рис. 69), предварительная пластическая деформация повышает скорость диффузии олова в никель и в объеме зерна и вдоль границ зерен. При малых степенях деформации скорость объемной диффузии изменяется в большей мере, чем граничной; при больших степенях деформации это различие сглаживается. Последнее качественно подтверждается фотометрическими кривыми, полученными при измерении плотности почернения на автордиограммах в пределах одного зерна в направлении прямой, которая пересекает зерно от границы к границе (рис. 70). Ход кривых на рисунке, естественно, объясняется тем, что пластическое деформирование значительно сильнее искажает строение собственно зерна, чем зоны, прилегающей к межзеренной границе и отличающейся в исходном состоянии гораздо менее упорядоченным строением. Особенно это относится к границам между зернами с существенно различной ориентацией. По данным работы [226], влияние пластической деформации, предшествующей диффузионному отжигу, весьма значительно.

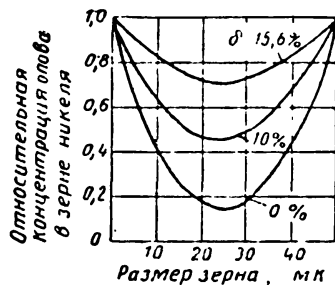


Рис. 70. Относительная концентрация диффундирующего олова вдоль сечения зерна (от границы к границе)

Так, при относительном удлинении, равном 15%, коэффициент диффузии олова в никель при 800° возрос в 67 раз.

Качественно аналогичные результаты были получены в работе [228], в которой изучались причины диффузионной активности электролитической меди. Металлы, полученные электролизом при значительных плотностях тока, как правило, характеризуются значительными искажениями решетки (в виде нерегулярных смещений атомов из положения равновесия и макроскопических несплошностей). Залечивание микроискажений при повышенных температурах приводит к избыточным вакансиям. Коагуляция этих вакансий способствует развитию макроскопических несплошностей. Как и в случае пластически деформированных металлов, в металле гальванического происхождения наличие сетки трещин, разрыхлений и других дефектов между элементами структуры должно вызывать повышенную диффузионную активность. Изменяя плотность тока в гальванической ванне, можно регулировать степень дефектности металла и соответственно степень диффузионной активности.

В работе [228] исследовалась диффузия радиоактивного изотопа серы S^{35} в электролитическую медь, полученную из кислой ванны при плотностях тока $i=0,5$ и 10 а/дм^2 . С повышением температуры диффузионного отжига относительная диффузионная активность меди гальванического происхождения (по сравнению с литым металлом) убывает в связи с тем, что убывает отношение коэффициентов поверхностной и объемной диффузии.

Приближенные оценки коэффициентов диффузии серы в литую и электролитическую медь, рассчитанные по соотношению квадратов глубины диффузии, показали, что во втором случае этот коэффициент больше (при 700° С примерно в 100 раз и при 800—900° в 10 раз).

Повышенные значения коэффициентов диффузии в электролитических металлах были также обнаружены Чайковским [229, 230], определявшим эти коэффициенты рентгенографическим методом. В этих работах определены коэффициенты гетеродиффузии в сплавах $\text{Cu} - \text{Ni}$, $\text{Fe} - \text{Ni}$ и $\text{Fe} - \text{Cr}$ с неискаженной и искаженной кристаллической решеткой. Последние получали путем электролиза. Найденное Чайковским повышение коэффициента диффузии в образцах электролитических сплавов, видимо, в значительной степени связано с наличием макроскопических несплошностей.

Значительное влияние на диффузионную «активность» могут оказать макроскопические дефекты в строении зерен, возникающие при фазовых превращениях. Особенно отчетлив этот эффект наблюдается в образцах, претерпевших мартенситное превращение.

Превращение аустенита в мартенсит в процессе закалки и последующий нагрев образца для диффузионного отжига со-

проводятся существенными изменениями внутризеренного строения аустенита. Эти изменения могут заключаться в значительном уменьшении размеров областей когерентного рассеяния, т. е. в измельчении субструктуры зерна и связанном с этим возникновении сетки дополнительных границ. Мартенситное превращение также может сопровождаться нарушением когерентной связи между иглами мартенсита и аустенитной матрицей, т. е. появлением внутризеренных несплошностей.

При обратном превращении мартенсита в аустенит возникшие несплошности сохраняются и могут, как и сетка между областями когерентного рассеяния, повысить коэффициент диффузии.

Такие соображения легли в основу экспериментальных исследований Курдюмова и его сотрудников [231]. В этой работе изучали самодиффузию железа в сплавах Fe—Ni—C, испытывающих мартенситное превращение при температурах ниже комнатной. Один из двух идентичных образцов охлаждали в жидком азоте от высоких температур. Коэффициент самодиффузии железа в образце, подвергнутом обработке холодом, при температурах до 1000°С больше коэффициента диффузии в необработанном образце при 900°С приблизительно в 3 раза (см. рис. 71). Выше этой температуры

различие в коэффициентах диффузии сглаживается, видимо, вследствие заживления дефектов, возникших при мартенситном превращении. Авторы работы обращают внимание на то, что полученный ими результат согласуется с данными о влиянии превращения мартенсит — аустенит на ход повторного мартенситного превращения при последующем охлаждении. В сплавах, в которых аустенитная фаза восстанавливается при температуре ниже 700°, влияние предшествовавших превращений перестает сказываться лишь после нагрева образца до 1000°С. Степень влияния предшествующего мартенситного превращения уменьшается по мере повышения температуры нагрева под последующую закалку от 700 до 1000°С.

Влияние дефектов внутризеренной структуры закаленных сплавов Fe — Ni — C изучалось также в работе [232], где получены температурные и временные зависимости уменьшения коэффициента самодиффузии железа вследствие заживления внутризеренных дефектов. По данным работы [233], заживление этих дефектов осуществляется диффузионным путем; при

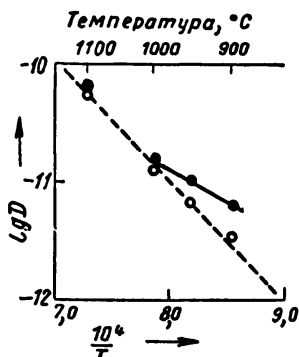


Рис. 71. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии железа в сплаве Fe—Ni в образцах, претерпевших мартенситное превращение [231]. Образцы до (○) и после (●) обработки холодом

этом энергия активации процесса оказывается меньшей, чем энергия активации объемной самодиффузии, и близкой к энергии активации диффузии по границам зерен.

Заметное влияние сетки внутризеренных границ на коэффициент диффузии было обнаружено в работе [234]. В ней изучали диффузию хрома в никелевых сплавах в области температур, где сплав однофазен, и в двухфазной области, когда появление второй фазы внутри зерна обуславливает наличие дополнительных границ раздела.

В серии работ Герцрикена и сотрудников [235, 236] экспериментально показано, что небольшие давления всестороннего сжатия ($\approx 10^2$ кг/см²) способствуют заметному повышению коэффициентов диффузии и соответственно понижению энергии активации в поликристаллических образцах. В частности, при изучении самодиффузии железа в чистом железе и железных сплавах с малыми примесями алюминия было обнаружено [235], что при $P \approx 10^2$ кг/см² коэффициент самодиффузии железа при 1100° С увеличивается в 3—4 раза. При этом энергия активации оказывается пониженной в 2—3 раза. Эти результаты могут быть объяснены в предположении, что давление способствует протеканию процессов пластической деформации и образованию развитой сетки границ. Речь, разумеется, идет о поликристаллических объектах, в которых отдельные зерна обладают значительной анизотропией упругих констант. В условиях, когда давление приложено при высокой температуре, эта сетка не будет стабильной, так как появлению новых ее участков будет сопутствовать заживление возникших ранее. Таким образом, в этой области давлений коэффициент диффузии может значительно возрасти. Увеличение коэффициента диффузии при одновременном значительном уменьшении энергии активации свидетельствует в пользу представления о том, что повышение диффузионной активности связано именно с возникновением развитой сетки границ, а не с изменением диффузионных характеристик собственно решетки. Действительно, давление всестороннего сжатия может лишь увеличить энергию активации процесса диффузии через решетку и соответственно уменьшить коэффициент диффузии¹. Понижение энергии активации в обсуждаемых опытах согласуется с тем, что поверхностная и граничная диффузии характеризуются меньшей энергией активации, чем объемная.

¹ Заметное влияние всестороннего давления (P) на увеличение энергии активации (порядка 10%) может наблюдаться при $P \approx 0,1 \theta_0/\Omega$ (где θ_0 — энергия активации при атмосферном давлении), т. е. при $P \approx 10^3$ — 10^4 кг/см². В [237, 238] показано, что коэффициент самодиффузии индия и теллура в сплавах In—Tl при $P = 5 \cdot 10^3$ кг/см² уменьшается в 2—2,5 раза.

СПЕКАНИЕ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

27. РОЛЬ СЕТКИ ГРАНИЦ И ЩЕЛЕЙ В СПЕКАНИИ ПОРИСТЫХ ТЕЛ

Как свидетельствуют многочисленные экспериментальные и теоретические работы, кинетика уплотнения тела, содержащего большое количество открытых и закрытых пор, в значительной мере наряду с механизмом вязкого течения обуславливается механизмом объемной диффузии.

Механизм поверхностной диффузии и переноса вещества через газовую фазу, вообще говоря, могут определять существенные изменения физических свойств спекающегося пористого тела, зависящие от состояния контактов между порошинками (механические свойства, электропроводность и др.). Перенос вещества в пористом брикете путем поверхностной диффузии или через газовую фазу может привести к увеличению площади межчастичного контакта (между порошинками) и к сглаживанию поверхности и сфероидизации пор. Такой перенос, однако, не может вызвать уплотнение (уменьшение линейных размеров) пористого тела, что легко доказать с помощью следующих рассуждений [239].

Через пористое тело можно провести ломаную линию, проходящую внутри порошинок, сквозь все межчастичные контакты. Такая ломаная линия (жесткий каркас) определяет линейные размеры тела. Очевидно, что перенос вещества через газовую фазу и путем поверхностной диффузии не может сам по себе изменить форму жесткого каркаса, всеми своими точками лежащего в объеме порошинок, а значит, не может вызвать «усадку» пористого тела.

Между тем наличие сетки свободных поверхностей и различного рода границ между элементами структуры может определить кинетику процесса уплотнения пористого тела, в частности потому, что такая сетка повышает коэффициент диффузии.

Обсудим некоторые детали механизма и кинетики спекания пористых тел, связанные с наличием сетки границ и щелей.

Определяющая роль сетки границ и свободных поверхностей в уплотнении пористого тела была экспериментально подтверждена работами, опубликованными в последние годы [240—244]. Основная их идея состоит в том, что уменьшение объема изолированной поры, находящейся в непосредственной близости от границы между элементами структуры пористого тела, скорее приведет к уплотнению пористого тела как целого (см. рис. 72). При этом следует помнить (см. главу 5), что при диффузионном механизме процесса

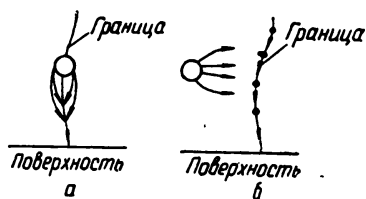


Рис. 72. Схема заличивания изолированных пор на границе (а) и вдали (б) от нее [293]

перемещение границы отдельной поры и внешней границы образца происходит не одновременно.

Наличие границ влияет на скорость уменьшения объема пористой прессовки вследствие того, что концентрация вакансий в непосредственной близости границ поддерживается практически равновесной. Благодаря большой подвижности вакансий

вдоль внутренних границ или микрощелей, сообщающихся с внешней поверхностью образца, эти границы являются практически неисчерпаемыми стоками вакансий и в этом смысле подобны внешней поверхности образца. Таким образом, граница, которая проходит вблизи поры или пересекает ее, как бы сокращает расстояние между порой и внешней поверхностью образца.

Влияние границ особенно эффективно, если, как это часто бывает в реальных пористых порошковых телах, к поре примыкает несколько границ.

Согласно излагаемым представлениям, многие так называемые «изолированные» поры¹ в реальных объектах даже в заключительной стадии спекания связаны между собой и с внешней поверхностью образца многочисленными микроскопическими капиллярами (сечением порядка межатомных расстояний) и границами между элементами структуры. Уменьшение объема такой «изолированной» поры вследствие диффузии по поверхностям границ и микрополостей подобно уменьшению объема мыльного пузыря на конце соломинки, из которого под влиянием лапласовского давления выходит газ, с тем, однако, существенным отличием, что реальный газ перемещается через все сечение соломинки, а «газ» вакансий — лишь по поверхности микрополостей. Кроме того, из мыльного пузыря газ выходит только через место контакта с соломинкой, а «газ» ва-

¹ Такие поры оказываются замкнутыми лишь в том смысле, что их наличие не обнаруживается опытами по определению газопроницаемости пористых тел.

кансий из поры — также и через ее поверхность (см. рис. 72, а).

Оценим [248] скорость диффузионного залечивания «изолированной» сферической поры радиуса r , к поверхности которой примыкают границы. Изменение объема такой поры вследствие диффузии вакансий от ее поверхности по зерну и по поверхности примыкающих к ней границ можно записать в виде

$$\frac{dv}{dt} = \vec{j}_0 + \vec{j}_{гр} = -D_v \frac{\Delta}{r} S_0 - D_{гр} \frac{\Delta}{L} S_{гр}, \quad (170)$$

где S_0 и $S_{гр}$ — соответственно поверхность поры и суммарное сечение всех приграничных слоев, диффузия вдоль которых облегчена;

D_v и $D_{гр}$ — соответственно коэффициенты диффузии вакансий в решетке и вдоль границ;

L — протяженность границы от поверхности поры до ближайшего стока вакансий (внешняя граница образца, внутренний сток).

В (170) учтено, что градиенты концентраций вакансий, определяющие потоки от поверхности поры вдоль границы и в зерне, различны. В частном случае, когда пора пересекается одной граничной плоскостью $S \approx 2\pi r \cdot 2\delta'$, уравнение (170) перепишется в виде

$$\frac{dv}{dt} = -3\Delta \cdot D_0 \left(1 + \frac{D_{гр}}{D_0} \frac{\delta'}{L} \right). \quad (171)$$

Согласно (171), отношение эффективного коэффициента диффузии, обуславливающего спекание поры, к равновесному для рассматриваемой задачи равно

$$\chi = 1 + \frac{D_{гр}}{D_0} \frac{\delta'}{L}. \quad (172)$$

При $D_{гр}/D_0 \approx 10^5$, $\delta' \approx 10^{-6}$ см, $L \approx 10^{-2}$ см получим $\chi \approx 10$, т. е. уменьшение объема поры в основном определится диффузией вдоль границы¹. Величина χ может оказаться приблизительно равной единице в случае границ большой протяженности. Ее значение может быть в реальном случае увеличено в связи с тем, что к ней примыкает не одна, а несколько границ.

¹ Задача о роли границ в спекании цилиндрической поры рассматривалась Кучинским [425], который пришел к заключению, что границы практически не влияют на скорость уменьшения объема поры. Дело в том, что Кучинский предполагает наличие лишь одной границы в плоскости оси цилиндра и что ширина граничной зоны облегченной диффузии имеет порядок величины межатомного расстояния. Искусственность первого предположения очевидна. Второе предположение также нереально; многие экспериментальные исследования, опубликованные в последние годы, свидетельствуют, что «граничная» и «приповерхностная» диффузии осуществляются в слое толщиной $\approx 10^{-6}$ см.

Роль сетки границ между элементами структуры в процессе спекания экспериментально исследована в нескольких работах, подтверждающих представления, изложенные выше.

Очевидное свидетельство того, что диффузия вакансий вдоль межзеренных границ в значительной мере определяет кинетику спекания, дает работа [287], которая проводилась с целью проследить за развитием межзеренных канавок на поверхности пористых поликристаллических тел. В этом случае канавки должны развиваться значительно быстрее, чем на поверхности беспористых образцов, так как развитие этих канавок будет определяться не только перераспределением вещества в примыкающей к ним области, но и потоком вакансий, осуществляющимся вдоль их границ. В обсуждаемых опытах были получены следующие качественные результаты: а) при прочих равных условиях канавки, возникшие на поверхности электролитической меди и меди, подвергавшейся циклической термообработке, существенно более глубоки, чем на поверхности беспористой поликристаллической меди; б) распределение канавок по объемам пористых образцов характеризуется кривыми с большей полушириной, чем беспористых. Это, естественно, объясняется различной плотностью пор, расположенных вблизи границы, на которой развивается канавка.

Клапсон и Робинс [246] наблюдали за поведением пор, расположенных на поверхности раздела между двумя спеченными плоскими пластинками меди. Ими было показано, что в процессе длительного спекания при температурах, близких к плавлению ($T = 1025^\circ\text{C}$; $t = 25$ час.), поры сфероидизируются и некоторые из них укрупняются за счет близлежащих мелких. Их суммарный объем при этом практически не меняется. Если образец с порами, сфероидизированными высоким отжигом, подвергнуть значительной пластической деформации ($\sim 25\%$), вследствие которой возникает развитая сетка межзеренных границ, то последующий отжиг в течение 10 мин. при 400°C приводит практически к полному исчезновению пористости. Авторы работы [246] показали, что при меньших степенях деформации, когда мелкозернистая структура еще не возникает, а появляется значительное количество границ между двойниками, ускоренное спекание пор не наблюдается. Этот факт, видимо, свидетельствует о том, что границы между двойниками не являются путями ускоренного перемещения вакансий (см. там же).

С возможным влиянием развитой сетки межзеренных границ на коэффициент диффузии, определяющий кинетику спекания, связаны также и результаты опытов Тюммлера [243], который изучал кинетику припекания к медной пластинке медных проволок, подвергавшихся перед тем различной степени деформации. Им было показано, что с увеличением деформации возрастает эффективный коэффициент диффузии, определенный по

временной зависимости длины хорды, вдоль которой происходит припекание. Так, деформация на 30% привела, по данным опытов при 740°, к увеличению коэффициента диффузии на два порядка. При более высоких температурах припекания влияние деформации сказывается в том же направлении, но в меньшей степени. Деформирование проволок, предшествовавшее процессу припекания, привело к измельчению зерна и соответственно развитию сетки границ. Экспериментальная проверка этого предположения, предпринятая в работе [243], свидетельствует, что увеличение зерна с 55 до 130 мк привело в опытах при 800° к уменьшению коэффициента диффузии в 10 раз.

Роль развитой сетки границ в процессе спекания убедительно показана в экспериментальном исследовании Александра и Баллуффи [241]. Эти авторы изучали механизм спекания меди на проволочных моделях, полученных плотной намоткой медной проволоки диаметром 128 мк на медную катушку диаметром 1,9 см.

С нашей точки зрения, самый важный результат работы Александра и Баллуффи заключается в следующем. Ими, в согласии с работой [205], было показано, что на ранней стадии спекания отдельные поры, образующиеся в месте соприкосновения трех проволок, сфероидизируются и уменьшаются в объеме. Принципиально новое здесь состоит в том, что цилиндрическая пора практически перестает спекаться, если вследствие процесса рекристаллизации она не пересекается какими-либо границами. Так, например, в связи с тем, что с повышением температуры возрастает и скорость собирательной рекристаллизации, в медных образцах стабилизация пор происходит через 50 час. отжига при 1075° С при площади сечения поры $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2$, а при 1050° С — через 150 час. при площади поры $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2$.

Роль границ в ускорении процесса спекания убедительно иллюстрируется двумя фотографиями (различные участки образца — а и б см. рис. 72 и 73). Вдали от границы поры имеют цилиндрическую форму¹ и примерно равные размеры, а в непосредственной близости от границ поле шлифа свободно от пор. Этот результат работы [241], согласно Бернарду [293], может означать следующее. В процессе рекристаллизации межзеренная граница, двигаясь, изменила свое положение так, как это показано на рис. 73. В процессе движения граница приближалась к отдельным порам, благодаря чему они оказывались вблизи стока вакансий и интенсивно спекались. В этом смысле движущаяся граница как бы «сметает» поры, встречающиеся на ее пути.

Значительная роль развитой сети границ и щелей следует

¹ Изучавшиеся в [241] образцы были получены намоткой тонкой проволоки на цилиндр значительно большего диаметра.

также из опытов по активированному спеканию, проводившихся на моделях и порошковых брикетах.

В многочисленных экспериментальных исследованиях процесс спекания изучали на моделях, построенных из проволочек (или шариков), практически свободных от искажений. В этом случае сетка границ оказывается весьма редкой, так как очерчивает крупные зерна, возникающие в процессе собирательной рекристаллизации. Роль сетки границ или щелей должна быть более эффективной в опытах, выполненных с помощью таких же наглядных моделей, но отличающихся от них дефектностью структуры.

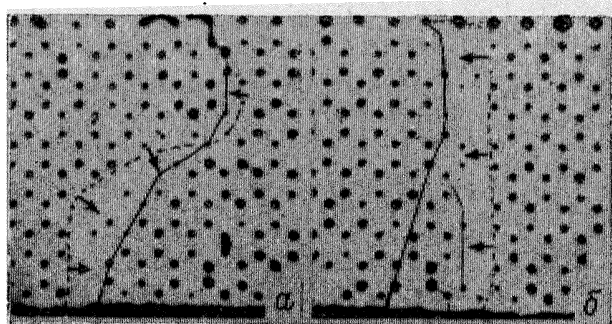


Рис. 73. Влияние движущейся границы на зализывание пор, $\times 70$ [241]:

а, б — различные участки образца

В работах [240, 242, 244] изложены результаты опытов, в которых пористое тело моделировалось совокупностью проволочек гальванического происхождения. Такие опыты являются этапом на пути от изучения проволочных моделей с неискаженной структурой к изучению реальных порошковых объектов.

Как свидетельствуют структуры, приведенные на рис. 74, площадь контакта между проволочками гальванического происхождения ($g-g$) (рис. 74, б) существенно превосходит площадь контакта между обычной (условно равновесной) и «гальванической» проволоками ($p-g$) (рис. 74, в) и между «равновесными» проволоками ($p-p$) (рис. 74, а).

Сопоставляя измерения хорд в местах контактов типа $g-g$ и $p-p$, можно получить [240] сведения о температурной зависимости отношения коэффициентов диффузии, определяющих спекание обычной и электролитической меди ($\chi = D_g/D_o$). Эти данные, а также данные о величине $\lambda = \theta_a/\theta_o$, где θ — соответствующая энергия активации, приводятся ниже:

	Температура, °C		
	750	870	1020
χ	100	15	4
λ	1,3	1,14	1,07

Характер изменения во времени величин χ и λ согласуется с тем, что при высоком температурном отжиге происходит залечивание микрощелей и уменьшение протяженности сетки границ.

Взаимное припекание проволок должно происходить тем активнее, чем более развита сетка границ и щелей. В работе [244] были использованы две существенно различные возможности развития сетки границ и свободных поверхностей в слое гальванопокрытия на проволоке. Первая возможность — изменение плотности тока электролиза. С ее увеличением возрастает

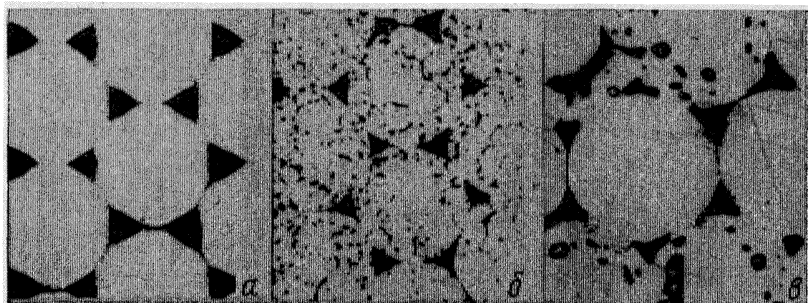


Рис. 74. Микроструктура образцов из проволоки, $\times 200$ [242]:

а — обычная медная; *б* — «гальваническая»; *в* — «чередование слоев обычной и «гальванической» проволоки

«рыхлость» покрытия (осадка) и искаженность собственно решетки покрытия. Появление более развитой сетки границ и свободных поверхностей в данном случае связано с коагуляцией избыточных вакансий, появляющихся вследствие залечивания микроискажений и коалесценцией микрополостей, возникающих при осаждении. Были измерены хорды припекания между проволоками, полученными гальванопокрытием при плотности тока 5 и 10 a/dm^2 . В первом случае хорда припекания оказалась значительно меньше.

Вторая возможность развития сетки свободных поверхностей — нанесение медного покрытия не на медную, а на никелевую проволоку. В условиях высокотемпературного отжига свободные поверхности в слое медного покрытия будут возникать и вследствие залечивания искажений (и коалесценции микротрещин), и вследствие того, что [53] в системе $Cu - Ni$ имеет место преимущественный диффузионный поток из меди в никель (медь обогащается избыточными вакансиями, объединение которых и приводит к развитию диффузионной пористости). Наноса медное покрытие на никелевую проволоку, мы «подключаем» еще один «источник» избыточных вакансий — процесс взаимной диффузии, суммируя его мощность с мощностью источника избыточных вакансий — залечивания искажений, —

который действует при отжиге электролитической меди. (Если нанести на медную проволочку никелевое покрытие, можно этот «источник» сделать «отрицательным».)

Сравнительные опыты, выполненные с образцами проволок, имеющих медную и никелевую сердцевину (рис. 75), свидетельствуют, что развитие сетки границ вследствие неравенства пар-

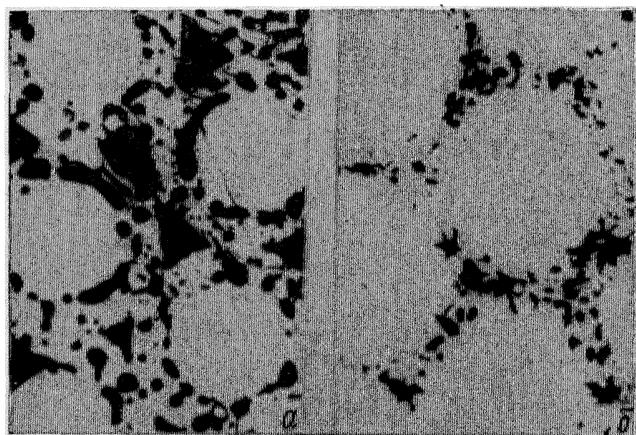


Рис. 75. Спекание проволок, покрытых гальванической медью, $\times 250$ [244]:

a — медная; *b* — никелевая сердцевина

циальных коэффициентов диффузии также способствует активации припекания. Данные этих опытов сведены в табл. 5 [244], где

Таблица 5

Взаимное припекание гальванически смедненных проволок из Cu и Ni

Режим	Y, мк		$\frac{D_{Ni}}{D_{Cu}} \approx \left(\frac{Y_{Ni}}{Y_{Cu}} \right)^4$
	Ni	Cu	
750°, 10 час.	37	—	—
20 час.	42	13	110
950°, 10 час.	58	31	13
20 час.	68	34	16

даны значения длин хорд (Y), вдоль которых произошло припекание.

Аналогичные опыты проводил Тюммлер [243], изучавший припекание кобальтовых проволок к пластинкам кобальта, на которые электролитически осаждался никель.

Параллельно с такими образцами исследовались образцы, в

которых материалы пластинок, покрытия и проволоки были одинаковыми, т. е. исключались эффекты, связанные с взаимной диффузией (см. рис. 76). Здесь также взаимная диффузия осуществлялась при неравных коэффициентах гетеродиффузии компонентов и обуславливала главную долю увеличения коэффициента диффузии.

В непосредственной связи с описанными опытами на моделях находятся экспериментальные исследования активированного спекания порошковых тел (активирование процесса спекания достигалось нанесением на поверхность порошинок тонкой пленки другого металла). Так, в частности, в опытах Вацека на поверхность порошинок вольфрама наносили тонкие слои никеля, кобальта или железа. Результаты работы Вацека свидетельствуют, что описанным способом можно достигнуть значительного активирования усадки, которое, естественно, объясняется ролью взаимной диффузии в разрыхлении структуры, приводящем к повышению коэффициента диффузии.

Андриевский и Федорченко [252] также убедились, что тонкие слои никеля или кобальта, нанесенные на поверхность железных порошков, способствуют активированию спекания.

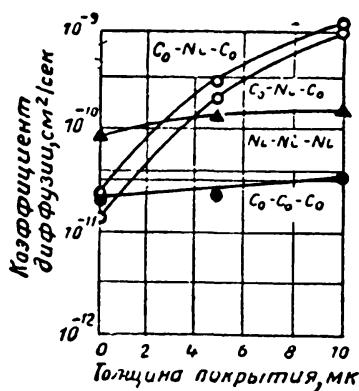


Рис. 76. Коэффициент диффузии, определяемый по припеканию кобальтовой проволоки к пластине, в зависимости от толщины гальванопокрытия (никель) на пластинке [243]

28. ЯВЛЕНИЕ «РОСТА» ПРИ СПЕКАНИИ ПОРИСТЫХ БРИКЕТОВ ИЗ СМЕСИ ПОРОШКОВ ВЗАИМНО ДИФФУНДИРУЮЩИХ МЕТАЛЛОВ

Зарождение, развитие и коалесценция пор могут оказать существенное влияние на кинетику объемной усадки брикетов, спрессованных из однородных порошков или смесей порошков различных металлов.

Явления, происходящие в однокомпонентных пористых телах, обсуждались ранее в параграфах, посвященных развитию и коалесценции пор. Здесь в основном будут обсуждаться явления, которые имеют место в пористых образцах, полученных прессованием смесей порошков металлов, взаимно диффундирующих и неограниченно взаимно растворимых.

При спекании двухкомпонентных смесей порошков одновременно с собственно объемной усадкой («удаление пустоты» из брикета), рекристаллизацией и залечиванием микроискажений

решетки протекает также процесс взаимной диффузии, ведущий к гомогенизации порошковых смесей и возникновению диффузионной пористости в связи с неравенством парциальных коэффициентов диффузии. Этот процесс должен влиять на дилатометрический эффект при спекании, и наблюдаемая объемная усадка определится конкуренцией двух эффектов: уплотнения образца вследствие собственно спекания, которое осуществляется в меру ухода вакансий к внешней поверхности образца, и «роста» (разбухания) образца в связи с возникновением в нем диффузионной пористости.

Рассмотрим явление «роста», которое изучалось в опытах с моделями [53] и с порошковыми телами [288], [183].

Особенности начальной стадии процесса «роста» описаны в работе [53], в которой объектом исследования служили образцы в форме пучка проволок из разнородных металлов, вмонтированного в металлическую трубку. Изучались следующие комбинации: а) центральная медная проволока в окружении шести периферийных никелевых, б) никелевая проволока в окружении шести медных. От таких моделей реальные пористые тела существенно отличаются тем, что кристаллическая решетка порошков обычно сильно искажена (и соответственно выше коэффициенты само- и гетеродиффузии) и линейный размер порошков, как правило, значительно меньше диаметра проволок в модели. Принципиально не изменяя существа явления, эти обстоятельства обуславливают более медленное протекание процессов «роста». Благодаря этому в опытах на моделях можно полнее проследить детали кинетики явления.

Результаты наблюдений [53] сводятся к следующему (см. рис. 77): а) гомогенизация осуществляется в основном путем диффузии меди в никель, т. е. диффузия по преимуществу направлена в одном направлении, следовательно носит униполярный характер; б) в меди возникает диффузионная пористость, а никелевые проволочки разбухают; в) расстояние между центрами периферийных проволочек увеличивается ($L_{t=0} = 2,6 \times 10^{-2}$ см, $L_{t=34 \text{ час.}} = 3,0 \cdot 10^{-2}$ см). Описанные явления имеют место при отжиге и в водороде, и в вакууме (отжиг проводился при 1040°C).

Измеряя сечения никелевых и медных проволочек, можно оценить различие коэффициентов диффузии Cu в Ni и Ni в Cu.

Это различие, определенное из соотношения $\Delta D \approx \frac{\Delta S}{t}$ (ΔS — дополнительная площадь сечения никелевых проволочек), составляет при 1020° примерно $1 - 2 \cdot 10^{-9}$ см²/сек, т. е. имеет правый порядок величины.

Важный результат этих опытов заключается в том, что процесс диффузионной гомогенизации, которому сопутствуют эффекты Киркендалла и эффект Френкеля I рода, сопровождается увеличением расстояния между центрами контактирующих по-

рошинок разнородных металлов. Последнее подтверждается результатами опытов на аналогичных моделях, состоящих из семи одинаковых медных проволочек, на которых изучалась кинетика усадки однофазной системы (рис. 77а). В этом случае центры периферийных проволочек со временем сближаются, площадь контакта между проволочками растет, а площадь зазора (поры!) убывает.

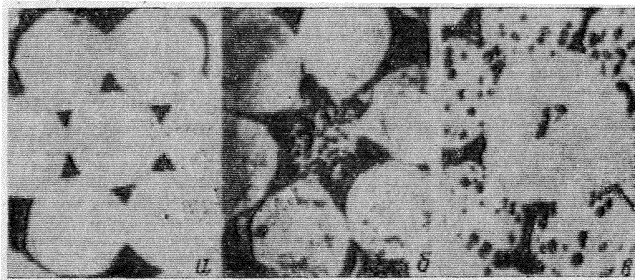


Рис. 77. Спекание медноникелевых проволок при 1040° в течение 24 час., $\times 150$ [53]

Из меди изготовлены проволоки:

а — все, б — центральная, в — периферийные

Описанные модельные опыты однозначно свидетельствуют, что преимущественная униполярность процесса гетеродиффузии и, как следствие, возникновение макроскопической диффузионной пористости в существенных чертах определяют особенности начального этапа спекания, когда «рост» может превзойти «усадку».

Рассмотрим подробнее дилатометрические эффекты в брикетах из смесей дисперсных порошков, обусловленные взаимной диффузией. Введем понятие «усадка на контакт», под которой следует понимать величину, на которую при спекании сближаются центры контактирующих частиц. Эта величина, естественно, не зависит от размера частиц и определяется на одноименных контактах (λ_{AA} и λ_{BB}) в основном процессами самодиффузии, а на разноименных ($\lambda_{AB} = \lambda_{BA}$) — процессами взаимной диффузии.

При таком рассмотрении измеряемая линейная усадка брикета (ΔL) является алгебраической суммой усадок на отдельных контактах между порошинками, пересекаемыми прямой, проведенной в направлении, в котором производится дилатометрическое измерение:

$$\Delta L = \sum_{i=1}^{n-1} \lambda_{i, i+1}, \quad (176)$$

где n — число порошинок, пересекаемых прямой, которая проходит через весь образец в направлении измерения величины ΔL .

Такое определение величины усадки, разумеется, справедливо лишь на начальной стадии процесса, когда контакты еще не потеряли своей индивидуальности и объем замкнутых пор мал по сравнению с общим объемом пор.

Для случая двухкомпонентных смесей соотношение (176) может быть переписано в виде

$$\Delta L = L_{AA} \varepsilon^2 + L_{BB} (1 - \varepsilon)^2 + 2L_{AB} \varepsilon (1 - \varepsilon). \quad (177)$$

В (177) величины ε^2 , $(1 - \varepsilon)^2$ и $2\varepsilon(1 - \varepsilon)$ соответственно — вероятности соседств типа $A-A$, $B-B$ и $A-B$, если ε — «зерновая» концентрация компонента A , равная отношению числу порошинок данного сорта в 1 г смеси. Введем величину (L_0), которую назовем «усадка смешения»:

$$L_0 = L_{AB} - \frac{L_{AA} - L_{BB}}{2}. \quad (178)$$

Теперь представим линейную усадку в функции от концентрации в виде суммы линейного и квадратичного слагаемых:

$$\Delta L = L_{AA} \varepsilon + L_{BB} (1 - \varepsilon) + 2L_0 \varepsilon (1 - \varepsilon). \quad (179)$$

В этих формулах $L_{AA} = n\lambda_{AA}$; $L_{BB} = n\lambda_{AB}$ — линейные усадки однофазных брикетов, имеющих ту же пористость, что и брикет из смеси; $L_{AB} = n\lambda_{AB}$ — линейная усадка брикета из 50%-ной смеси, у которой все парные контакты — типа $A-B$ («упорядоченная смесь»).

Как это следует из приведенных соотношений, отклонение линейной усадки от закона аддитивности может иметь место вследствие процессов взаимной диффузии ($L_{AB} \neq 0$, «диффузионное» слагаемое) и вследствие только чисто геометрических причин, когда из числа контактов, процессы на которых обуславливают линейную усадку, уходят контакты типа $A-B$ ($L_{AB} = 0$, «конфигурационное» слагаемое).

В работах [290, 183] изучались дилатометрические эффекты при спекании смесей порошков меди и никеля и выявлена зависимость «роста» от температуры, времени изотермического спекания и исходной пористости брикетов.

«Рост» брикетов со временем изотермического спекания изучали в опытах [290], авторы наблюдали за усадкой трех брикетов: из порошка меди, никеля и смеси 50% Cu — 50% Ni. Этого достаточно для нахождения «роста» на одном разноименном контакте.

Наличие пор в брикете может в значительной мере определить экспериментально наблюдаемый «рост». Влияние исходной пористости брикета из смеси порошков Cu — Ni на кинетику усадки изучалось в работе [288]; исходная пористость выбирывалась в интервале 15—40%. Полученная в этих опытах зависимость величины «роста» на контакте типа $A-B$ от исходной

пористости брикета изображена на рис. 78; с увеличением исходной пористости дилатометрически обнаруживаемый «рост» убывает.

Экстраполируя кривую $\lambda_{AB} = \varphi(\epsilon)$ на нулевую пористость и найдя $\lambda_{AB|\epsilon=0}$, можно оценить разность коэффициентов диффузии меди в никель и никеля в медь ($\Delta D = D_{Cu-Ni} - D_{Ni-Cu}$): $\Delta D \approx \frac{x^2}{t}$. В нашем случае (величина λ_{AB} определена

с помощью формул, предполагающих «линейную» модель брикета): $x^2 \approx \lambda_{AB} \cdot 1 \text{ см}$, $t = 2$ часа (время спекания). Таким образом,

$$\Delta D \approx \frac{\lambda_{AB}}{t} = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 36 \cdot 10^2} \approx 3 \cdot 10^{-9} \frac{\text{см}^2}{\text{сек}}, \quad \text{что близко ве-}$$

личине ΔD , определенной по данным опытов на проводочных моделях, где $\Delta D = 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$.

Найденную величину $\lambda_{AB|\epsilon=0}$ можно сравнить с величиной «роста» на один контакт типа А—В, вытекающей из опытов Барнеса [172], который изучал изменение толщины многослойного образца в процессе диффузионного отжига.

В опытах Барнеса многослойный образец был составлен из чередующихся пластин меди и никеля и, таким образом, моделировал беспористый брикет, в котором все контакты типа А—В. Пересчет данных [172] дает $\lambda_{AB|\epsilon=0} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}$, что близко к величине, вычисленной по измерениям на пористых объектах¹.

При изучении температурной зависимости эффекта «роста» образцы нагревали ступенчато с интервалом 100° и одинаковой длительностью выдержки (Δt) на каждой ступени. Результаты этих опытов в виде графика зависимости $\Delta \lambda_{AB} = \varphi(t)$ изображены на рис. 79. Как и следовало ожидать, эти кривые имеют максимум, связанный с тем, что при данном режиме опыта максимальный перенос вещества в процессе диффузионной гомогенизации будет происходить при некоторой температуре. С этим также согласуется и то, что при более быстром нагреве максимум выражен более отчетливо. Закономерности явления «роста», качественно аналогичные описанным применительно к системе

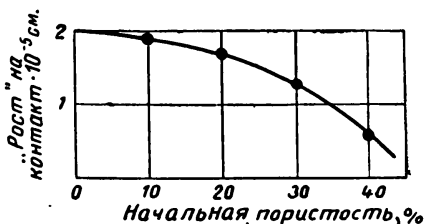


Рис. 78. Зависимость «роста» на одном разноименном контакте от исходной пористости брикета [288]

¹ В связи со сделанными оценками заметим, что «рост» на разноименном контакте в порошковой смеси может быть заторможен наличием сжимающегося кольца соседей, если число одноименных контактов в нем превосходит число разноименных. Экспериментально «рост», полностью свободный от тормозящего влияния соседей, мог бы наблюдаться в «упорядоченной» смеси, когда все парные контакты типа А—В.

Cu—Ni, наблюдались также и при спекании смесей порошков Cr—Mo, Fe—Ni, Cr—W, Ni—W [183].

Следуя работе [183], изложим полуколичественное описание взаимосвязи между величинами парциальных коэффициентов гетеродиффузии и величиной «роста».

Приводимый ниже расчет предполагает, что экспериментально наблюдаемый «рост» полностью обусловлен возникновением дополнительной пористости вследствие эффекта Френкеля.

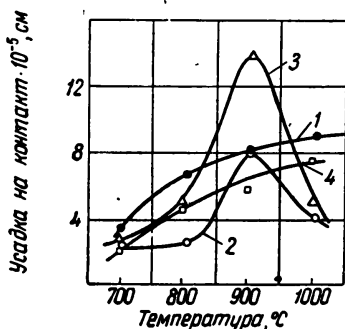


Рис. 79. Зависимость «усадки на контакт» от температуры при ступенчатом режиме спекания [290]

Номер кривой	Δt , мин.	
1	$\Delta \lambda_{AA}$	15
2	$\Delta \lambda_{AB}$	15
3	$\Delta \lambda_{AB}$	3
4	$\Delta \lambda_{AA}$	3

Разность потоков атомов ($\Delta \vec{j}$) двух сортов (\vec{j}_A и \vec{j}_B) через поверхность контакта разнородных порошков (S) определяется выражением

$$\Delta \vec{j} \approx S (\vec{j}_A - \vec{j}_B). \quad (180)$$

Тогда относительный объем пор ($\tilde{\epsilon}$), возникающих вследствие неравенства \vec{j}_A и \vec{j}_B (в дальнейшем $\vec{j}_A > \vec{j}_B$), запишется:

$$\tilde{\epsilon} = \frac{S}{v_0} \int_0^t (\vec{j}_A - \vec{j}_B) dt, \quad (181)$$

где v_0 — объем порошинки (все порошинки имеют одинаковый размер!);

t — время спекания.

Даже при неизменных значениях коэффициентов гетеродиффузии величина $\Delta \vec{j}$ со временем должна убывать в связи с уменьшением градиентов концентрации. Если x — длина пути диффузии, то $j \approx \frac{D}{x} \approx \frac{D}{(Dt)^{1/2}} \approx \left(\frac{D}{t}\right)^{1/2}$. Поэтому

$$\vec{j}_A - \vec{j}_B \approx \frac{\sqrt{D_A} - \sqrt{D_B}}{\sqrt{t}}; \quad (182)$$

$$\tilde{\varepsilon} \approx 2 \frac{S}{v_0} (\sqrt{D_A} - \sqrt{D_B}) t^{1/2}. \quad (183)$$

В реальных условиях $\tilde{\varepsilon}$ может оказаться существенно меньшим, чем определяемое соотношением (183), в связи с наличием пористости (внутреннего свободного объема). Очевидно, что сравнивать можно лишь величину $\tilde{\varepsilon}$, найденную экстраполяцией зависимости $\tilde{\varepsilon}$ от пористости на нулевое значение пористости.

Заметим также, что, согласно (183), $\tilde{\varepsilon}$ монотонно возрастает, что не соответствует экспериментально наблюдаемому максимуму суммарного «роста» в момент времени $t = t_m$, после чего «рост» сменяется усадкой. При выводе (183) процесс усадки не учитывается. Тем не менее, написанные выше соотношения в совокупности с экспериментальными данными могут явиться источником новых сведений о явлении «роста». В частности, в [183] рассматривается задача о связи между временем достижения максимального «роста» (t_m) и временем полного выравнивания концентраций в теле вследствие процесса гетеродиффузии (τ).

Пользуясь ранее введенными определениями, можно записать

$$v_0 = S \int_0^{\tau} (\vec{j}_A + \vec{j}_B) dt. \quad (184)$$

Это соотношение выражает условие выравнивания концентраций в зернах при 50%-ной смеси (t — время полного выравнивания концентрации).

Так как $\vec{j} \approx \left(\frac{D}{t}\right)^{1/2}$, то

$$v_0 \approx 2S (\sqrt{D_A} + \sqrt{D_B}) \tau^{1/2}. \quad (185)$$

Сопоставляя (183) и (185) для момента времени $t = t_m$, получим

$$\frac{\sqrt{D_A} - \sqrt{D_B}}{\sqrt{D_A} + \sqrt{D_B}} = \tilde{\varepsilon}_m \left(\frac{\tau}{t_m}\right)^{1/2} = \tilde{\varepsilon}_m \alpha. \quad (186)$$

Соотношение (186) в сопоставлении с экспериментальными данными свидетельствует, что решающий вклад в экспериментально наблюдаемую величину «роста» вносит эффект Френкеля. Действительно, для случая, когда один из парциальных коэффициентов весьма мал по сравнению с другим, из (186) следует, что $\tilde{\varepsilon}_m \cdot \alpha = 1$. Предположение, что $D_A \gg D_B$ может быть сделано

на основании металлографических и рентгеновских данных, применительно ко многим системам, в частности к системам Cr—Mo, Ni—W, Cu—Ni. У этих систем $\tilde{\epsilon}_m$, полученное экстраполяцией на нулевую пористость, равно $\sim 0,20—0,25$. Таким образом, $\alpha = \left(\frac{\tau}{t_m}\right)^{1/2} \approx 5—4$, т. е. время полного выравнивания концентраций должно превосходить время достижения максимального суммарного роста приблизительно в 20 раз. Полученный приближенный результат может быть сопоставлен с экспериментальными данными [290, 183]. В работе [290] по рентгенограммам спеченных образцов оценивали степень гомогенизации смеси, используя данные о размытии линий как следствие наличия в спекающейся смеси набора концентраций твердых растворов. Сопоставление рентгенографических и дилатометрических данных свидетельствует о состоятельности изложенных выше представлений о процессе «роста» и сделанной оценки отношения $\frac{\tau}{t_m}$.

29. РОЛЬ ДИФфуЗИИ В ГАЗЕ ПРИ СПЕКАНИИ ПОРИСТЫХ БРИКЕТОВ ИЗ СМЕСИ ПОРОШКОВ ВЗАИМНО ДИФФУНДИРУЮЩИХ МЕТАЛЛОВ

Возможное влияние переноса вещества через газовую фазу, в частности, на процессе формирования контакта между одинаковыми металлами в процессе их взаимного припекания ранее уже обсуждалось при рассмотрении вопроса о начальной стадии сглаживания «крутых» дефектов. В данном параграфе нас будет интересовать вопрос о роли переноса вещества через газовую фазу в процессе спекания пористых прессовок из смесей порошков различных металлов.

Представляет интерес рассмотрение той стадии процесса спекания разнородных металлов, когда диффузионная гомогенизация еще не завершилась и контакты между порошинками сохраняют индивидуальность. В дальнейшем будем говорить о «припекании», когда экспериментально наблюдаемая усадка в основном определяется процессами на отдельных контактах, а не поведением замкнутых пор. Описываемые ниже процессы являются специфической особенностью взаимной диффузии в неоднородных телах с макроскопическими дефектами.

В случае припекания взаимно растворимых металлов, равновесная упругость паров которых существенно различна, на кинетику процесса может значительно повлиять перенос вещества через газовую фазу.

Существенное отличие упругостей паров имеет место во многих комбинациях пар металлов. Поэтому можно считать, что участие газовой фазы (механизм испарения и конденсации) —

довольно распространенный случай в процессе припекания порошков различных металлов.

Механизм переноса вещества через газовую фазу может влиять на кинетику припекания двух разнородных порошков лишь до тех пор, пока на поверхности одной из них не образуется слой, обогащенный веществом другой порошинки, металл которой характеризуется большей упругостью пара. В случае взаимно нерастворимых металлов это наступит, когда порошинка B покроется одноатомным слоем вещества A ; дальнейший перенос вещества через газовую фазу прекратится, так как упругости паров над порошинками A и B станут одинаковыми. Такое «покрытие» возможно лишь при условии, когда $\sigma_B > \sigma_A + \sigma_{AB}$, где σ_A и σ_B — соответственно поверхностные натяжения веществ A и B на границе с газовой фазой, σ_{AB} — межфазное поверхностное натяжение на границе веществ A и B . При линейных размерах порошинок $\approx 10^{-3}$ см длительность этого процесса весьма мала и быстро убывает с температурой в связи с ростом упругости летучего компонента смеси.

В случае взаимно растворимых металлов «газовый» механизм может определять кинетику припекания и влиять на развитие контактной «шейки» между порошинками в течение более длительного времени. В рассматриваемом случае эффективность «газового» механизма будет определяться в начале процесса диффузионным потоком в газовой фазе, а начиная с некоторого времени τ^* — диффузионным потоком в твердой фазе (в порошинке B). Время τ^* можно оценить на основе следующих соображений. Поток атомов сорта A из газовой фазы (\vec{j}_r) будет до тех пор способствовать переносу вещества, пока диффузионный поток от поверхности во внутрь порошинки B (\vec{j}_D) будет превосходить поток из газовой фазы. Равенство этих потоков установится, когда градиент концентрации атомов сорта A у поверхности порошинки B достигнет определенного значения ∇c^* .

Так как

$$\vec{j}_r = n \Omega, \quad (187)$$

а

$$\vec{j}_D = D_{A \rightarrow B} \nabla c, \quad (188)$$

то из условия

$$\vec{j}_r = \vec{j}_D$$

следует

$$\nabla c^* = \frac{n \Omega}{D_{A \rightarrow B}} \quad (189)$$

Здесь n — число атомов сорта A , падающих в 1 сек. на единицу поверхности порошинки B . Так как

$$n = \frac{P_A}{(2kTm)^{1/2}}$$

(P_A — упругость пара вещества A , см. [291], то¹

$$\nabla c^* \approx \frac{\Omega}{(2kTm)^{1/2}} \frac{P_A}{D_{A \rightarrow B}}. \quad (190)$$

С другой стороны, величина ∇c на поверхности образца равна [292]

$$\nabla c = \frac{c_S}{2(\pi D t)^{1/2}}, \quad (191)$$

Таким образом,

$$\tau^* \approx \frac{kTmc_S^2}{2\pi\Omega^2} \frac{D_{A \rightarrow B}}{P_A^2}, \quad (192)$$

где c_S — концентрация атомов сорта A на поверхности порошинки B ².

Из (192) следует, что с температурой величина τ^* быстро убывает по закону

$$\tau^* \sim \frac{D_{A \rightarrow B}}{P_A^2} \sim e^{-\frac{\beta}{kT}},$$

где

$$\beta = 2Q_A - \theta_0$$

(Q_A — теплота испарения металла A ; θ_0 — энергия активации процесса диффузии A в B).

Оценки τ^* , сделанные по (192), приводят при температуре, близкой к температуре плавления легкоплавкого компонента, к следующим значениям: $\tau^*_{\text{Cd-Pb}} \approx 10^{-2}$ сек., $\tau^*_{\text{Cu-Au}} \approx 10^4$ сек., $\tau^*_{\text{Cu-Ni}} \approx 10^3$ сек.

Величина τ^* определена в условиях спекания в вакууме, когда длина свободного пробега атома в газовой фазе существенно больше линейного размера порошинок (L). При спекании в ат-

¹ Заметим, что в случае обычно твердофазной диффузии наличие в образце узкой трещины, нормальной к направлению градиента, может не сказаться на протекании процесса, если трещина расположена на таком расстоянии от поверхности, где $\nabla c < \nabla c^*$.

² При оценке τ^* не учтено, что величина n переменна. С увеличением числа атомов сорта A на поверхности B растет вероятность их «реиспарения», т. е. $n = n_0 \gamma$, где γ — коэффициент, изменяющийся со временем, или, что то же, с изменением поверхностной концентрации атомов сорта A . Учет этого обстоятельства не меняет, однако, порядок величины τ^* .

мосфере инертного газа длина свободного пробега может оказаться малой по сравнению с размерами порошинок. В этом случае оценка τ_r^* , выполненная с учетом коэффициента диффузии в газе (D_r), приводит к соотношению $\tau_r^* \cdot D_r^2 = \text{const}$. Таким образом, с изменением давления инертного газа, находящегося в порах, величина τ_r^* изменяется по закону $\tau_r^* \sim P^2$, так как $D_r \sim \frac{1}{P}$.

Роль газовой фазы во взаимной диффузии металлов, находящихся в неплотном контакте, и, в частности, в процессе прилегания разнородных металлов, можно проиллюстрировать результатами экспериментальных исследований. В работе [212] эта роль изучалась на образцах, моделирующих пористое тело (либо полированные плоскопараллельные пластинки меди и никеля одна на расстоянии от другой $\approx 0,3$ мм, либо медная трубка с внутренним диаметром ≈ 1 мм, вдоль оси которой располагалась никелевая проволока). Наблюдение за газовой диффузией меди в никель вели путем рентгенографирования никелевой пластинки (или проволоки) после очередного цикла диффузионного отжига. Концентрация меди на поверхности никеля определялась (c_s) по положению внешнего края избранной линии рентгенограммы; при этом учитывалась известная концентрационная зависимость периода решетки в системе Cu—Ni. Описываемые опыты явились также источником сведений о роли процесса «реиспарения» атомов, сконденсировавшихся на поверхности из газовой фазы. При отсутствии такого процесса концентрация атомов, сконденсированных на поверхности, изменялась бы во времени по закону $c_s \sim t^{1/2}$. В действительности выполняется иной закон: $c_s \sim (1 - c_s) t^{1/2}$ (см. рис. 80), который может быть получен в предположении, что эффективный поток пришедших из газовой фазы (т. е. не только конденсирующихся на поверхности образца, но и диффундирующих в нее) атомов в металл зависит от поверхностной концентрации. Эта зависимость выражается законом $\vec{j} = \vec{j}_0(1 - c_s)$, так как вероятность реиспарения¹ равна c_s .

¹ Опыты по диффузии летучего компонента из газовой фазы в твердую могут явиться источником сведений о коэффициенте взаимной диффузии в твердой фазе. Действительно, с учетом реиспарения атомов с поверхности образца временная зависимость величины c_s выражается соотношением

$$\frac{c_s}{1 - c_s} \approx \frac{2n}{L} \left(\frac{t}{\pi D} \right)^{1/2} \cdot (L - \text{число Ломмита}) \text{ и, таким образом, по наклону}$$

прямой в координатах $\frac{c_s}{1 - c_s} = \varphi(t^{1/2})$ можно определить D . Опре-

деленная таким образом величина коэффициента диффузии меди в никель, при 950° оказалась $D = 1,4 \cdot 10^{-9}$ см²/сек. Подробно об этом см. в одной из статей Баллуфи и Сигл [189].

Модельные опыты по припеканию разнородных металлов свидетельствуют о роли газовой фазы в этом процессе. На тщательно приготовленных металлографических шлифах образцов, со-

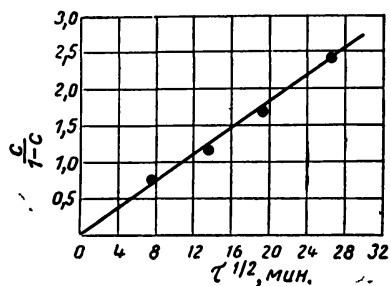


Рис. 80. Зависимость концентрации меди на поверхности образца никеля от времени пребывания этого образца в парах меди при 950°.

ставленных из проволочек меди и никеля, имеющих одинаковый диаметр [53], можно заметить, что никелевые проволочки вне зависимости от того, находятся ли они в центре образца или на периферии, окружены ободком, обогащенным медью.

Такой ободок может появиться и вследствие поверхностной диффузии меди по никелю. Роль этого механизма, видимо, мала по сравнению с газовым, так как упругость паров меди существенно превосходит упругость паров никеля.

Интересные наблюдения роли газовой фазы в процессе припекания разнородных металлов (проволочка — цилиндр) описаны в работе Кучинского и Александра [255]. Среди прочих изучались комбинации, в которых один из металлов обладал существенно большей упругостью пара, чем другой (рис. 81).

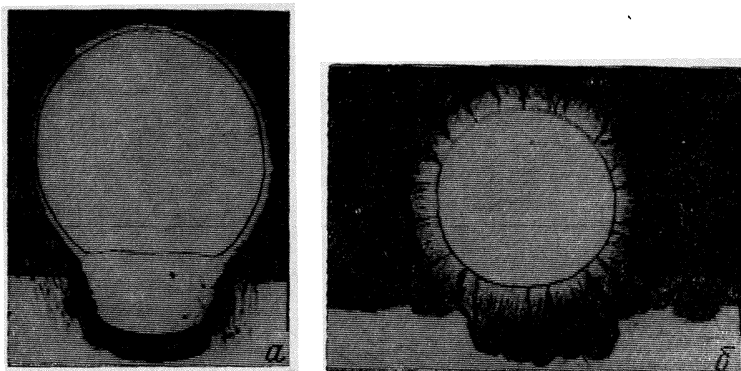


Рис. 81. Припекание проволочек к подложке из материала с большой упругостью паров [255]

а — медь на цинке. $\times 190$; б — никель на латуни. $\times 200$

В связи с изложенным необходимо обратить внимание на следующее. Если в состав брикетов входят порошинки металлов с существенно различными упругостями паров, то «газовый» механизм обуславливает значительное развитие фронта диффузии летучего компонента смеси (А) в нелетучий (В). Хотя, вообще говоря, коэффициент гетеродиффузии $D_{A \rightarrow B}$ может быть мень-

шим, чем $D_{B \rightarrow A}$, диффузионный поток A в B может оказаться более мощным, чем поток B в A . Качественно к такому же результату может привести и поверхностная диффузия атомов одного компонента смеси по поверхности порошинок другого. Отмеченное обстоятельство специфично для процесса диффузионной гомогенизации пористых тел.

Явление диффузии в газе атомов летучего компонента в последние годы находит технологическое применение в производстве металлокерамических изделий. Так, в [256] предложена технология получения латунных порошков и компактных фасонных изделий, основной этап которой заключается в отжиге медных порошинок или весьма пористых медных брикетов в закрытом объеме совместно с латунной стружкой. Насыщение порошинок меди цинком происходит вследствие испарения цинка из латунной стружки с последующей диффузией цинка через газовую фазу.

ГЛАВА IX

РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И РАСПАД ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ

Наличие в поликристаллических телах макроскопических дефектов типа межзеренных канавок термического травления и пор может существенно определять кинетику процессов рекристаллизации и распада пересыщенных растворов. Ниже это влияние рассмотрено на примерах собирательной рекристаллизации металлов и выделения свободного графита отжига в железоуглеродистых сплавах. Рассмотрено также явление диффузионной сегрегации одного из компонентов раствора на поверхности поры.

30. ТОРМОЖЕНИЕ ПРОЦЕССА РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАНАВКАМИ ТЕРМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

Торможение канавками термического травления процесса собирательной рекристаллизации зерен, граничащих с газовой фазой, экспериментально наблюдалось в ряде работ. Физическая причина этого влияния выяснена Муллинсом [322], теоретически исследовавшим вопрос о подвижности границ, на которых образовались канавки термического травления.

Рассмотрим условия, в которых находится межзеренная граница, заканчивающаяся развившейся канавкой термического травления.

Ось L на рис. 82 перпендикулярна поверхности образца, а прямые a и b — берегам канавки. Последняя закрепляет межзеренную границу, лежащую внутри сектора ab , так как ее смещение должно сопровождаться удлинением и, таким образом, энергетически нецелесообразно. Легко может покинуть канавку граница, лежащая вне сектора ab , так как ее смещение сопровождается сокращением длины с уменьшением межзеренной поверхностной энергии. Поэтому те межзеренные границы, которые образуют с нормалью к поверхности образца, угол, не превышающий α_0 , будут «задерживаться» канавкой термического травления.

Эти соображения можно использовать для, объяснения двух особенностей процесса рекристаллизации зерен, граничащих с вакуумом. Первая заключается в том, что в тонких пластинках зерна перестают расти, когда их линейный размер становится примерно равным толщине пластинки. Такой «эффект толщины» наблюдался в работах [297, 334] (см. рис. 83). Необходимо за-

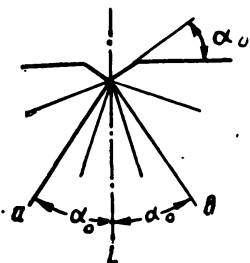


Рис. 82. Схема закрепления границы канавкой термического травления [322]

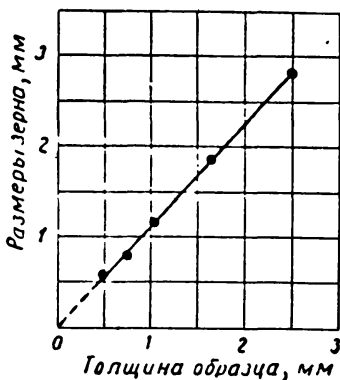


Рис. 83. Зависимость максимального размера зерен от толщины образца

метить, что эти наблюдения относятся к случаю недеформированной пластинки, т. е. когда идет процесс собственно собирательной рекристаллизации. Для объяснения «эффекта толщины» рассмотрим [322] зерно, проросшее сквозь пластинку, граница которого на ее поверхности имеет форму окружности радиуса r (рис. 84). На поверхности пластинки граница закреплена образовавшейся канавкой, а внутри пластинки она свободна и поэтому может принять форму, отвечающую минимуму поверхности. Такую форму принимает мыльная пленка, закрепленная на двух параллельных кольцах¹. Угол, под которым эта поверхность встречает плоскость пластинки, $\alpha \approx a/2r$. Границы малых зерен ($\alpha > \alpha_0$) не закрепляются канавкой и поэтому будут смещаться, что приводит к исчезновению этих зерен. Зерна, для которых $\alpha < \alpha_0$, в связи с прикреплением границ к канавкам будут стабилизироваться

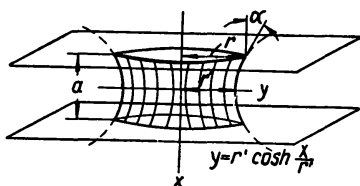


Рис. 84. К расчету размера зерна в тонких пластинках [322]

¹ Равновесность такой поверхности обусловлена тем, что в каждой ее точке главные радиусы кривизны $R_1 = -R_2$, т. е. кривизна $K = 0$. Так как $P = K\sigma$, то $P = 0$. Уравнение такой поверхности имеет вид $Y = r' \cosh x/r'$ (см. рис. 84).

при некотором размере, зависящем от толщины пластинки в связи с зависимостью α от r : $\frac{\alpha}{2r_{\max}} \approx \alpha_0$. Так как $\alpha_0 \approx \frac{\sigma_{ik}}{k\sigma_0}$, то $r_{\max} \approx \frac{\bar{k}\alpha\sigma_0}{2\sigma_{ik}} = \bar{\gamma}\alpha$. Численные оценки показывают, что $\bar{\gamma} \approx 1$, т. е. стабилизировавшийся размер зерна приблизительно равен толщине пластинки.

Вторая особенность процесса рекристаллизации зерен, граничащих с вакуумом, также обусловлена наличием канавок термического травления и заключается в скачкообразном смещении границ. Эта особенность неоднократно наблюдалась и на чистых металлах [323, 322], и на сложных сплавах [335]. Характерная поверхностная структура, свидетельствующая о скачкообразном смещении границы, изображена на рис. 85. Последовательность образования границ оказывается видимой в связи с тем, что канавки термического травления, «оставляемые» границей, не успевают «залечиваться» (сглаживаться) за время, в течение которого становятся видимыми канавки в местах последующих временных остановок границы.

Причина скачкообразного смещения границы может заключаться в следующем [322], см. рис. 82 и 85, а.

Пусть в начальный момент угол α между границей и нормалью к поверхности меньше α_0 , и граница 1 закреплена канавкой. Так как поверхность границы стремится к сокращению, ее деформирование будет сопровождаться увеличением угла α . При $\alpha = \alpha_0$ граница оторвется от своей канавки и начнет перемещаться¹. Это перемещение будет сопровождаться распрямлением границы и соответственно уменьшением α . Когда станет $\alpha \leq \alpha_0$ граница опять остановится, давая начало новой канавке. Заметим, что задержка канавкой движения границы не зависит от глубины канавки.

В пользу изложенных соображений о влиянии канавок на скачкообразность движения границы свидетельствует то, что образующиеся канавки несимметричны, причем крутой склон находится в направлении движения границы.

В связи с описанным скачкообразным смещением границ зерен, пересекающих поверхность образца, укажем, что временной стабилизации размеров зерна способствует также наличие на его поверхности шероховатости [323], которая обуславливается уменьшением поверхностной энергии (см. § 4). Смещение

¹ Скорости скачкообразного перемещения границ оказываются весьма значительными. Они на несколько порядков превосходят те, которые следовало бы ожидать, предполагая, что явление определяется механизмом самодиффузии.

Коэффициент самодиффузии, оцененный приближенно с помощью соотношения $D \sim (\Delta L)^2/t$, где ΔL — величина смещения границы, или линейный размер исчезнувшего зерна, оказывается на 2—4 порядка большим, чем найденный прямыми опытами использованием радиоактивных изотопов См. [323].

границы влечет за собой переориентацию части кристалла, что сопровождается размытием уже сформировавшихся ступеней шероховатости и последующим развитием новых ступеней, ориентированных в соответствии с новой ориентацией зерна. Опыты, описанные в [323], свидетельствуют, что при искусственной задержке развития ступеней шероховатости на поверхности поликристаллического тела собирательная рекристаллизация в приповерхностном слое протекает более быстро. Торможение собирательной рекристаллизации вследствие наличия канавок и ступеней шероховатости приводит к тому, что

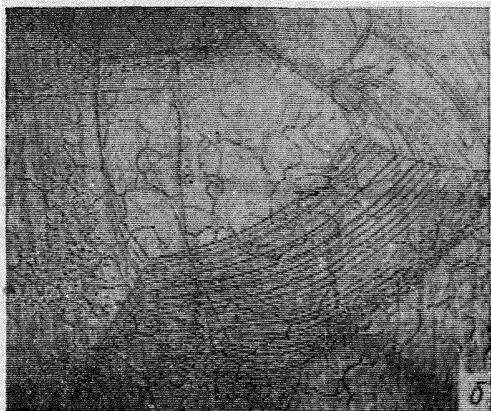
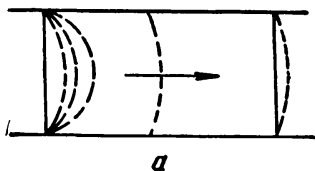


Рис. 85. Скачкообразное перемещение границ зерен:

а — схема; случай границы, выходящей на поверхность образца; *б* — структура меди, отожженной в течение 81 час. при 940°. $\times 70$ [322]

средний размер зерна в приповерхностном слое поликристаллического образца оказывается меньшим, чем в толще образца. Приповерхностный слой может простирается на глубину, равную линейным размерам нескольких зерен [323].

31. ФОРМА ПОР, РАСПОЛОЖЕННЫХ НА МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦАХ

Известно, что макроскопические поры в поликристаллическом теле преимущественно располагаются на межзеренных границах. Это связано с тем, что при таком расположении «исчезает» участок межзеренной границы, соответствующий сечению поры, и свободная энергия тела уменьшается на величину $\approx \sigma_{ik} r^2$. Легко оценить относительное уменьшение избыточной поверхностной энергии, когда все поры из объема зерна перейдут на межзеренные границы. Очевидно, что для пор сферической формы

$$\chi = \frac{\Delta E_1}{\Delta E_2} \approx \frac{\pi r^2 N \sigma_{ik}}{4 \pi r^2 N \sigma} = \frac{1}{4} \frac{\sigma_{ik}}{\sigma_0} \quad (193)$$

где ΔE_1 — поверхностная энергия «исчезнувших» (замещенных порами) участков границ;

ΔE_2 — избыточная поверхностная энергия пор.

Так как $\frac{\sigma_{ik}}{\sigma_0} \approx 2 \div 3 \cdot 10^{-1}$, то $\chi \approx 0,05—0,08$. В первом приближении это уменьшение свободной энергии системы и обуславливает преимущественное расположение пор на границах. Поэтому при обсуждении вопроса о смещении границ при рекристаллизации поликристаллических пористых тел необходимо учитывать возможное влияние пор на подвижность границ (см. § 32).

Как следует из дальнейшего, влияние поры на подвижность границы определяется не размерами, а формой поры.

Экспериментально установлено, что внутризеренная пора в условиях равновесия является «отрицательным кристаллом», огранка которого, как и обычных кристаллов, однозначно в соответствии с правилом Кюри — Вульфа определяется анизотропией коэффициента поверхностного натяжения, т. е. «отрицательный кристалл» повторяет огранку материнского, в котором он расположен.

Если отвлечься от наличия межзеренной поверхностной энергии, можно принять, что межзеренная пора состоит из двух «полупор», огранка каждой из которых определяется ориентацией зерна относительно границы. Заметим, что в отличие от внутризеренных поверхность межзеренной поры, формально говоря, могла бы при соответствующей взаимной ориентации зерен иметь форму невыпуклого многогранника. Этого, однако, практически не бывает, так как межзеренная пора образуется не вследствие механического соединения двух «полупор», а по мере диффузионного притока к ней вакансий. Образующаяся при этом форма поры совместима с требованием минимума суммарной поверхностной энергии. Таким образом, как правило, профиль поры даже в рассматриваемом идеализированном случае имеет на границе излом, характер которого определяется взаимной ориентацией соседних зерен (см. рис. 86).

В реальном случае, когда сказывается влияние межзеренной поверхности энергии, форма поры и, в частности, угол излома профиля на границе определяются не только взаимной ориентацией обоих зерен, но также и величиной межзеренной энергии. Легко видеть, что наличие межзеренного поверхностного натяжения изменяет условия равновесия в точке излома профиля на границе и обуславливает вытягивание поры вдоль границы (рис. 86). Таким образом, для определения равновесной формы поры на границе недостаточно учитывать только правило Кюри — Вульфа.

Последовательное рассмотрение задачи о равновесной форме «отрицательного кристалла» в поликристаллическом агрегате с учетом межзеренной энергии может представить самостоятельный интерес [332]. Мы здесь оценим лишь важное для вопроса о рекристаллизации пористых тел изменение угла изло-

ма профиля поры на границе, имея в виду для простоты модель двумерной симметрично расположенной поры.

Условия равновесия в точке O (см. рис. 86) записываются в виде

$$\sigma_{ik} = 2\sigma(\cos \alpha_i - \cos \alpha). \quad (194)$$

Отсюда при малых значениях $\Delta\alpha = \alpha - \alpha_i$ (когда можно положить $\sin \frac{\Delta\alpha}{2} \approx \frac{\Delta\alpha}{2}$) получаем

$$\Delta\alpha = \alpha - \left(\alpha^2 - \frac{\sigma_{ik}}{\sigma}\right)^{1/2}. \quad (195)$$

Если в «исходном» состоянии (до «подключения» величины σ_{ik}) профиль вершины пор расположен несимметрично относительно границы между зернами, влияние межзеренного поверхностного натяжения может привести к тому, что пора полностью сместится в одно из зерен (например, в зерно K , если $\alpha_k > \alpha_i$ см. рис. 86, в).

В работе [332] было проведено металлографическое изучение огранки пор, расположенных в зернах и на межзеренных границах в поликристаллических образцах меди и α -латуни. Металлографические данные подтверждают, что профиль контура поры на границе всегда терпит излом. Прямое доказательство влияния межзеренного поверхностного натяжения на изменение угла излома на границе контура поры можно видеть из рис. 87. По огранке внутризеренных пор можно определить углы α_i и α_k , а по огранке межзеренной поры — величину $\alpha'_i + \alpha'_k$; последняя всегда меньше, чем $\alpha_i + \alpha_k$.

Сравнительные данные об огранке внутризеренных и межзеренных пор могут быть источником сведений о величине σ_{ik}/σ [332]. В простейшем случае двух симметричных относительно границы зерен

$$\sigma_{ik}/\sigma = \alpha^2 - \alpha_i^2 \quad (196)$$

как это вытекает из (195).

Оценка σ_{ik}/σ , сделанная по фотографии пор на рис. 87, приводит к разумной величине $\approx 0,2$.

Влияние межзеренного поверхностного натяжения на огранку пор, находящихся на границах, может привести к тому, что

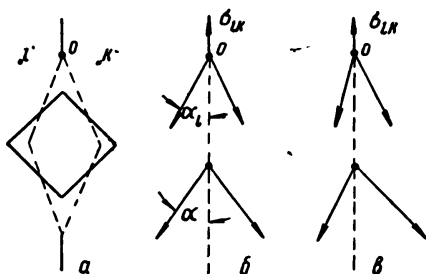


Рис. 86. Возможное изменение профиля поры под влиянием межфазного поверхностного натяжения [294]:

a — схема деформации поры на границе; b — к расчету влияния в σ_{ik} в случае симметричной поры; v — то же, в случае ассиметричной поры

$\Delta\alpha = \alpha_i = \alpha^*$, т. е. угол при вершине поры будет равным нулю. Это означает, что пора диффузионного происхождения на такой границе не может образоваться. Из (195) следует, что в случае двух зерен, симметрично повернутых относительно границы, угол α^* определяется условием

$$\alpha^* \approx \left(\frac{\sigma_{ik}}{\sigma} \right)^{1/2}. \quad (197)$$

Воспользовавшись связью между углом ориентации зерен и величиной σ_{ik} , найденной Ридом и Шоккли [84], с использованием представлений о дислокационной структуре границы¹

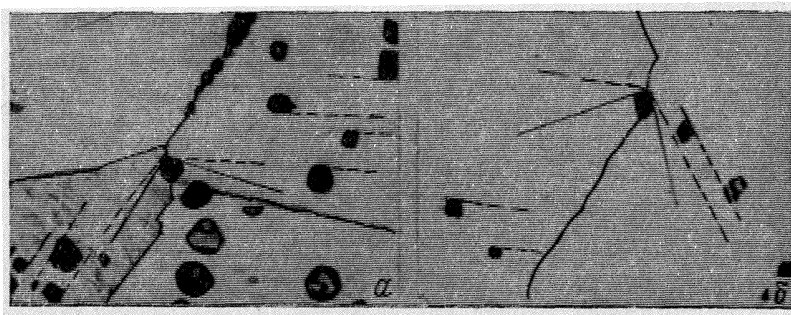


Рис. 87. Различие в форме внутризеренных и межзеренных пор.
×200 [294]:

a и *б* — различные границы

можно из (197) получить уравнение, определяющее связь между α^* и характеристиками границы:

$$\alpha^* = 2 \frac{E_0}{\sigma} (A - \ln 2 \alpha^*); \quad (198)$$

где

$$E_0 = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)},$$

$$A = \frac{4\pi(1-\nu)Bk}{Gb^2}$$

(G — модуль сдвига,
 b — вектор Бургерса,
 ν — коэффициент Пуассона,
 Bk — энергия ядра дислокации).

Расчет α^* по формуле (198) приводит к разумным значениям угла $\sim 20-30^\circ$. Возможно, что этим, в частности, объясняется присутствие в богатых порами поликристаллических металлах границ, свободных от пор.

¹ Строго говоря, эта модель разумна в случае малых значений углов границ; однако, как показывают опыты, формула Рида и Шоккли [84] удовлетворительно описывает σ_{ik} в широком диапазоне углов взаимной ориентации граничащих зерен.

32. СОБИРАТЕЛЬНАЯ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ С МАКРОСКОПИЧЕСКИМИ ПОРАМИ

В связи с соображениями, аналогичными ранее изложенным (см. стр. 201), естественно ожидать, что макроскопические поры в кристаллических телах будут препятствовать перемещению межзеренных границ при собирательной рекристаллизации. Прямые опыты с образцами электролитического металла, прошедшими много циклов термической обработки (см. далее), свидетельствуют, что наличие пор препятствует собирательной рекристаллизации. Это явление естественно поставить в связь с тем, что «отрыв» движущейся границы от поры может оказаться термодинамически нецелесообразным, т. е. связанным с увеличением свободной энергии.

Тормозящее влияние посторонних макроскопических включений и пор особенно существенно на заключительной стадии процесса рекристаллизации, когда линейный размер зерен уже велик. Это связано с тем, что эффективная сила, обуславливающая смещение границ в процессе рекристаллизации, резко убывает с увеличением линейных размеров зерен (L):

$$|F| \approx \frac{\partial(\Delta E)}{\partial L} \approx \frac{\partial}{\partial L} \left(\frac{\sigma_{ik}}{L} \right) \approx \frac{\sigma_{ik}}{L^2}, \quad (199)$$

где ΔE — избыточная свободная энергия единицы объема поликристаллического образца, связанная с наличием межзеренных границ.

На заключительной стадии даже незначительные препятствия могут остановить перемещение границы. Вопрос о тормозящем влиянии дисперсных включений второй фазы на процесс собирательной рекристаллизации ранее обсуждался Зинером, который показал, что на далекой стадии процесса стабилизируются зерна со средним размером

$$\bar{L} \approx \frac{2\bar{d}}{3q}. \quad (199a)$$

где \bar{d} и q — средний диаметр и объемная доля включений.

Выполним некоторые элементарные оценки, касающиеся взаимодействия движущейся границы с порой. Подобно тому, как межзеренная канавка термического травления на поверхности образца может временно закрепить границу, пора также может «закрепить» границу. Жесткость такого «закрепления» определяется формой поры, а не ее размерами (см. рис. 88). Отрыв движущейся границы от точки на поверхности поры, в которой ее контур терпит излом, произойдет тогда, когда угол, образуемый границей с «осью» поры (ψ), и угол между касательными к участкам контура, образующим излом (α_0), связаны соотношением

$$\psi \geq \psi_0^* \approx \frac{\pi - \alpha_0}{2}, \quad (200)$$

так как, только когда $\psi > \psi_0^*$, отрыв от точки излома и смещение границы вдоль гладкого участка контура поры не будут связаны с удлинением и соответственно увеличением энергии межзеренной границы. Заметим, что соотношение (200) получено для двумерной поры, симметричной относительно своей оси.

Из формулы (200) вытекает, что участки гладкой поверхности поры не могут быть местом «закрепления» движущейся границы, вне зависимости от взаимной ориентации границы и поверхности поры. Для гладких участков $\alpha_0 = \pi$ и, таким образом, $\psi \geq \psi_0^* = 0$, что выполняется для границы, ориентированной любым образом по отношению к поре. Это следствие наглядно

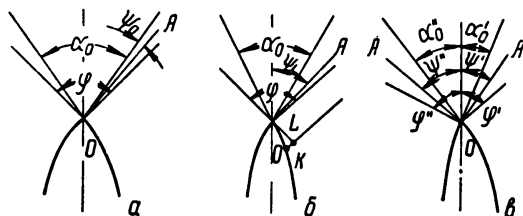


Рис. 88. К расчету торможения порой движущейся границы [294]:

а — симметричная пора без учета анизотропии σ ;
б — то же, с учетом анизотропии σ ; *в* — асимметричная пора

иллюстрируется перестройкой ячеистой структуры мыльной или пивной пены, заключенной в ребристый стеклянный сосуд. Пленка пены на поверхности стекла непрерывно перемещается до тех пор, пока не встретится с ребром, которое становится местом ее «закрепления».

Если «жесткость закрепления» движущейся границы порой характеризовать величиной ψ_0^* , то уменьшение «жесткости» возможно либо вследствие поворота границы (т. е. приближения ψ к ψ_0^*), либо вследствие «сфероидизации» поры (т. е. увеличения α_0 и соответственно уменьшения ψ_0^*).

Тормозящее влияние поры, ассимметричной относительно границы, будет различным при движении границы в противоположных направлениях (см. рис. 88).

Жесткость «закрепления» границы порой может также определяться анизотропией коэффициента поверхностной энергии. Действительно, участок профиля поры $OK = d$ (рис. 88, *б*) после перемещения границы ограничивает переориентировавшуюся вследствие рекристаллизации часть зерна, и, таким образом, на этом участке поверхностное натяжение изменится с σ_{i0} на σ_{k0} (соответственно поверхностные энергии граничащих зе-

рен). Это должно изменить величину ψ^* , что можно определить из условия отрыва границы по рис. 88, б:

$$d(\sigma_{i0} - \sigma_{k0}) \leq d \cdot \sigma_{ik} \sin \alpha. \quad (201)$$

Так как $\alpha = \varphi - \pi/2 - \left(\psi_i - \frac{\alpha_0}{2}\right)$, то с учетом (200) получим

$$\sin(\psi_0^* - \psi_i^*) \geq \frac{\sigma_{i0} - \sigma_{k0}}{\sigma_{ik}}. \quad (202)$$

Как следует из формулы (202), при $\sigma_{i0} > \sigma_{k0}$ и $\psi_i^* < \psi_0^*$ т. е. анизотропия σ способствует отрыву границы; при $\sigma_{i0} < \sigma_{k0}$, $\psi_i^* > \psi_0^*$ и в этом случае граница более жестко «закреплена» порой.

Жесткость «закрепления» границы порой зависит также и от величины межзеренного поверхностного натяжения. Угол излома контура поры определяется не только взаимной ориентацией граничащих зерен, но также и величиной σ_{ik} (см. стр. 205). Количественная связь величин ψ^* и σ_{ik} следует из формул (195) и (200) с учетом, что $\alpha = \alpha_0/2$:

$$\psi^* \approx \frac{\pi}{2} - \left(\alpha^2 - \frac{\sigma_{ik}}{\sigma}\right)^{1/2}. \quad (203)$$

Таким образом, при прочих равных условиях «жесткость закрепления» границы порой, характеризуемая величиной ψ^* , возрастает с ростом σ_{ik} .

Торможение границы, движущейся в процессе рекристаллизации, должно определяться также количеством расположенных на ней пор. Две соседние поры можно уподобить двум канавкам на противоположных сторонах тонкой пластинки. Тогда, согласно Маллинсу [322], угол между касательной к поре и ее осью

$$\alpha_i = \frac{\alpha_0}{2} \approx \frac{d}{2L}$$

и, таким образом,

$$\psi^* \approx \frac{\pi - \alpha_0}{2} = \frac{\pi - d/L}{2}, \quad (204)$$

где d — расстояние между порами;

L — линейный размер зерна.

Согласно (204), в случае близко расположенных пор отрыв границы от них предполагает большее «провисание», что соответствует большему торможению движущейся границы. Качественно такое влияние совокупности пор, расположенных на разных расстояниях, на движение границы иллюстрируется известным экспериментом, когда жидкость, легко проливающаяся сквозь сетку с большими отверстиями, не проливается сквозь мелкую сетку.

Все изложенные здесь соображения о влиянии пор на рекристаллизацию относятся также и к влиянию различных инородных макроскопических включений в материнскую фазу.

Экспериментально торможение перемещения границ инородными включениями наблюдалось в нескольких работах. В работах Джефриса было обнаружено, что рост зерен вольфрама

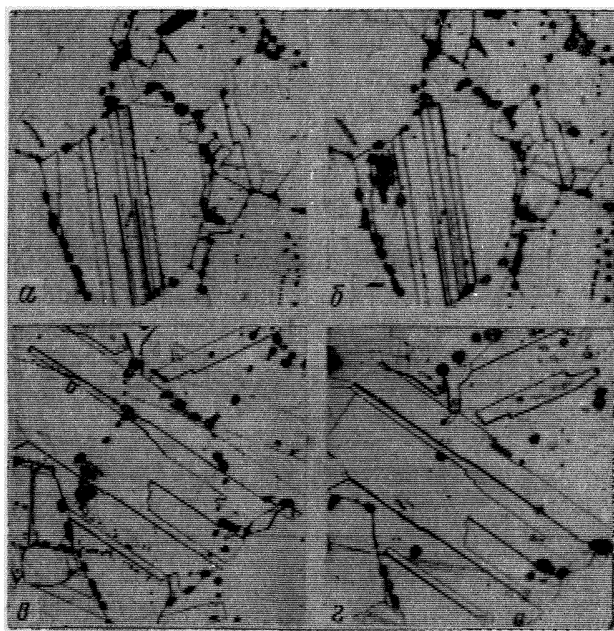


Рис. 89. Последовательное изменение структуры на поверхности рекристаллизующейся пористой меди после изотермического отжига (970°) разной длительности.
 $\times 160$ [333]

тормозится включениями окиси тория. Бурке [297] наблюдал торможение включениями перемещения границ зерен при изучении рекристаллизации α -латуни.

Влияние макроскопических пор на собирательную рекристаллизацию поликристаллической меди экспериментально изучено в работе [333]. В этой работе мелкозернистый пористый образец, на поверхности которого был приготовлен металлографический шлиф, отжигали в замкнутом объеме в атмосфере собственных паров. После изотермического отжига разной длительности металлографически наблюдали изменение расположения границ зерен по отношению к порам в заранее определенном месте. Как свидетельствуют структуры, изображенные на рис. 89, границы с большим количеством пор неподвижны в течение более

длительного времени, чем границы, свободные от пор. Видно также, что поры, находящиеся внутри зерна, сфероидизируются быстрее, чем граничные поры.

Сравнительные опыты [333] по рекристаллизации медных образцов с различным исходным количеством пор свидетельствуют, что конечный средний размер зерна тем меньше, чем более пористым был образец.

Удаление макроскопических включений, к числу которых относятся также и поры, должно способствовать ускорению рекристаллизации. Качественно это наблюдалось в работе Бека,

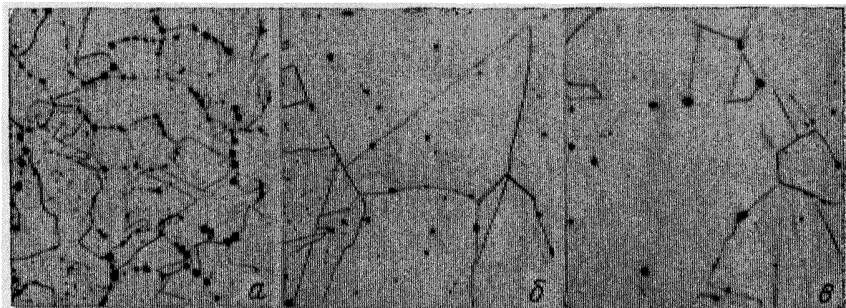


Рис. 90. Влияние давления на процесс собирательной рекристаллизации пористой меди. $\times 160$ [333]. Выдержка 2 часа при 970°C . Давление: 1 (а), 30 (б), 100 (в) атм

Хольцворса и Сперри [299], изучавших рекристаллизацию алюминиевого сплава с 1,1% Мп. Ими было показано, что скачкообразное увеличение скорости роста и предельного размера зерен происходит при 650° , когда сплав из двухфазной области переходит в однофазную, т. е. включения второй фазы растворяются. Иной способ удаления «включений» был применен в работе [333], где изучалось влияние всестороннего сжатия на рекристаллизацию пористой меди. Известно [219], что внешнее давление всестороннего сжатия активно способствует заживанию пор (см. § 21); можно было ожидать, что давление всестороннего сжатия должно способствовать и собирательной рекристаллизации в пористом теле. Это подтверждается структурами, изображенными на рис. 90. В ранее обсуждавшейся работе Клапсона и Роббинса [246], изучавших поведение пор в месте контакта двух плоско-параллельных пластинок меди, отмечается, что рекристаллизационное прораствание зерен сквозь поверхность раздела между пластинками начинается, когда расстояние между порами становится достаточно большим (~ 25 мк). Это наблюдение качественно согласуется с формулой (204), так как с ростом расстояния между порами величина ψ^* уменьшается.

33. РАСПАД ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Наличие в поликристаллических телах макроскопических неоднородностей типа межзеренных границ, микротрещин и пор может существенно повлиять на кинетику появления и развития зародышей новой фазы, в частности в процессе распада пересыщенного раствора.

Когда новая фаза зарождается в жидкой или газообразной среде, изменение удельного объема, связанное с появлением зародыша, осуществляется беспрепятственно и не приводит к появлению энергии упругой деформации матрицы. В этом случае изменение свободной энергии при появлении зародыша новой фазы определяется известным соотношением:

$$\Delta F = a \sigma' n^{2/3} - bn \Delta F_v, \quad (205)$$

где a и b — коэффициенты, зависящие от формы зародыша;

ΔF_v — изменение объемной свободной энергии в связи с появлением зародыша;

n — число частиц в зародыше;

σ' — поверхностное натяжение на границе зародыш — матрица.

Возникновение зародыша в упругой среде сопровождается скачком объема; поэтому при вычислении изменения свободной энергии необходимо учесть возрастание упругой энергии системы (W), сопровождающее образование зародышей единичного объема. Эта величина может оказаться весьма значительной, так как в связи с малостью объема зародыша в непосредственном соседстве с ним может не быть структурных несовершенств типа дислокаций или источников Франка — Рида. Наличие таких несовершенств могло бы облегчить пластическое течение матрицы и соответственно уменьшить величину W . Вследствие малости объема зародыша матрица, находящаяся в непосредственном соседстве с ним, может иметь свойства идеального кристалла. В связи с этим появление зародыша новой фазы вблизи несовершенств структуры и, в частности, макроскопических неоднородностей энергетически целесообразно, когда течение матрицы под влиянием упругих напряжений значительно облегчено по сравнению с тем, что имеет место в объеме зерна, вдали от дефекта структуры.

Появлению зародышей новой фазы на макроскопических неоднородностях типа границ между элементами структуры благоприятствует также и то, что при этом «поглощается» некоторая часть поверхности границы¹.

С учетом этого выражение для ΔF в случае упругой среды должно быть записано в виде

$$\Delta F \approx (a \sigma' - k \gamma_l) n^{2/3} - bn (\Delta F_v + W), \quad (206)$$

¹ Подробнее см. работу [300].

где $k\sigma_i$ — освободившаяся энергия поверхности неоднородности (k — константа, зависящая от формы зародыша).

В случае макроскопических пор, т. е. при наличии свободной поверхности кристалл — вакуум, образование на этой поверхности зародыша новой фазы может быть весьма облегчено тем, что скачок объема практически не сопровождается появлением упругой энергии ($W = 0$). Учитывая изменение поверхностной энергии, происходящее при появлении зародыша на поверхности поры, величину ΔF можно записать в виде

$$\Delta F \approx an^{2/3}(\sigma' + \sigma_n - \sigma) - bn \Delta F_p, \quad (207)$$

где σ_n — поверхностное натяжение на границе зародыш — вакуум;

σ — поверхностное натяжение матрица — вакуум.

Заметим, что появление новой фазы на свободной поверхности поры, вообще говоря, может осуществляться и не зародышевым путем; появление любого сколь угодно малого образования термодинамически выгодно, если в (207)

$$\sigma > \sigma' + \sigma_n. \quad (208)$$

Так как в этом случае, вне зависимости от объема возникшей новой фазы, величина ΔF будет отрицательной.

В частности, именно это осуществляется в процессе плавления кристалла, имеющего границу с газовой фазой. Известно, что жидкая фаза всегда смачивает собственную твердую. Это, например, экспериментально показано в работе [301], где наблюдалось наплавление переохлажденной жидкой пленки ментола на поверхность ментоловой иглы, когда иглу приводили в соприкосновение с поверхностью пленки. Смачивание жидкостью собственной твердой фазы означает выполнение неравенства (208) и, как следствие этого, — возможность беззародышевого механизма плавления, когда имеется свободная граница кристалл — газовая фаза. С этим также связано то, что перегрев кристалла невозможен, если, разумеется, в кристалле искусственно не поддерживается градиент температур, при котором поверхность находится при более низкой температуре, чем вещество в объеме кристалла. При наличии искусственно поддерживаемого градиента, как это было экспериментально показано в опытах Хайкина и Бэне [302] с образцами олова, перегрев кристалла может быть осуществлен.

Неравенство (208), вообще говоря, может осуществляться и в случае выделения новой фазы в процессе распада пересыщенного твердого раствора. В этом случае свободные поверхности пор и трещин станут местами преимущественного выделения выпадающей фазы. Однозначно указать такие случаи не представляется возможным, так как данные о поверхностном натяжении различных твердых фаз на границе с газовой фазой весьма ограничены. Оценки величины межфазного поверхностного

натяжения, выполненные Салли [303, 304] по данным о коалесценции выделений в железоуглеродистых сплавах, свидетельствуют, что для пар графит — аустенит, цемент — аустенит эта величина равна $\sim 10-10^2$ эрг/см². В частности, поверхностное натяжение на границе графит — аустенит при изменении температуры от 1100 до 1300° изменяется от 75 до 45 эрг/см². Прямые измерения величины поверхностного натяжения свободного графита отсутствуют. Имея в виду, что поверхностное натяжение аустенита велико (1650 эрг/см² [349]) и что натяжение на границе графит — аустенит весьма мало, можно предположить, что появление свободного графита на поверхности аустенитных сталей и чугунов в процессе охлаждения осуществляется беззародышевым путем (подобно появлению жидкости на поверхности кристалла при температуре плавления). Прямых доказательств этого нет, но наблюдения над процессом появления графитных пленок на поверхности шлифов аустенитных сталей и чугунов, описанные в работах Салли [305] и Льяного [306], не противоречат возможности беззародышевого механизма.

Примером влияния макроскопических неоднородностей структуры и, в частности, трещин закалочного происхождения или пор, появившихся вследствие усадки при кристаллизации, на кинетику распада пересыщенных растворов может быть процесс графитизации чугунов и сталей, всесторонне изученный в работах Бунина и сотрудников [307—310]. Эти работы ранее уже упоминались в связи с процессом коалесценции пор закалочного происхождения (см. § 20).

Процесс образования выделений свободного графита в железоуглеродистых сплавах в объеме зерна, не имеющего макроскопических трещин или пор, должен предполагать диффузионный увод атомов железа из той области, где появился зародыш свободного графита; только в этом случае может освободиться объем, заполняемый атомами углерода. Экспериментальными исследованиями Бунина, Погребного и др. (307—310) показано, что процесс графитизации закаленных железоуглеродистых сплавов определяется наличием микротрещин закалочного происхождения. В процессе предварительной закалки при мартенситном превращении аустенита возникают микротрещины, которые при графитизирующем отжиге могут явиться местом преимущественного стока атомов углерода, т. е. местом образования свободных графитных включений. При таком механизме графитизации закаленных железоуглеродистых сплавов процесс не должен лимитироваться диффузионным отводом атомов железа из области, где возникает графитное выделение. Появление графитных пленок на поверхности микротрещин может оказаться также целесообразным и в связи с возможным общим уменьшением поверхностной энергии свободных границ.

Убедительное качественное доказательство решающего влияния микротрещин на кинетику графитизации железоуглероди-

стых сплавов дано Буниным и Погребным [308], которые описали процесс графитизации образца кремнистой стали, одну половину которого до отжига закаливали, а другую оставляли незакаленной. До закалки образец имел перлитную структуру; после закалки половина образца была переведена в аустенитное состояние. Аустенитная часть образца претерпела мартенситное превращение, при котором в ней возникло большое количество микротрещин. После графитизирующего отжига при 680° в закаленной части образца появилось несравненно большее число

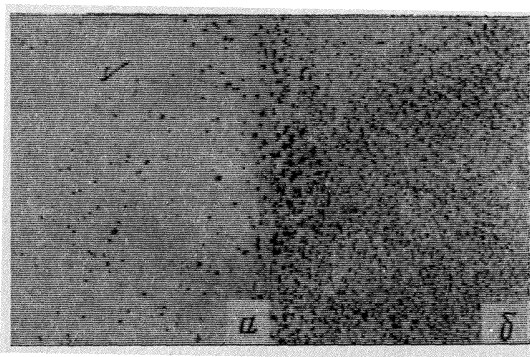


Рис. 91. Трещины в образце, часть которого (б) подвергнута обработке на мартенсит, проявленные графитизацией [310]

графитных включений, чем в незакаленной (рис. 91). Таким образом, закалочные трещины в данном случае в основном определили кинетику графитизации. Можно также предполагать, что различные несовершенства структуры, возникшие в процессе закалки, способствовали ускорению графитизации в связи с увеличением коэффициента диффузии, а значит, и скорости диффузии атомов углерода к поверхности трещин.

Описанное влияние микротрещин на процесс графитизации является лишь примером общей закономерности, которая наблюдается в большом количестве систем.

34. ДИФфуЗИОННАЯ СЕГРЕГАЦИЯ У ПОВЕРХНОСТЕЙ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ СТРУКТУРЫ

В неупорядоченных твердых растворах, содержащих неоднородности структуры типа пор, трещин и границ зерен, при высоких температурах может наблюдаться специфическое явление, которое мы назовем «диффузионная сегрегация». Это явление возникает, когда в растворе имеется направленный самодиффузионный поток вакансий вне зависимости от обуславливающей его причины.

В телах, содержащих поры и трещины, такой поток может быть обусловлен наличием искривленных поверхностей, концентрация вакансий вблизи которых повышена. В случае беспористых поликристаллических образцов направленные потоки вакансий между границами зерен могут поддерживаться приложенной к образцу нагрузкой.

Сущность явления заключается в следующем. Противоположно потоку вакансий (j_v) направляются потоки атомов сорта A (j_A) и сорта B (j_B), так, что $j_v = j_A + j_B$. В общем случае коэффициенты самодиффузии компонентов растворов не равны ($D_A^S \neq D_B^S$) и соответственно потоки атомов сорта A и B также различны. Вследствие этого области вблизи поверхности поры, острого устья трещины или границы зерна будут обогащаться атомами компонента с большим коэффициентом самодиффузии.

Существование направленного потока самодиффузии атомов в однородном твердом растворе (т. е. когда отсутствует градиент концентрации атомов) следует из формулы (89). Такой поток в связи с тем, что $\nabla c = 0$, будет осуществляться в меру отклонения от нуля $\nabla \xi$. Такой направленный поток, приводящий к сегрегации компонента с большим парциальным коэффициентом самодиффузии, подобен потоку восходящей диффузии в неоднородном напряженном образце с тем, однако, существенным отличием, что этот поток определяется градиентом концентрации вакансий, а не напряжений. Обсуждаемый эффект является кинетическим и наступает, когда имеется причина, поддерживающая градиент концентраций вакансий, и подвижность компонентов раствора характеризуется различными коэффициентами самодиффузии. Так, в случае беспористого поликристаллического образца возникшая вследствие сегрегации неоднородность в распределении компонентов раствора после снятия нагрузки будет сглаживаться диффузионным путем.

Явление «диффузионной сегрегации», существование которой было предсказано в работах [222, 294]*, применительно к случаям устья трещины и нагруженного поликристаллического образца, схематически изображенного на рис. 92.

Рассмотрим задачу о диффузионной сегрегации на примере устья трещины, когда все особенности явления можно проследить наиболее отчетливо.

В район устья трещины с радиусом кривизны r навстречу потоку вакансий от поверхности устья направлен преимущественный поток атомов сорта A с более высоким коэффициентом самодиффузии (рис. 92). Этот процесс сопровождается увеличением радиуса кривизны устья трещины вследствие ее частичного залечивания (или сфероидизации) и обогащением приповерх-

* В работе [222] это явление названо эффектом Френкеля II рода.

ностной области атомами сорта A , т. е. сегрегацией этого компонента раствора. По мере обогащения приповерхностной области поток атомов сорта A будет ослабевать и прекратится при некотором значении радиуса кривизны устья r^* , после этого область сегрегации начнет «рассасываться» диффузионным путем, если вследствие залечивания трещины r будет возрастать.

Величину r^* можно приближенно оценить следующим образом. Преимущественный поток атомов прекратится, когда у поверхности устья градиенты химического потенциала раствора ва-

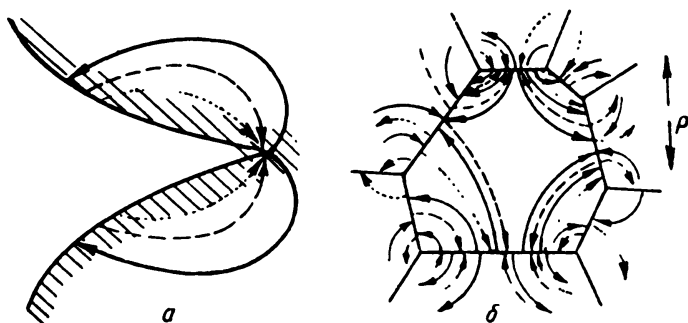


Рис. 92. Диффузионная сегрегация на неоднородностях структуры [294]:

a — схема сегрегации у «устья трещины»; b — схема возникновения межкристаллической адсорбции в нагруженном образце;

————→ — поток вакансий; — — — — —→ — поток атомов сорта A ; ·····→ — поток атомов сорта B ;

кансий ($\nabla\mu_B$) и раствора атомов сорта A ($\nabla\mu_A$) будут равны и противоположны по направлению:

$$\nabla\mu_B = -\nabla\mu_A. \quad (209)$$

Так как

$$\mu = kT \ln c + \text{const},$$

то

$$\nabla\mu_A = \frac{\nabla c_A}{c_A} kT,$$

и соответственно

$$\nabla\mu_B = -\frac{\nabla\xi}{\xi} kT.$$

Из (209) следует, что

$$\nabla\xi = -\frac{\xi}{c_A} \nabla c_A. \quad (210)$$

Известно, что

$$\nabla \xi \approx \frac{\Delta \xi}{r} = \frac{2 \sigma \Omega}{r^2} \frac{\xi}{kT}$$

и

$$\nabla c = \frac{\Delta c}{r}.$$

Подставляя эти значения в (210), получим

$$r^* \approx \frac{2 \sigma \Omega c_A}{\Delta c_A \cdot kT}. \quad (211)$$

В работе [337] при строгом решении аналогичной задачи получено соотношение

$$r^* \approx \frac{2 \sigma \Omega c_A}{\Delta c_A [kT + 2c(1-c)u_0]},$$

где u_0 — энергия смешения раствора.

$$u_0 = u_{AB} - \frac{u_{AA} + u_{BB}}{2},$$

где u_{AB} — потенциальная энергия взаимодействия двух атомов сорта A и B ,

u_{AA} и u_{BB} — потенциальная энергия взаимодействия одноименных атомов сорта A и B соответственно.

В случае идеальных растворов ($u_0=0$) эта формула совпадает с (211). Последнюю можно использовать для оценок всегда при $u_0 \lesssim 2kT$, что справедливо для подавляющего числа металлических твердых растворов. При разумных значениях величин, определяющих r^* ($c \approx 5 \cdot 10^{-1}$, $\Delta c \approx 10^{-3}$), «диффузионная сегрегация» может наблюдаться в устьях трещин и на поверхности мелких пор, когда радиус кривизны поверхности $r < r^* \approx 10^{-4}$ см. Таким образом, эффект сегрегации на поверхности спекающейся изомерной поры должен возрастать с уменьшением ее размера в отличие от поверхности устья трещины, кривизна которой со временем увеличивается, а эффект сегрегации уменьшается.

В случае поликристаллического тела, находящегося под нагрузкой, следует различать две группы межзеренных границ; направленный поток вакансий осуществляется от границ типа α к границам типа β (см. рис. 93). В процессе «диффузионной сегрегации», если полагать $D_A^S > D_B^S$, границы типа α будут обогащаться атомами сорта A , а границы типа β — атомами сорта B . Степень сегрегации, количественно характеризуемая величиной $\frac{\Delta c}{c}$, в условиях изотермического опыта при

постоянной приложенной к образцу нагрузке будет возрастать. По достижении некоторого равновесного значения $\left(\frac{\Delta c}{c}\right)$ эта величина будет оставаться неизменной до снятия нагрузки, когда возникшие в процессе сегрегации концентрационные неоднородности смогут сгладиться диффузионным путем. Известно, что

$$\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^* \approx \frac{\Omega}{kT} P. \quad (212)$$

При $P \approx 10 \text{ кг/см}^2$ ($\Omega \approx 4 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$, $kT \approx 2 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}$) $\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^* \approx 2 \cdot 10^{-3}$. Такая степень сегрегации может в определенных условиях существенно сказаться на кинетике диффузионной ползучести (см. далее).

Существование «диффузионной сегрегации» и разумность соотношения (211) экспериментально убедительно доказаны в работе (337), где изучалось взаимное припекание тонких проволок из однородных растворов Cu—In и Cu—Ag , что дает основание пользоваться формулой (211). Авторам работы [337] удалось отчетливо наблюдать явление «диффузионной сегрегации» благодаря следующему приему. Химический состав проволок и температуру их припекания выбирали так, чтобы при обогащении приконтактной области сегрегирующим компонентом сплав переходил в область расслоения, когда появляется жидкая фаза, существенно отличающаяся по химическому составу от основной массы проволоки. При быстром охлаждении образца фиксировали структуру приконтактной области, находившейся в жидком состоянии. Типичная структура приконтактной области, образовавшаяся вследствие диффузионной сегрегации, показана на рис. 93.

Численные оценки величины r^* , сделанные [337] по данным о ширине контактной области между сферами, приводят к разумным величинам. Так как $r^* \approx \frac{Y^2}{4R}$ (Y — радиус окружности, вдоль которой контактируют сферы, R — радиус сферы), то, учитывая формулу (211), можно записать

$$Y \approx 2 \left(\frac{2 - \sigma \Omega c R}{kT \Delta c} \right)^{1/2}$$

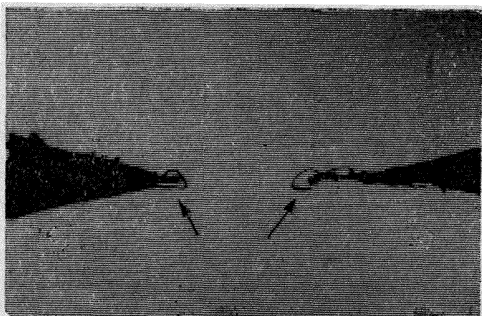


Рис. 93. Диффузионная сегрегация в сплаве $\text{Cu} + 8\%$ (атомн.) In после спекания в течение 16 час. при 690° и последующего старения 12 час. при 485° . $\times 1500$ [337]

При $c \approx 10^{-1}$, $\Delta c \sim 10^{-3}$ и $R = 2 \cdot 10^{-2}$ см получается $Y \approx 9 \cdot 10^{-4}$ см, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

«Диффузионную сегрегацию» в пористых порошковых брикетах смесей порошков сплавов Cu — Ni и Fe — Ni наблюдали [222], применяя рентгеновскую методику.

Описанное явление «диффузионной сегрегации» может оказаться существенным в процессах, сопутствующих спеканию смесей порошков сплавов, и при высокотемпературной ползучести кристаллов. Если в образце имеются трещины, сегрегация одного из компонентов раствора в устье трещин может изменить кинетику ее развития под нагрузкой. В поликристаллических телах «диффузионная сегрегация» может повлиять на кинетику межзеренного скольжения. В частности, в сплавах, концентрация которых определяет близость температуры испытания, на ползучесть к линии «солидус», на границах вследствие их сегрегационного обогащения одним из компонентов может появляться жидкая фаза, как это имело место в опытах по припеканию проволоки [337]. В этом случае межзеренное скольжение может быть существенно облегчено.

ГЛАВА X

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕЛ С МАКРОСКОПИЧЕСКИМИ ДЕФЕКТАМИ СТРУКТУРЫ

35. УПРУГОСТЬ, ВЯЗКОСТЬ И ПРОЧНОСТЬ ПОРИСТЫХ ТЕЛ

Макроскопические дефекты существенно изменяют механические характеристики твердых тел, в частности металлических. Последовательная теория, связывающая константы механических характеристик твердых тел с количеством, формой и характером распределения в них макроскопических дефектов, в настоящее время отсутствует. Одна из причин этого заключается в высокой структурной чувствительности механических свойств.

В данном параграфе мы рассмотрим вопрос об упругих модулях, вязкости и прочности тел с макроскопическими порами. Предполагается, что поры имеют сферическую форму, одинаковые размеры и являются единственным видом дефектов, присутствующих в образце.

Задачу об упругих модулях твердого тела с равномерно распределенными сферическими порами рассматривали Маккензи [340] и Скороход [341]. В этих работах использован «самосогласованный» метод, идея которого заключается в следующем. Для нахождения упругих модулей тела с данной пористостью рассматривается однородная, изотропная среда с искомым модулем; в центре среды расположена пора, окруженная сферическим поясом беспористого металла. Аналогичная модель была использована при рассмотрении задачи о спекании пористого тела (см. § 20).

Радиусы поры и слоя беспористого металла определяются так, чтобы

$$\frac{v_{\text{поры}}}{v_{\text{поры}} + v_{\text{пояса}}} = \varepsilon \quad (\varepsilon \text{ — пористость образца}).$$

Рассматривая задачу о деформировании такой модели под действием однородного напряжения, можно связать модули всестороннего сжатия (H_0) и сдвига (G_0) беспористого тела, такие же модули (H , G) пористого тела и пористость.

По Маккензи, эти соотношения имеют следующий вид ¹:

$$\frac{1}{H} = \frac{1}{H_0(1-\varepsilon)} + \frac{3}{4G_0} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}, \quad (213)$$

$$\frac{G_0 - G}{G_0} = 5 \frac{3H_0 + 4G_0}{9H_0 + 8G_0} \varepsilon. \quad (214)$$

Формулы Маккензи [340] экспериментально проверялись в нескольких работах. Зависимость нормального модуля от пористости для керамических материалов (глинозем, корунд со связкой) изучалась в работах [342, 343]; было показано, что соотношения [213, 214] удовлетворяют экспериментальным результатам. На пористых (спеченных) металлических объектах зависимость упругих модулей от пористости изучалась в работах [344, 345]. На рис. 94, а изображена зависимость модуля упругости от пористости спеченного железа; как следует из графика, экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на расчетную прямую.

Характеристики вязкости пористых тел (коэффициенты сдвиговой (α) и объемной (η) вязкости) также зависят от пористости. Связь между величинами α ; η и пористостью теоретически была установлена в работе Маккензи [340]; при установлении этой связи автор воспользовался аналогией между уравнениями теории упругости и линейной гидродинамики.

Соответствующие зависимости выражаются следующими формулами:

$$\alpha = \eta_0 \left(1 - \frac{5}{3} \varepsilon\right); \quad (215)$$

$$\eta = \frac{3}{4} \eta_0 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}. \quad (216)$$

Соотношения (215) и (216) получены для случая малой пористости. К сожалению, нет надежных экспериментальных данных, которые можно использовать для проверки этих соотношений.

Систематические данные, относящиеся к вопросу о связи между пористостью и прочностью поликристаллических металлов, были получены в работах, изучавших механические свойства порошковых металлов, в частности в работе [347].

С целью избежать влияния «надреза» в работе [347] изучалась прочность высокопластичной спеченной меди. На рис. 94, б показаны типичные кривые зависимости прочности при растяжении от пористости порошковой меди, спеченной при различных температурах. Наиболее существенный результат, содержащийся в графиках рис. 94, б, заключается в отсутствии

¹ Приведенные соотношения справедливы с точностью до члена второго порядка малости относительно пористости. Учет этих членов содержится в работе [341].

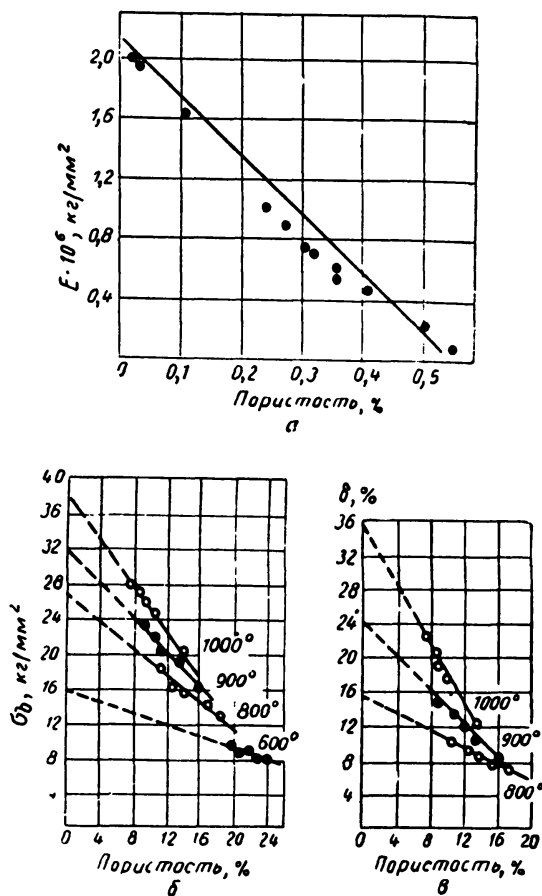


Рис. 94. Механические свойства пористых тел:
 а — железо [345]; б, в — медь [347].

однозначной связи между прочностью и общей пористостью, определяемой пикнометрически. Это естественное следствие высокой структурной чувствительности прочности. Экспериментальные данные в [346] описываются с помощью соотношения

$$P = P_{ог}(1 - \gamma_t \epsilon), \quad (217)$$

где $P_{ог}$ — прочность, полученная экстраполяцией на нулевую пористость прямой, построенной для образцов, спекавшихся при данной температуре*;

γ_t — коэффициент, зависящий от температуры.

Подробный анализ структуры области, примыкающей к поверхности разрушения, приводит авторов работы [347] к заключению о том, что пониженная прочность пористых тел обусловлена ослаблением сечения пора́ми, а также наличием неплотных контактов, сеть которых при данном значении пористости зависит от температуры и режима отжига. Из опытов, описанных в работе [347], следует также, что суммарное удлинение образца до разрыва с увеличением пористости резко убывает (см. рис. 94, в).

Представляет интерес вопрос о прочности двухкомпонентных и более сложных пористых тел. Для двухкомпонентных порошковых тел экспериментальные данные, содержащиеся в работе [347], удовлетворительно описываются соотношением

$$P = P_1(1 - \epsilon)^2 + P_2\epsilon^2 + 2P_{1,2}\epsilon(1 - \epsilon)^2, \quad (218)$$

где ϵ — объемная концентрация одного из компонентов (в предположении, что порошинки компонентов смеси имеют приблизительно одинаковые размеры); $P_1, P_2, P_{1,2}$ — прочности соответственно одно и разноименных контактов.

Зависимость от пористости в данном случае выражается в зависимости от пористости величин P .

36. ПОЛЗУЧЕСТЬ И ДЛИТЕЛЬНАЯ ПРОЧНОСТЬ

Согласно диффузионной теории ползучести [311], монокристаллическая металлическая нить, решетка которой свободна от несплошностей и различных границ раздела, в изотермических условиях должна удлиняться со скоростью, равной произведению удельной нагрузки на коэффициент текучести ($\epsilon = P^*\chi = \frac{P^*}{\eta}$, (η — коэффициент вязкости)). По мере удлинения нити и соответственно уменьшения ее диаметра, удельная нагрузка

* Строго говоря, экстраполяция на нулевую пористость не вполне оправдана, так как поликристаллическое тело, содержащее малое количество пор (1—3%), может оказаться более прочным, чем беспористое (Савицкий Г. А., Томск, частное сообщение).

P^* возрастает; разрушение нити должно наступить, когда удельная нагрузка достигнет предела прочности. Элементарные оценки скорости удлинения и времени до разрушения (условно названо «длительная прочность» — τ^*), выполненные в рамках описанных представлений, приводят к величинам, расходящимся с экспериментальными данными на много порядков. Причина этого в несовершенстве реальных поликристаллических металлов и развитии в условиях длительного нагружения образца макроскопических дефектов. Эти дефекты являются местами концентрации напряжений, ослабляют сечение образца, и удельная нагрузка возрастает несравненно быстрее, чем в случае идеальной монокристаллической нити.

В настоящее время еще нет полной ясности в понимании механизма и кинетики развития макроскопических дефектов в металлах, испытываемых на ползучесть. В экспериментальных работах, изучавших поведение реальных металлических объектов под нагрузкой, не всегда ставятся во взаимосвязь кинетика ползучести и «длительная прочность». Между тем из общих соображений очевидно, что эти две характеристики тесно взаимосвязаны и должны изучаться совместно.

Молекулярный механизм явлений, обуславливающих нарастание удлинения под нагрузкой, завершающееся разрушением образца, должен быть, видимо, различным в области температур, где диффузионная подвижность атомов «заморожена», и в области высоких температур, когда эта подвижность велика. Эти две температурные области, разумеется, резко не разграничиваются.

В многочисленных экспериментальных работах [313—316] установлено, что «длительная прочность» при напряжении P в широком диапазоне температур и величин P описывается эмпирической формулой

$$\tau^* = \tau_0 e^{\frac{u_0 - \varphi P}{kT}}, \quad (219)$$

где $\tau_0 = 10^{-13}$ сек;

u_0 — энергия активации процесса разрушения при длительном испытании на прочность;

φ — коэффициент пропорциональности, зависящий от структуры образца.

Рассмотрим вначале вопрос о «длительной прочности» (величине τ^*) в рамках представлений о том, что разрушение образца наступает вследствие последовательного разрыва связей в устье макроскопической трещины. Эти представления послужили основанием кинетической теории прочности, развитой Гуревичем и Владимировым [317] и кратко изложенной ниже.

Известно, что в теле, находящемся под напряжением P , появление трещины с линейным размером l связано с релаксацией напряжений в объеме $\sim l^3$ и приводит к уменьшению

объемной энергии $W_v \approx \frac{P^2}{E} l^3$ и появлению поверхностной энергии трещины — $W_s \approx \sigma l^2$. Развитие трещины энергетически целесообразно при условии $W_v > W_s$. Отсюда критический размер трещины l^* , достигнув которого она далее будет спонтанно развиваться:

$$l \geq l^* = \frac{E}{P^2} \sigma, \quad (220)$$

где E — упругий модуль (величина порядка теоретической прочности);

σ — поверхностное натяжение.

Легко видеть, [317], что представление о готовых зародышевых трещинах («грифитсовские» трещины) не может явиться основанием теории, объясняющей медленное нарастание деформации, которое завершается разрушением образца. Напряжение на остром крае грифитсовской трещины должно быть порядка критического ($P \approx E$), вследствие чего трещина будет развиваться со скоростью звука, а это значит, что вопреки экспериментальным фактам «длительная прочность» будет весьма малой величиной, практически не зависящей от напряжения и температуры. Заметим, что это соображение справедливо лишь применительно к трещинам с острыми краями, которые могут сохраниться в течение длительного времени при невысоких температурах; в области высоких температур в зародышевой трещинке острые края сгладятся, и за время $\approx \frac{l^2}{D}$ она примет

форму «отрицательного кристаллика». На контуре такого дефекта локальные перенапряжения не возникают. Микроскопические данные [318, 319] о форме пор, развивающихся в нагруженном образце при высоких температурах, свидетельствуют о правильности сделанного замечания¹.

Для того чтобы разрушение тела, к которому приложено напряжение, осуществлялось вследствие развития трещин за конечное время, необходимо, чтобы в нем существовали «энергетически выгодные» трещины, у которых в устье напряжения меньше теоретической прочности. Такая трещина может развиваться вследствие энергетических флуктуаций, приводящих к разрыву очередной связи в устье трещины. Вследствие флуктуационного характера процесса необходимо конечное время ожидания соответствующей флуктуации, что и обусловит конечное значение величины τ^* , зависящее и от температуры и от напряжения.

В работе Гуревича и Владимирова предложен следующий механизм возникновения и развития «энергетически выгодной»

¹ Притупление устья трещины может также произойти и вследствие пластической деформации. В этом случае перенапряжения исчезнут и трещина перестанет расти.

трещины. Напряжения P , равномерно распределенные в образце, могут создать в некотором зерне с линейным размером L касательные напряжения $P_\tau \approx P$, энергия которых $W_\tau \approx \frac{P^2}{E} L^3$.

Обусловленное касательными напряжениями скольжение приведет к их релаксации в межзеренной прослойке, в которой возникнут нормальные напряжения P_n с энергией $W_n \approx \frac{P_n^2}{E} lL^2$, где $l \ll L$ — размер области, где концентрированы нормальные напряжения. Из условия $W_\tau = W_n$ следует:

$$P_n \approx P \left(\frac{L}{l} \right)^{1/2}. \quad (221)$$

При $L \approx 10^{-2}$ см и $l \approx 10^{-6}$ см $P_n \approx 10^2 P$, т. е. в межзеренной прослойке возникнут значительные напряжения, которые могут обусловить появление трещины в месте пересечения прослойки и полосы скольжения. Заметим, что величина P_n , определяемая по (221), характеризует лишь среднее значение нормальных напряжений в прослойке.

Подробный анализ [317] выгодности возникшей таким образом трещины показывает, что энергетически ее появление оправдано при

$$P \geq E \left(\frac{\delta}{L} \right)^{1/4}. \quad (222)$$

При этом напряжение в устье трещины определяется соотношением

$$P'_n \approx P \left(\frac{L}{\delta} \right)^{1/2} = E \left(\frac{\delta}{L} \right)^{1/2} \ll E, \quad (223)$$

т. е. оказывается значительно меньше критического.

Весь диапазон возможных напряжений, прилагаемых к образцу, может быть, согласно [317], разделен на три области.

1. При $E \cdot \left(\frac{\delta}{L} \right)^{1/4} > P$ трещина не может образоваться (возникновение энергетически не выгодно).

2. При $E_0 \cdot \left(\frac{\delta}{L} \right)^{1/4} < P < E \left(\frac{\delta}{L} \right)^{1/4}$ напряжение в устье трещины $P'_n = P \left(\frac{L}{\delta} \right)^{1/2}$; $E \cdot \left(\frac{\delta}{L} \right)^{1/4} < P'_n < E$ меньше критического напряжения и рост трещины происходит с конечной скоростью, малой по сравнению со скоростью звука.

3. При $E_0 \cdot \left(\frac{\delta}{L} \right)^{1/4} < P$ напряжение в устье трещины больше критического, развитие трещины происходит со скоростью, близкой к скорости звука, и эффект длительной прочности не имеет места.

«Длительную прочность» можно вычислить следующим образом. Зародышевая трещина, возникшая в месте пересечения полосы скольжения с межзеренной прослойкой, будет во времени подрастать вследствие флуктуационного разрыва связей в устье трещины. Вероятность разрыва связей $\omega(l)$ в единицу времени в устье трещины глубиной l определяется соотношением

$$\omega(l) = \omega e^{-\frac{u(l)}{kT}}. \quad (224)$$

В (224) $\omega = \tau_0^{-1} = 10^{13}$, сек.⁻¹, $u(l)$ — потенциальный барьер разрыва связей:

$$u(l) = u_0 - P'(l)\Omega \quad (225)$$

Вторым слагаемым в формуле (225) учитывается уменьшение потенциального барьера для разрыва связей в зависимости от величины напряжений. Нормальные напряжения в устье трещины глубиной l слагаются из внешних нормальных напряжений $P_n = P$ и напряжений за счет сдвига в зерне. Имея это в виду, можно записать:

$$P'(l) = P_n'' \left(\frac{l}{\delta}\right)^{1/2} = \left(\frac{l}{\delta}\right)^{1/2} (P_n + P) = P \left[\left(\frac{L}{\delta}\right)^{1/2} + \left(\frac{l}{\delta}\right)^{1/2} \right]. \quad (226)$$

Скорость роста линейного размера трещины определится дифференциальным уравнением

$$\frac{dl}{dt} = \omega \delta e^{-\frac{u(l)}{kT}} = \omega \delta e^{-\frac{u_0 - P\Omega \left[\left(\frac{L}{\delta}\right)^{1/2} + \left(\frac{l}{\delta}\right)^{1/2} \right]}{kT}}, \quad (227)$$

где u_0 — энергия связи.

Имея в виду предельное значение линейного размера трещины, достигнув которого она будет расти со скоростью звука (см. (220)), можно записать:

$$\tau^* = \int_0^{\tau} dt = \frac{1}{\omega \delta} e^{\frac{u_0 - P\Omega \left(\frac{L}{\delta}\right)^{1/2}}{kT}} \int_0^{l^*} e^{-\frac{P\Omega \left(\frac{l}{\delta}\right)^{1/2}}{kT}} dl. \quad (228)$$

После интегрирования получаем окончательно:

$$\tau^* = \frac{2}{\omega} \left(\frac{kT}{P\Omega}\right)^2 e^{\frac{u_0 - P\Omega \left(\frac{L}{\delta}\right)^{1/2}}{kT}} = \tau_0 e^{\frac{u_0 - \gamma P}{kT}}. \quad (229)$$

Полученное выражение совпадает с найденным ранее эмпирическим (219).

Изложенная теория, разумеется, не является общей. Ею, в частности, не описываются процессы, обуславливающие длительную прочность монокристаллов, состоящих из слабо дезориентированных блоков.

Экспериментально временная и температурная зависимости прочности изучались в работах Журкова и его сотрудников [313—316]. Ими исследованы закономерности «длительной прочности» в широком диапазоне нагрузок, в пределах которого она изменялась на 9—10 порядков, на многих металлах, сплавах и неметаллических материалах. Принципиальные результаты этих исследований можно проследить на примере работы [316], в которой объектами исследований были Al, Zn и сплав Al + 2% Mg. Как свидетельствуют кривые рис. 95, в широком диапазоне напряжений долговечность описывается формулой типа (219).

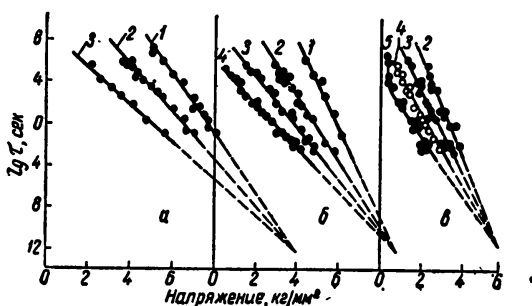


Рис. 95. Зависимость «длительной прочности» алюминия от напряжения [316]. Температура отжига, °C: 290 (а), 420 (б), 550 (в); Температура испытания, °C: 18 (1), 100 (2), 200 (3), 300 (4), 400 (5)

Обработка экспериментальных данных, изображенных на рис. 95, а и рис. 95, б приводит авторов работы [316] к следующим заключениям: а) величина τ_0 , определяемая по положению полюса, в котором сходятся прямые при их экстраполяции, практически не зависит от микроструктуры металла и близка к периоду собственных колебаний атомов в решетке; б) величина энергии активации u , определенная по углу наклона прямых в координатах $\lg \tau = \varphi(T^{-1})$, убывает по линейному закону с ростом напряжения (рис. 96). Экстраполяция u к значениям $P = 0$ показывает, что величина «начального» барьера u_0 не зависит ни от термической обработки алюминия, ни от добавки к нему магния и по величине близка к теплоте испарения алюминия. Такое значение u_0 согласуется с его толкованием в теории Гуревича и Владимирова; в) коэффициент φ изменяется с изменением линейного размера зерна по закону $\varphi \sim L^{-1/3}$, что согласуется с предсказанным расчетом [см. (229)]. Подчеркнем еще раз, что изложенная теория и экспериментальные результаты относятся к области не очень высоких температур, когда зародышевая трещина сохраняет острое устье, в котором могут сосредоточиться напряжения.

Рассмотрим дислокационно-вакансионный механизм роста пор, приводящий к разрушению при длительных испытаниях на прочность. Этот механизм может оказаться действенным в области высоких температур, когда диффузионная подвижность вакансий велика.

Теоретическое описание процесса разрушения нагруженного тела в связи с образованием пор вследствие конденсации вакансий содержится в работе Махлина [320]. Так как дальнейшее изложение относится к области высоких температур, имеются в виду собственно поры, а не остроконечные трещины. Физическая идея, лежащая в основе его расчетов, заключается в следующем. В металлическом образце, подверженном ползучести, возникают избыточные вакансии вследствие движения дислокаций с краевыми компонентами, которое сопровождается залечиванием и взаимными пересечениями дислокаций. Эти вакансии, коагулируя на микротрещинках и посторонних примесях, образуют поры.

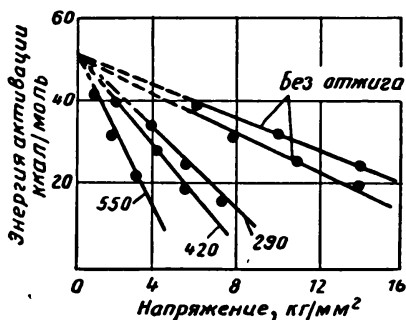


Рис. 96. Зависимость энергии активации (u) от напряжения (по данным о длительной прочности) 1 — 4 — алюминий; 5 — сплав Al + 2% Mg.

Цифрами у кривых указана температура отжига, °C.

Развитие таких пор приводит к ослаблению сечения образца, росту удельной нагрузки и разрушению. Таким образом, в теории Махлина разрушение рассматривается как следствие ползучести.

Согласно Махлину, рост поры во времени описывается соотношением

$$\frac{dr}{dt} = j_g \tau (D_v \tau)^{1/2}, \quad (230)$$

где j_g — скорость генерирования вакансий;

τ — продолжительность жизни вакансий в зоне, удаленной от поры, где отсутствует градиент концентрации вакансий.

Скорость генерирования вакансий должна быть пропорциональной плотности дислокаций (N_d) и скорости их движения. Эта скорость определяется скоростью ползучести ($\dot{\epsilon}$). Таким образом:

$$j_g \approx N_d \dot{\epsilon}. \quad (231)$$

Согласно Зейтцу [20],

$$D_v \tau \approx nb^2 \approx \frac{1}{\alpha N_d}, \quad (232)$$

где n — среднее число скачков вакансий на пути от источника к стоку;
 b — вектор Бургерса;
 $\alpha = 1 - \exp(-u/kT)$ — коэффициент захвата, т. е. относительное число столкновений между вакансией и дислокацией, которые завершаются поглощением вакансий.

С учетом соотношений (230—232) Махлиным получено выражение

$$\frac{dr}{dt} \approx \gamma \varepsilon N_d^{1/2}, \quad (233)$$

где $\gamma \sim L^{-1/2}$ — температурно зависящий множитель.

Предельное удлинение образца в процессе ползучести (ε^*), предшествующее его разрушению, можно оценить, используя упрощающее предположение [320], что разрушение происходит в том сечении образца, которое из-за наличия пор приближается к нулю. Формально это предположение можно записать в виде соотношения

$$N_n \frac{4}{3} \pi \left(\int_0^{\tau^*} L dt \right)^3 = 1, \quad (234)$$

где N_n — число зародышей пор в 1 см^3 .

Из (233) и (234) следует выражение для предельного удлинения:

$$\varepsilon^* = \left[\gamma N_d^{1/2} \left(\frac{4}{3} \pi N_n \right)^{1/3} \right]^{-1}. \quad (235)$$

В работе Махлина показано также, что скорость ползучести в установившемся режиме и «длительная прочность» связаны соотношением

$$\varepsilon \tau^* = 0,4 \varepsilon^*, \quad (236)$$

т. е. при прочих равных условиях скорость ползучести обратно пропорциональна «длительной прочности».

«Длительная прочность» в рамках представлений о диффузионном механизме роста зародышевых трещин теоретически обоснована в работах [289, 298]. В предположении, что направленный поток вакансий к трещине обусловлен перенапряжениями, возникающими в ее устье, в [289] получена следующая формула для τ^* .

$$\tau^* = C \frac{(kT)^2 E}{P^3 \vartheta^4 D} e^{-P \vartheta n_0^{1/2} / kT}, \quad (237)$$

где P — среднее приложенное напряжение;
 E — упругий модуль;

n_0 — число вакансий, имевшееся в начальной зародышевой трещине;

C — константа порядка единиц.

Диффузионный механизм роста зародышевых трещин [289] видимо, может играть значительную роль в области высоких температур, когда диффузионная подвижность атомов велика.



Рис. 97. Взаимное соскальзывание зерен нитей с «бамбуковой» структурой в процессе ползучести $\times 120$ [318]:

a — внешний вид нити; $б, з$ — сечения различных участков нити

Экспериментально разрушение металлов в процессе ползучести в области высоких температур изучалось в нескольких работах. В работе [318] исследованы образцы медной проволоки, на значительной части длины которых располагалось одно зерно («бамбуковая» структура). В образцах с такой структурой при деформировании практически отсутствует взаимная блокировка соседних зерен, благодаря чему явления, происходящие на межзеренных границах, можно наблюдать в чистом виде. В результате испытаний на ползучесть при 1000°C и нагрузке 10 кг/см^2 установлены следующие особенности строения образцов накануне разрушения (рис. 97): поверхность проволоки стала ступенчатой вследствие взаимного соскальзывания зерен по межзеренным границам; на границах между зернами возникла макроскопическая пористость.

Взаимное соскальзывание соседних зерен ранее было предсказано в работе Херинга [311] и наблюдалось также в работах [200, 338], посвященных изучению ползучести проволок из Au и Ag . Это явление, приводящее к ослаблению «живого» сечения образца, становится энергетически целесообразным при некотором угле φ^* между плоскостью межзеренной границы и нормалью к оси образца. Для оценки угла φ^* следует приравнять уменьше-

ние свободной энергии (ΔF_1) системы образец — груз при опускании груза вследствие соскальзывания зерен и увеличение энергии (ΔF_2), связанное с тем, что часть межзеренной поверхности, характеризуемой поверхностным натяжением σ_{ik} , станет поверхностью, граничащей с вакуумом и соответственно характеризуе-

мой поверхностным натяжением σ . Из условия $\Delta F_1 \geq \Delta F_2$ легко получить [318]

$$\varphi^* \geq \frac{2(2\sigma - \sigma_{ik})}{\pi Pr}, \quad (238)$$

где P — удельная растягивающая нагрузка на образец;

r — радиус проволоки.

Расчет по этой формуле при $P = 5\text{—}10 \text{ кг/см}^2$, $r = 10^{-2} \text{ см}$ и в предположении, что $\sigma_{ik} \ll 2\sigma$, приводит к величине $\varphi^* \approx 1^\circ$. Именно такой угол был экспериментально обнаружен в работе [318].

Описанное взаимное соскальзывание зерен является одним из процессов, происходящих при длительном нагружении поликристаллического тела при высокой температуре.

Одновременно с взаимным соскальзыванием зерен «живое» сечение образца определялось также развитием макроскопических пор вследствие процессов, обсужденных выше.

В нагруженном образце границы, расположенные нормально направлению нагружения, могут стать местом зарождения и развития пор даже если без нагрузки эти границы были бы лишь стоками для вакансий и путями их выхода за пределы образца (как это имело место в обсуждавшейся ранее работе Баллуффи и Сигля [168], где изучалось испарение Zn из тонких латунных фольг). Такое влияние нагрузки обусловлено тем, что зарождение и развитие пор на этих границах приводят к уменьшению упругой энергии. Преимущественное развитие макроскопических пор на границах, расположенных нормально к оси нагрузки, описано также в статье Гринвуда и сотрудников [319], изучавших образование пор и трещин на межзеренных границах деформируемых образцов меди α -латуни и магния.

Особенности процесса ползучести, предшествующей разрушению, которые следуют из теории Махлина, экспериментально наблюдались во многих работах [319, 321, 312]. В работе Гринвуда и сотрудников [319] опытами с α -латунью показано, что общее удлинение до разрушения уменьшается с ростом температуры испытания; при этом собственно разрушению предшествует появление межзеренных пор. Данные этих авторов, относящиеся к α -латуни, сведены в табл. 6.

Наблюдаемое уменьшение пластичности образцов с усилением порообразования согласуется с предсказаниями теории Махлина. Из этой теории следует также, что увеличение исходной плотности дислокаций в образце должно приводить к уменьшению его пластичности, т. е. к уменьшению общего удлинения до разрушения [см. (235)]. Этот эффект экспериментально наблюдался в работе Гранта и Баклина [321], изучавших ползучесть отожженного и пластически деформированного сплава «монель». Ими было показано, что в тщательно отожженных образцах разрушение наступало после удлинения $\approx 40\text{—}55\%$, а в пластически

Удлинение α -латуни в процессе ползучести¹, %

Пористость	Температура, °C		
	200	300	400
Нет пор	14,2	2,7	—
Есть поры	17,9	5,0	1,5
Разрушение образца	20,0	11,0	6,0

¹ Скорость удлинения 0,2%/час.

деформированных — после удлинения ≈ 10 —20%. Соответственно во втором случае порообразование происходило интенсивнее.

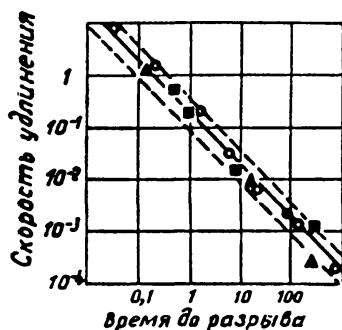


Рис. 98. Зависимость τ^* — ϵ , обнаруживающая постоянство произведения $\tau^* \cdot \epsilon$ (по данным опытов с алюминием) [312]

Повышенная скорость ползучести пластически деформированных образцов наблюдалась также в работах [192, 197], где объектами исследования являлись отожженные и пластически деформированные сплавы на свинцовой основе и образцы технической чистой меди.

Связь между «длительной прочностью» и скоростью ползучести в стационарном режиме [см. (236)] экспериментально подтверждается, в частности, работой Серви и Гранта [312], изучавших ползучесть образцов чистого алюминия. Как это очевидно из рис. 98 (угол наклона прямой $\sim 45^\circ$), постоянство произведения $\tau^* \cdot \epsilon$ выполняется в широком диапазоне значений.

В связи с вопросом о роли макроскопических дефектов в разрушении образца представляют интерес результаты работы [182], где изучались условия обратимости процесса разрушения металлов под нагрузкой. Если разрушению предшествует зарождение и развитие макроскопических дефектов, происходящее во времени, то естественно ожидать, что образцы, ранее подвергавшиеся испытанию под нагрузкой, при повторном испытании должны обнаружить меньшую долговечность. В опытах Журкова и сотрудников с неметаллическими телами показано, что суммарная «длительная прочность» под нагрузкой практически не меняется, если периодически прерывать испытание и далее продолжать его в тех же условиях: $\tau_1 + \tau_2 + \dots + \tau_n = \tau^*$. Если металличе-

кий образец, испытанный под нагрузкой при высокой температуре, разгрузить и отжечь, то при повторном испытании его «длительная прочность» будет большей, чем у образца, который не подвергался такой промежуточной обработке. Это предположение основано на том, что промежуточный отжиг в ненагруженном состоянии приводит к диффузионному заживлению ранее возникших пор и связанному с этим «оздоровлению» образца. Именно такой результат и был получен в работе [182], где изучали «длительную прочность» пористых образцов (пористость ~3—4%) порошковой электролитической меди.

В заключение заметим, что, хотя экспериментально взаимосвязь между разрушением образца при ползучести под нагрузкой и развитием макроскопических дефектов установлена однозначно, полной ясности в описании механизма этого явления в настоящее время еще нет. В частности, не установлено при каких условиях и в какой области температур энергия активации процесса близка к теплоте испарения (теория Гуревича — Владимирова [317]) и когда она близка к энергии активации самодиффузии (представления о диффузионном механизме процесса).

37. РАСПРОСТРАНЕНИЕ УПРУГИХ КОЛЕБАНИЙ В ТЕЛАХ С МАКРОСКОПИЧЕСКИМИ ДЕФЕКТАМИ (ПОРАМИ)

Наличие макроскопических пор в твердых телах существенно влияет на распространение упругих колебаний. В частности, меняются скорость звука, коэффициент поглощения звука и другие характеристики, которые можно экспериментально изучать при прохождении звука через пористые тела и при исследовании частотной и температурной зависимости внутреннего трения.

Пористое тело мы будем по-прежнему рассматривать как двухфазную систему, состоящую из пустоты и раствора вакансий («атомов пустоты») в решетке.

Общая теория затухания упругих колебаний в двухфазных смесях была развита в работах Кривоглаза [260, 296]. Его результаты можно применить к интересующей нас системе: твердое тело — поры.

Применительно к интересующему нас случаю физическую идею этой теории можно описать следующим образом. Распространение упругой волны в пористом теле связано с возникновением колебаний упругих напряжений (давления) и температуры и нарушением условий фазового равновесия на границе пора — раствор вакансий в решетке. Вследствие этого возможно либо частичное растворение поры с образованием «атомарных» вакансий, либо их переход из решетки в пору, т. е. рост поры. Этот процесс в определенном интервале частот связан с необратимым поглощением энергии и, следовательно, обуславливает поглощение энергии упругих колебаний, т. е. их затухание.

Обратимся к частотным зависимостям величин, характеризующим обсуждаемый эффект.

Зависимость скорости звука (C), проходящего через пористое тело, от частоты в связи с соотношением $C \approx \left(\frac{E}{\rho}\right)^{1/2}$ является следствием частотной зависимости упругого модуля всестороннего сжатия (E). Изменение объема образца под влиянием напряжений, вызванных упругой волной, складывается из двух величин: а) из изменения объема, обусловленного упругой деформацией, и б) из изменения объема, связанного с меньшим объемом изолированной вакансии в растворе по сравнению с объемом,

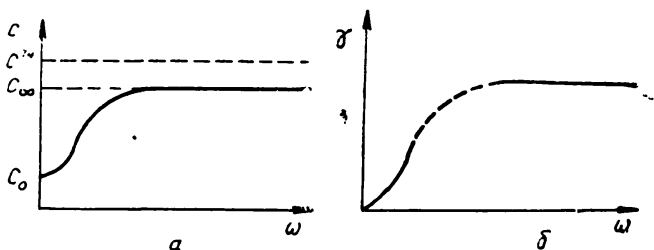


Рис. 99. Частотная зависимость скорости (а) и коэффициента поглощения (б) звука в пористом теле. Схема

приходящимся на одну вакансию в поре. Второе слагаемое, естественно, зависит от частоты распространяющихся упругих волн. При малых частотах, когда в течение одного периода превращение, заключающееся в переходе вакансии в пору из раствора и обратно, успевает полностью произойти, это слагаемое играет значительную роль и эффективный упругий модуль оказывается меньшим, чем в однофазной системе. При больших частотах, когда превращение практически не успевает произойти, упругий модуль мало отличается от модуля для тела, не содержащего полостей, и перестает зависеть от частоты.

В связи с такой зависимостью модуля всестороннего сжатия от частоты зависимость скорости звука C от частоты ω может быть качественно описана кривой рис. 99, а, где C_0 — скорость звука при $\omega = 0$ и C_∞ — скорость звука при $\omega = \infty$ в пористом объекте (C^* — скорость звука в беспористом твердом теле). Отличие между C_∞ и C^* обусловлено тем, что модуль всестороннего сжатия, определяемый при динамическом испытании в пористом теле с объемной концентрацией пор ϵ , меньше, чем соответствующий модуль для твердого беспористого тела. Связь между C_∞ и C^* определяется соотношением [259]

$$C_\infty = C^* (1 - \alpha \epsilon), \quad (239)$$

где $\alpha \approx 1$ и зависит от коэффициента Пуассона.

Частота, вблизи которой дисперсия скорости звука наиболее отчетливо выражена (ω'), со временем релаксации (τ) процесса перехода вакансий в пору (или соответственно растворения поры) связана очевидным соотношением

$$\omega' \tau \approx 1. \quad (240)$$

Рассмотрим случай, когда $R^2 \omega \ll D$ (R — расстояние между порами), т. е. когда расстояние, на которое диффундируют вакансии за период колебаний, велико по сравнению с расстоянием между порами¹. Для случая распространения продольных волн в стержне связь между величиной времени релаксации и соответствующими упругими модулями определяется соотношением [296]

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{H_0}{H_\infty} \right) \frac{3H_\infty + G}{3H_0 + G}, \quad (242)$$

где H_0 и H_∞ — модули всестороннего сжатия пористого тела соответственно при $\omega = 0$ и $\omega = \infty$;

G — модуль сдвига, не зависящий от частоты;

τ_0 — величина, зависящая от линейного размера поры (r), коэффициента диффузии вакансий и объемной концентрации пор:

$$\tau_0 \approx \frac{r^2}{3D_b \Delta}.$$

При $r \approx 10^{-5}$ см, $D_b = 10^{-5}$ см²/сек, $\Delta \approx 10^{-3} - 10^{-4}$, $\left(\frac{H_0}{H_\infty} \right) \approx 1$ получается $\tau \approx 10^{-3}$ сек, т. е. дисперсия скорости распространения упругих волн должна отчетливо наблюдаться в области звуковых частот.

С периодическим изменением объема поры, обусловленным распространением волны, связано появление разности фаз между изменением напряжения и деформацией (ϕ — угол запаздывания). В области очень малых частот ($\omega \approx 0$) растворение поры и ее подрастание за счет вакансий происходят, однако скорости изменения деформации и напряжений настолько малы, что успевает произойти превращение, соответствующее данным мгновенным значениям напряжения. В этом случае запаздывание по фазе отсутствует и нет затухания колебаний, обусловленного потерями. Потери отсутствуют также и в области очень больших частот, когда превращение не только не успевает следовать за изменениями напряжения, но практически даже не начинается. Максимум на кривой зависимости $\tan \phi = f(\omega)$ расположен в области таких частот, когда время релаксации процесса установления равновесия такого же порядка, как и время существенного изменения напряжения вблизи поры.

¹ В работе [260] установлена также формула для случая, когда $R^2 \omega \gg D$.

Формула, описывающая связь между $\operatorname{tg} \varphi$ и ω , записывается [296] в виде

$$\operatorname{tg} \varphi \approx \frac{C_0^2 - C_\infty^2}{C_0^2} \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \frac{C_\infty^2}{C_0^2} (\omega \tau)^2}. \quad (243)$$

Из (243) следует, что время релаксации и частота, при которой расположен максимум, связаны соотношением

$$\omega^* \tau = \frac{C_0}{C_\infty}. \quad (244)$$

Зависимость $\operatorname{tg} \varphi = f(\omega)$ можно при не очень высоких температурах экспериментально наблюдать в области небольших частот с использованием широкоизвестной методики изучения внутреннего трения.

В связи с обсуждаемым процессом периодического изменения объема поры при прохождении упругой волны через пористое тело будет иметь место аномально большое поглощение звука, т. е. продольных адиабатических волн.

В области низких частот, которые в данном случае определяются условием

$$\omega t \ll \left(\frac{C_0}{C_\infty} \right)^2, \quad (245)$$

коэффициент линейного поглощения звука на единицу длины стержня с параметрами пористого тела связан формулой

$$\gamma_1 = \frac{\omega^2 \tau}{2 C_0^3} (C_\infty^2 - C_0^2) \sim \frac{\omega^2 r^2}{D \Delta}. \quad (246)$$

Отсюда следует, что поглощение звука с температурой убывает по экспоненциальному закону (в связи с температурной зависимостью D) и в условиях изотермического опыта растет пропорционально квадрату линейного размера пор и квадрату частоты.

В области высоких частот, когда $\omega \tau \gg 1$, коэффициент поглощения, как это и следует ожидать в согласии с физическим смыслом явления, от частоты не зависит, его величина с параметрами пористого тела оказывается связанной соотношением

$$\gamma_1 = \frac{1}{2 \tau C_\infty} \left[1 - \left(\frac{C_0}{C_\infty} \right)^2 \right] \approx \frac{D_B \Delta}{r^2}. \quad (247)$$

Таким образом, в области больших частот коэффициент поглощения и от температуры, и от линейного размера пор зависит по закону, обратному тому, которому подчиняется коэффициент поглощения в области малых частот. Качественно ход зависимости коэффициента поглощения звука в пористом теле от частоты передается кривой рис. 99.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Х. Коттрелл, Дислокации и пластическое течение в кристаллах, Металлургиздат, 1958.
2. В. Т. Рид, Дислокация в кристаллах, Металлургиздат, 1958.
3. A. Smekal, Handbuch der Phys., Bd 24ch. 5, 1933, S. 795.
4. F. Zwicky, Phys. Z. Schrift., Bd 24, 1923, S. 131.
5. M. J. Buerger, The Lineage Structure of Crystals Z. S. für Krist. 89, 1934, p. 195.
6. А. Ф. Иоффе, Физика кристаллов, ГИЗ, 1929.
7. J. I. Frenkel, Über die wärmebewegung in festen und flüssigen Körper, Zeit. für Physic. Bd 35, 1926, S. 652—669.
8. G. J. Taylor, The Mechanism of Plastic Deformation of Crystals, Proc. Roy. Soc. A145, 1934, p. 365.
9. F. Z. Orowan, Tieftemperaturplastizität und Beckersche Formel, Zeit. für Physic., Bd. 89, 1934, S. 605.
10. M. Polany, Über die Art Gitterstörung die einen Kristals Plastisch machen könnte, Zeit für Physic., Bd 1934, S. 660.
11. Дж. Динс, Дж. Вийнард, Радиационные эффекты в твердых телах, М., ИЛ, 1960.
12. Сб. «Примеси и дефекты», Металлургиздат, 1960.
13. Д. Мак Лин, Границы зерен в металлах, Металлургиздат, 1960.
14. Н. С. Фастов, О кинетике остаточной деформации, обусловленной самодиффузионной релаксацией напряжений, ДАН СССР, т. 99, 1954, № 5, стр. 753.
15. Я. Е. Гегузин, В. И. Старцев и др., О помутнении (старении) прессовок из порошков ионных кристаллов, Кристаллография, т. 5, 1960, вып. 2, стр. 295.
16. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, 1948.
17. G. Wagner, W. Schottky, Zeit. f. Phys. Chem., 118, 1930, S. 163.
18. Б. Я. Пинес, Физика твердого тела. К уточнению долговечности под нагрузкой для растянутого тела. т. 1, 1959, вып. 2, стр. 265.
19. H. B. Huntington, Mobility of interstitial Atoms in a Facecentred Metal, Phys. Rev. v. 91, 1953, p. 1092.
20. F. Seitz, On the Generation of vacancies by Moving Deslocations. Adv. in Phys. v. 1, 1952, p. 43.
21. R. S. Barnes, G. B. Redding, A. H. Cottrell, The observation of Vacancy Sources in Metals. Phil. Mag. v. 3, 1958, № 25, p. 97.
22. A. F. Joffe. Ann. der Phys. v. 72, 1923, S. 461.
23. Г. Брукс, Вакансии в решетке и атомы в междоузлиях, Сб. «Примеси и дефекты», Металлургиздат, 1960.
24. J. H. Bartlet, G. J. Dienes, Combined Pains of Vacancies in Copper. Phys. Rev. v. 89, 1953, p. 848.
25. H. B. Huntington, F. Seitz, Mechanism for Self-Diffusion in Metallic Copper. Phys. Rev. v. 61, 1942, p. 315.
26. H. B. Huntington, Self-Consistent Treatment of the Vacancy Mechanism for Metallic Diffusion. Phys. Rev. 61, 1942, p. 325.

27. J. I. Frenkel, Zur theorie der Beweglichen Löchern und Zwischengitteratome in Kristallen, *Acta Phys. chim. URSS* 4, 1936, S. 567.
28. J. W. Kaufman, J. S. Koehler, «The Quenching in of Lattice Vacancies in Pure Au», *Phys. Rev.* v. 88, 1952, p. 149.
29. Б. Г. Лазарев, О. Н. Овчаренко, О влиянии дырок (вакансий) в кристаллической решетке на электрическое сопротивление металла, *ДАН СССР*, т. 100, 1955, № 5, стр. 875.
30. Б. Г. Лазарев, О. Н. Овчаренко, Энергия образования и перемещения вакансий в золоте и платине, *ЖЭТФ*, т. 36, 1959, вып. 1, стр. 60.
31. R. Okkerse, Self-Diffusion of Gold, *Phys. Rev.* v. 103, 1956, p. 1246.
32. С. Д. Герцрикен, Об определении числа дырок и энергии дыркообразования в металлах и сплавах, *ДАН СССР*, т. 98, 1954, № 2, стр. 211.
33. Н. С. Фастов, К теории поведения макроскопических пор в твердом теле, *Проблемы металловедения и физики металлов*, т. 5, Металлургиздат, 1958.
34. В. А. Перваков, В. И. Хоткевич, Калориметрическое определение энергии образования вакансий в золоте, *ДАН СССР*, т. 134, 1960, вып. 6, стр. 328.
35. W. de Sorbo, Colorimetric studies on annealing quenched—in defects in Gold, *Phys. Rev.* v. 117, № 2, 1960.
36. В. И. Хоткевич, Э. Ф. Чайковский, В. В. Зашквара, Скрытая энергия деформации металлов при низкой температуре, *ДАН СССР*, т. 96, вып. 2, 1954.
37. С. Д. Герцрикен, Физика металлов и металловедение, Об энергии дыркообразования в металлах и сплавах, т. 3, 1956, вып. 2, стр. 238.
38. G. J. Meeschan, R. R. Eggleston, Formation energies of Vacancies in Copper and Gold, *Acta Metallurgica*, 1954, № 5.
39. R. O. Simons, R. W. Balluffi, Measurements of equilibrium vacancy concentration in aluminium, *Phys. Rev.*, v. 117, 1960, p. 62.
40. E. W. Müller, Beobachtung von nahezu fehlerfreien Metallkristallen und von Punctdefecten in Feldionenmikroskop, *Zeit f. Phys.*, 156, 1959, S. 399.
41. F. J. Bradshaw, S. Pearson, Quenching Vacancies in Gold, *Phyl. Mag.*, № 2, 1957, p. 379.
42. W. de Sorbo, Energy Released on annealing Quenched—in defects in Gold, *Phys. Rev. Let.*, v. 1, 1958, p. 538.
43. R. Kamel, Vacancy precipitation in quenched Gold from internal fraction measurements, *Acta Met.*, v. 7, 1959, p. 680.
44. С. Д. Герцрикен, Б. Ф. Слюсар, Физика металлов и металловедение, Об определении энергии образования вакансий и их числа в чистых металлах, т. 6, 1958, вып. 3, стр. 812.
45. F. J. Bradshaw, S. Pearson, Quenching Vacancies in Platinum, *Phyl. Mag.*, 1, 1956, p. 812.
46. A. Ascoli, M. Adsente, E. Jermagnoli, A. Manara, Activation energies for the production and Migration the Vacancies in Platinum, *J. Phys. chem. of Sol.*, v. 6, 1958, p. 59.
47. Н. Н. Овчаренко, Физика металлов и металловедение, Закалочные опыты с серебром, т. 11, 1961, № 3, стр. 404.
48. R. O. Simons, R. W. Balluffi, Measurement of the Equilibrium Concentration of lattice Vacancies in Silver near the melting point, *Phys. Rev.*, v. 119, № 2, 1960.
49. A. Ascoli, G. Bachele, E. Jermagnoli, Quenched—in Lattice Vacancies in Copper, *Phys. Rev. Let.*, v. 2, 1959, p. 145.
50. F. J. Bradshaw, S. Pearson, Quenched Vacancies in Aluminium, *Phyl. Mag.*, v. 2, 1950, p. 570.
51. P. E. Doherty, R. S. Davis, The formation of surface pits by the condensation of Vacancies, *Acta Met.*, v. 7, 1959, № 2, p. 118.
52. A. D. Smigelskas, E. O. Kirkendall, Zinc Diffusion in Alpha Brass, *Trans. AIME*, 1946, p. 2071.

53. Б. Я. Пинес, Я. Е. Гегузин, Самодиффузия и гетеродиффузия в неоднородных пористых телах (промежуточные состояния при спекании неоднородных пористых тел), ЖТФ, т. 23, 1953, вып. 9, стр. 1559.
54. А. И. Захаров, Действие излучения на физические свойства и структуру твердого тела, УФН, т. 57, 1955, стр. 525.
55. C. Herring, Surface tension as a Motivation for Sintering, The Phys. of Powder Met., p. 143, N. J.
56. Б. Я. Пинес, О спекании (в твердой фазе), ЖТФ, т. 16, 1946, стр. 737.
57. Б. Я. Пинес, О диффузионной ползучести твердых тел, ЖТФ, т. 27, 1957, вып. 10, стр. 2314.
58. Я. Е. Гегузин, Диффузионная пористость в металлах и сплавах, УФН, т. 61, 1957, вып. 2, стр. 217.
59. Z. Zener, Theory of Growth of Spherical Precipitates from Solid Solution, J. of Appl. Phys., v. 20, № 10, 1949.
60. A. Accorgy, Sursaturation des Lacunes pendant la diffusion dans Les Laitons, Comp. Rend., 240, 5, 1955.
61. Я. Е. Гегузин, К вопросу о зарождении и росте отрицательных кристаллов (пор), возникающих из пересыщенных растворов вакансий, Сб. Рост кристаллов. Изд. АН СССР, 1957, стр. 91.
62. J. Jenkins, Surface effects during the annealing of 70: 30 brass, J. Inst. of Metals, v. 73, 1947, 641.
63. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, Физика металлов и металловедение. Об избыточных вакансиях, возникающих в латуни при испарении цинка (в системе с «источником» вакансий), т. 4, 1957, вып. 3, стр. 400.
64. Л. Д. Ландау, О равновесной форме кристаллов. Сб., посвященный 70-летию акад. А. Ф. Иоффе. Изд. АН СССР, 1951.
65. Г. Г. Леммлейн, К теории заживления трещин в кристалле и о равновесной форме отрицательного кристалла. ДАН СССР, т. 89, 1953, вып. 2, стр. 283.
66. А. А. Чернов, О поверхностном давлении в кристаллах. Кристаллография, т. 3, 1958, вып. 2, стр. 227.
67. Я. И. Френкель, О поверхностном ползании частиц у кристаллов и естественной шероховатости кристаллических граней. ЖЭТФ, т. 16, 1946, вып. 1, стр. 29.
68. В. Бартон, М. Кабрера, Ф. Франк, Рост кристаллов и равновесная структура поверхности, Сб. Элементарные процессы роста кристаллов, ИЛ, 1959, стр. 11.
69. Н. Кабрера, Макроскопические спирали и дислокационная теория роста кристаллов. Сб. Элементарные процессы роста кристаллов, ИЛ, 1959, стр. -26.
70. А. Варма, Рост кристаллов и дислокации, ИЛ, 1958.
71. И. М. Лифшиц, А. А. Чернов, Макроскопические ступени на поверхности кристалла, Кристаллография, т. 4, 1959, вып. 5, стр. 788.
72. Ю. В. Вульф, Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии, Гостехтеоретиздат, М., 1952.
73. R. Schuttlworth, The thermal etching of metals, Metallurgia, 48, 1948, p. 225.
74. B. Chalmers, R. King, R. Schuttlworth, The thermal etching of Silver Proc. Roy. Soc., A 193, 1948, p. 465.
75. Г. М. Плавник, Б. М. Ровинский, Исследование субмикрופористости малопоглощающих материалов методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, ФТТ, т. 2, 1960, № 6, стр. 1099.
76. A. J. W. Moog, The influence of Surface energy on thermal etching. Acta Met., v. 6, 1958, № 4, p. 293.
77. Я. Е. Гегузин, В. В. Карякина, Л. С. Харитонова, Механизм и кинетика развития равновесных форм поверхности произвольного сечения ионных кристаллов, «Рост кристаллов», т. 4, изд. АН СССР, 1963.
78. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, О состоянии поверхности металла при высоких температурах, ДАН СССР, т. 99, 1954, вып. 3, стр. 389.

79. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, О «естественной шероховатости» поверхности поликристалла. Изв. АН СССР, ОТН, 1956, № 1, стр. 108.

80. П. И. Лукирский, Опыты с монокристаллами каменной соли, ДАН СССР, т. 46, № 7, 1945.

81. Л. Б. Эрлих, О природе поверхности поликристалла. Изв. АН СССР, Металлургия и топливо, № 3, 1959, стр. 134.

82. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, О «естественной шероховатости» поликристалла. Изв. АН СССР, Металлургия и топливо, № 3, 1950, стр. 48.

83. A. P. Greenough, R. King, Grain-boundary energies in silver, J. Inst. of Met., v. 8, 1951, p. 415.

84. W. Read, W. Shockly, Dislocations Models of Crystal Grain Boundaries, Phys. Rev., v. 78, 275, 1950.

85. W. W. Mullins, Theory of thermal Grooving, J. of Appl. Phys., v. 28, 1957, № 3, p. 333.

86. W. W. Mullins, P. G. Shewmon, The kinetics of Grain boundary grooving in Copper, Acta Met., v. 7, 1959, p. 163.

87. N. A. Gjostein, F. N. Rhines, Evidence for the Surface diffusion mechanism of thermal grooving in Copper, Acta Met., v. 7, 1959, № 3, p. 224.

88. Н. Мукруга, An interferometric study of grain boundary grooves in tin, Acta Met., v. 3, 1955, № 9, p. 436.

89. Н. Кабрера, Возникновение ямок травления и центра окисления на дислокации. Сб. Элементарные процессы роста кристаллов, ИЛ, 1959, стр. 166.

90. Ф. Ф. Лаврентьев, Л. М. Соيفер, В. И. Старцев, Термическое травление и отжиг двойниковых прослоек в кристаллах сурьмы, Кристаллография, т. 5, вып. 3, 1960.

91. E. S. Machlin, Thermal etching of dislocations in Silver, Dislocations and mechanical properties of Crystals. N. Y., 1957.

92. Н. Suzuki, The thermal etching of dislocations, «Dislocations and mechanical properties of Crystals». N. Y., 1957.

93. G. C. Kuszinsky, Self-diffusion in sintering of metallic Particles, J. of Metals № 2, 1949, p. 169.

94. Б. Я. Пинес, Спекание, крип, отдых, рекристаллизация и другие явления, обусловленные самодиффузией в кристаллических телах, УФН, т. 52, 1954, стр. 501.

95. В. В. Скороход, К феноменологической теории уплотнения при спекании пористых тел. Порошковая металлургия, № 2, 1961, стр. 14.

96. W. W. Mullins, Flattering of a Nearly Plane solid surface due to Capillarity, J. of Appl. Phys., v. 30, 1959, № 1, p. 77.

97. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, О механизме и кинетике сглаживания дефектов на поверхности кристаллов со значительной анизотропией коэффициента поверхностного натяжения. Кристаллография, т. 6, в. 2, 1961, стр. 94.

98. Я. Е. Гегузин, А. А. Шпунт, Исследование процесса высокотемпературного самозалечивания макродефектов на поверхности монокристаллов каменной соли, Кристаллография, т. 4, 1959, вып. 4, стр. 579.

99. G. C. Kuszinsky, Measurment of Self-Diffusion of silver without Radioactive tracers, J. of Appl. Phys., v. 21, № 7, 1950.

100. W. D. Kingery, M. Berg, Study of the initial Stages of sintering solids by Viscous Flow, Evaporation, Cordensation and Self-Diffusion, J. of Appl. Phys., 26, 1955, № 10, p. 1025.

101. J. Dedric, A. Gerd, A. Study of the Mechanism of sintering of Metallic Particles, J. of Appl. Phys., v. 20, 1949, № 11.

102. G. C. Kuszinsky, Study of the sintering of Glas, J. of Appl. Phys., 20, № 12, 1949.

103. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, О высокотемпературном самозалечивании дефектов поверхности кристаллических тел, ДАН СССР, т. 130, 1960, вып. 3, стр. 537.

104. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, Физика металлов и металло-

ведение, О процессе самозалечивания дефектов на поверхности поликристаллической меди, т. 9, 1960, вып. 4, стр. 569.

105. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, О роли вязкого течения при сглаживании дефектов на поверхности твердых тел, Физика металлов и металловедение, т. 11, 1961, стр. 807.

106. О. К. Ботвинкин, Новейшие работы по физико-химии стекла, Гизлепром, М., 1938.

107. Я. Е. Гегузин, И. О. Кулик, Физика металлов и металловедение, Расчет кинетики самозалечивания преднамеренно созданных дефектов на поверхности твердых тел, т. 9, 1960, вып. 3, стр. 379.

108. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, О кинетике залечивания следов «уколов» на поверхности монокристалла каменной соли, Кристаллография, т. 6, 1961, вып. 2, стр. 94.

109. П. Гэй, П. Хирш, Кристаллический характер абрадированных поверхностей, Сб. Свойства металлических поверхностей, ИЛ, 1954.

110. H. G. Hopkins, The surface structure of Polished Cleavage Faces of Calcite, Phil. Mag., v. 21, 1936, p. 820.

111. R. King, ph. Doctor Thesis, Cambridge Univ., 1950, Цит. по сб. Свойства металлических поверхностей, ИЛ, 1954.

112. D. M. Evans, D. N. Lyton, H. Wilman, The deformation of Copper and Iron crystals by unidirectional adrasion, Proc. Rev. Soc., 205A, 17, 1951.

113. И. А. Гиндин, В. С. Коган, Физика металлов и металловедение, Состояние поверхностного слоя монокристалла цинка после шлифовки и отжига, т. 5, 1957, вып. 2, стр. 326.

114. J. Behar, P. Lacombe, G. Chouldron, Journ. des États de Surface, 73, 1945.

115. Я. Е. Гегузин, А. А. Шпунт, Об искажениях и разрушении приповерхностного слоя кристаллов фтористого лития, ДАН СССР, т. 130, 1960, № 4, стр. 755.

116. А. В. Степанов, Задачи структурного анализа деформированного кристалла в связи с новыми данными о механизме сдвигообразования, Изв. АН СССР, сер. физ., 17, 1953, вып. 3, стр. 276.

117. W. G. Johnston, J. J. Gilman, Dislocations velocities, dislocation densities and Plastic flow in LiF Crystals, J. of Appl. Phys., v. 30, 1959, № 2, p. 129.

118. J. J. Gilman, W. G. Johnston, Observation of dislocation in LiF Crystals, J. of Appl. Phys., v. 27, 1956, № 9, p. 1018.

119. Я. Е. Гегузин, О дислокационной структуре приповерхностного слоя монокристаллов после шлифовки, Изв. Высшей школы, Физика, № 6, 1962.

120. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, Л. М. Парицкая, Сглаживание царапин на поверхности меди гальванического происхождения, Физика металлов и металловедение, т. 12, 1961, вып. 1, стр. 42.

121. Я. Е. Гегузин, Г. Н. Ковалев, А. М. Ратнер, Метод определения коэффициента поверхностной само- и гетеродиффузии в кристаллических телах, Физика металлов и металловедение, т. 10, 1960, вып. 1, стр. 47.

122. Е. Д. Щукин, Изучение неоднородностей пластической деформации металлических монокристаллов, Автореферат диссертации, М., 1957.

123. N. F. Mott, A. Theory of Work-hardening of Metall Crystals, Phil. Mag., v. 43, 1952, p. 1151.

124. Н. Ф. Мотт, Разрушение металлов, Сб. Проблемы современной металлургии, т. 1, 1957, стр. 108.

125. A. N. Stroth, A. theoretical calculation of the stored energy in a work-hardened material, Proc. Roy. Soc. A, 1953, 218, 391.

126. A. N. Stroth, The Existence of Microcracks after Gold-Work, Phil. Mag., 2, 13, 1957.

127. А. А. Чернов, О движении включений в твердом теле, ЖЭТФ, т. 31, 1956, вып. 4, стр. 709.

128. A. N. Stroth, The formation of cracks as a result of plastic flow, Proc. Roy. Soc., A, 223, 1954, p. 404.

129. P. Jacquet, Recherches experimentales sur la microstructure de la solution solide cuivre — Zinc 65/35 polycristalline tres faiblement deformée par traction et sur son evolution au recuit entre 200 et 600° C. Acta Mét., v. 2, 5, 1954, p. 752.
130. В. Н. Рожанский, Неравномерности пластической деформации кристаллов, УФН, т. 65, 1958, № 3, стр. 387.
131. В. И. Лихтман, Е. Д. Шукин, Физико-химические явления при деформации металлов, УФН, т. 66, 1958, № 2, стр. 213.
132. Г. Нейбер, Концентрация напряжений, Гостехиздат, М., 1947.
133. L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves, G. W. West, Density changes during the annealing of Deformed Nickel, Phyl. Mag., 1, 1956, p. 528.
134. L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves, G. W. West, The release of energy during annealing of deformed metals. Proc. Roy. Soc., A 232, 252, 1956.
135. A. A. Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc., A 221, 1921, p. 163.
136. I. D. Eshelby, F. C. Frank, F. R. N. Nabarro, The Equilibrium of linear Arrays of Dislocations, Phyl. Mag., 42, 1951, p. 351.
137. Е. Д. Шукин, В. И. Лихтман, О хрупком разрыве монокристаллов цинка, ДАН СССР, 124, вып. 2, 1959, стр. 307.
138. В. И. Лихтман, Л. А. Качанова, Л. С. Брюханова, О хрупком разрушении монокристаллов цинка, ДАН СССР, 120, 1958, стр. 757.
139. F. E. Fujita, Dislocations theory of fracture, Acta Met., 6, 1958, № 8, p. 543.
140. Л. А. Качанова, И. А. Андреева, Е. Д. Шукин, В. И. Лихтман, Закономерности хрупкого разрушения чистых и легированных монокристаллов цинка, Инж. физ. журнал, т. 2, № 7, 45, 1959.
141. Л. А. Качанова, Е. Д. Шукин, В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, О зарождении и развитии трещин в деформируемых кристаллах, ДАН СССР, т. 133, 1960, № 1, стр. 71.
- ✓ 142. В. А. Павлов, Изучение закономерностей пластической деформации и разрушения, Труды Ин-та физики металлов, вып. 20, Свердловск, 1958.
- ✓ 143. В. А. Павлов, К. А. Вшивцева, Физика металлов и металловедение, Развитие трещин в магнии при пластической деформации растяжением, т. 1, 1955, вып. 3, стр. 538.
144. R. Bakish, N. D. Robertson, Structure dependent chemical reaction and nucleation of fracture in Cu_3Au single crystals, Acta Met., v. 4, 1956, № 4.
145. Р. И. Гарбер, Л. М. Поляков, Исследование начальных стадий пластической деформации кристаллов каменной соли, ЖЭТФ, т. 36, 1959, вып. 6, стр. 1625.
146. Р. И. Гарбер, И. В. Обреимов, Л. М. Поляков, Образование ультрамикроскопических неоднородностей при пластической деформации каменной соли, ДАН СССР, т. 108, 1956, № 3, стр. 425.
147. Р. И. Гарбер, Л. М. Поляков, Исследование ультрамикроскопических неоднородностей пластически деформированной каменной соли, Физика твердого тела, т. 11, 1960, вып. 5, стр. 974.
148. С. Н. Журков, В. А. Марихин, А. И. Слуцкер, Изучение субмикроскопической пористости деформированных полимеров, Физика твердого тела, т. 1, 1959, вып. 7, стр. 1159.
149. Б. Я. Пинес, Я. Е. Гегузин, О кинетике спекания спрессованных металлических порошков, ЖТФ, т. 23, 1953, вып. 11, стр. 2078.
150. М. С. Иванкина, Физико-химические свойства и теплота образования твердых растворов щелочно-галлоидных соединений. Автореферат диссертации, Томск, 1959.
151. Е. К. Завадовская, М. С. Иванкина, И. Я. Мелик-Гайказян, Образование пор при отжиге смешанных кристаллов KCl-KBr , Кристаллография, т. 5, 1960, вып. 2, сер. 324.
152. Е. К. Завадовская, М. С. Иванкина, И. Я. Мелик-Гайказян, К вопросу о влиянии отжига на физические свойства твердых раство-

ров щелочно-галлоидных солей, Физика твердого тела, т. 2, 1960, вып. 4, стр. 665.

153. Л. А. Гликман, Свойства стали при повторных нагревах и охлаждениях, ЖТФ, т. 7, 1937, вып. 3, стр. 294.

154. В. И. Архаров, А. К. Семенов, О термической усталости монокристаллов алюминия, ДАН СССР, т. 83, 1952, № 5, стр. 681.

155. А. А. Бочвар, Е. Б. Бровченко, Эффект циклической термообработки в меди, никеле и некоторых однофазных твердых растворах на медной основе, Изв. АН СССР, ОТН, № 11, 1957, стр. 10.

156. А. А. Бочвар, Е. Б. Бровченко, Изменения размеров пластин из медно-цинковых сплавов при циклической термообработке, ДАН СССР, т. 117, № 1, 1957, стр. 75.

157. Чизуик, Келман, Влияние циклической термообработки на уран. Металлургия ядерной энергетики, Доклады на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, М., ИЛ, 1956, стр. 612.

158. А. А. Бочвар, Т. И. Томсон, Развитие пористости в уране под действием циклической термообработки. Атомная энергия, т. 2, 1957, № 6, стр. 520.

159. Л. М. Рыбакова, С. З. Ермольчик, Развитие пористости в меди при циклической термообработке, Физика металлов и металловедение, т. 9, 1960, № 5, стр. 733.

160. А. А. Бочвар, П. К. Новик, Влияние состава сплавов алюминия с цинком на величину изменения размеров образцов при циклической термообработке, ДАН СССР, т. 112, 1957, № 6, стр. 1041.

161. H. Bükle, J. Blin, Micrographic aspects of the diffusion of zinc and aluminium in copper. J. Inst. of Met., № 3, 1952, p. 352, 385.

162. Я. Е. Гегузин, О форме пор, возникающих при взаимной диффузии металлов, ДАН СССР, т. 100, 1955, № 2, стр. 255.

163. W. Sieth, R. Ludwig, Eine Beitrag zur Aufklärung die diffusion-svorgänge im System Cu—Ni, Z. S. für Metallkunde, 45, № 6, 1954.

164. В. И. Архаров, С. Мардешев, Рентгенографическое исследование реакционной диффузии в системе Cu—Zn, Физика металлов и металловедение, т. 1, 1951, № 3, стр. 517.

165. В. И. Архаров, Б. С. Борисов, С. Мардешев, Диффузионный самонаклеп как фактор высокотемпературной деформации. Исследования по жаропрочным сплавам, т. 3, 1959, стр. 120.

166. R. W. Balluffi, Polygonisation during Diffusion, J. og Appl. Phys., v. 23, 1952, p. 1407.

167. J. A. Brinkman, Mechanism of pore formation Associated with Kirkendall effekt, Acta Met., v. 3, 1955, p. 140.

168. R. W. Balluffi, L. L. Siegle, Effect of Grain Boundaries upon pore formation and deminsional changes during diffusion. Acta Met., v. 3, 1955, p. 140.

169. F. Seitz, On the porosity observed in the Kirkendall effect, Acta Met., v. 1, 1953, № 3, p. 355.

170. С. М. Астраханцев, Я. С. Уманский, Исследование микропористости в некоторых металлах, сплавах и порошках методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, Изв. высшей школы, Цветная металлургия, № 6, 1958.

171. М. А. Кристал, О механизме диффузии в объемноцентрированном железе, Научные доклады высшей школы, 1958, № 1, стр. 201.

172. R. S. Barnes, Effekts associated the flow of vacancies in intermetallic diffusion, Proc. Phys. Soc., 65b, 1952, 512.

173. E. O. Kirkendall, Diffusion of Zinc in alpha Brass, Trans. AIME, T. P, 1942, p. 1431.

174. E. O. Kirkendall, L. Thomassen, C. Upthegrove, Rotes of diffusion of copper and zinc in alpha brass. Trans AIME, 133, 1942, p. 186—203.

175. Г. Г. Леммлейн, Перемещение жидкого включения в направлении источника тепла, ДАН СССР, т. 85, 1952, № 2, стр. 325.

176. L. S. Darken, Diffusion, Mobility and Their interrelation through Free Energy in Binary Metallic system. Trans. AIME, T. P, 1948, p. 2311.
177. L. B. Pfeil, The oxidation of Iron and Steel at high temperatures, J. Iron. Steel. Inst., 119, 1929, p. 501.
178. G. Grube, F. Lieberwirth, Z. S. anorg. allg. Chemie, 188, 1930, p. 274.
179. Ф. А. Санталов, Серебряные мембраны, ЖФХ, 15, 1941, стр. 807.
180. Ф. А. Санталов, Порообразование и его влияние на скорость отгонки летучего компонента из твердого сплава, ЖТФ, т. 20, 1950, № 2, стр. 504.
181. W. A. Jonsen, Diffusion Experiments on a Gold-silver Alloy by chemical and Radioactive tracer methods, Trans. AIME, T. P. 147, 1942, p. 331.
182. Б. Я. Пинес, А. Ф. Сиренко, К вопросу об условиях обратимости процесса разрушения металлов под нагрузкой. ДАН СССР, т. 131, 1960, № 6, стр. 1312.
183. Б. Я. Пинес, А. Ф. Сиренко, Проявление эффектов Френкеля и Киркендала при спекании образцов из смесей взаимно диффундирующих металлов, ЖТФ, т. 29, 1959, № 5, стр. 653.
184. Б. Я. Пинес, О явлениях диффузии в металлах и сплавах, ЖТФ, т. 24, вып. 8, 1944.
185. Ф. Никс, В. Шокли, Превращения в сплавах, УНФ, т. 20, 1938, стр. 314.
186. W. Frankel, H. Houben, Z. S. anorg. allg. Chem., 116, 1921, p. 1.
187. W. Seith, A. Kottman, Zur Frage der Volumeränderung von Diffusionskörpern bei der Diffusion in metallischen Mischkristallen, Naturwissenschaften, 2, 40, 1952.
188. Я. Е. Гергузин, Пэк—Ен—Гин, Микроскопическое исследование взаимной диффузии металлов в неоднородных пористых телах, ЖТФ, т. 24, 1954, № 9, стр. 1626.
189. R. W. Balluffi, L. L. Siegle, Diffusion in bimetal, vapor—Solid Couples, J. of Appl. Phys., v. 25, № 5, 1954.
190. Th. Neuman, A. Kottman, Über den Ablauf der Diffusionsvorgänge in Substitutionsmischkristallen, Z. S. für Metallkunde, t. 44, № 4, 1954.
191. W. Seith, R. Ludwig, Dimensionsänderung von Diffusionsproben, Z. S. für Metallkunde, t. 45, № 9, 1954.
192. Я. Е. Гергузин, О влиянии процесса снятия искажений на кинетику начальной стадии крипа металлов с искаженной кристаллической решеткой, Физика металлов и металловедение, т. 6, 1958, № 5, стр. 825.
193. P. Lacombe, L. Beaujarg, J. Inst. Metals, 74, 1948, № 1, p. 48.
194. Я. Е. Гергузин, Н. М. Овчаренко, До питання про роль «домішок» у зародженні дифузійно і пористості, Укр. Фіз. журн., т. 3, 1953, стр. 696.
195. R. Resnick, L. Siegle, Nucleation of Voids in Metals during Diffusion and Creep, J. Inst. of Metals, v. 9, № 1, 1957, sek. II.
196. В. Л. Калихан, Я. С. Уманский, Изучение начальных стадий возникновения диффузионной пористости в сплавах Л62 и Н80Х20 методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, ДАН СССР, т. 132, № 2, 1960.
197. Я. Е. Гергузин, В. В. Кудрик, Крип сплавов на свинцовой основе, Физика металлов и металловедение, т. 7, 1959, вып. 2, стр. 235.
198. F. R. N. Nabarro, Report of a Conference of the Strength of solids, Univ. of Bristol, Phys. Soc. Lond., 1948, p. 75.
199. J. K. Mackenzie, R. Shuttlesworth, A Phenomenological Theory of sintering, Proc. Phys. Soc., B, v. 62, 1949, p. 12.
200. B. H. Alexander, M. H. Dawson, H. P. Kling, The Deformation of Gold wire of High temperature, J. Appl. Phys., v. 22, 1951, p. 439.
201. H. Udin, A. J. Schaller, J. Wulff, The Surface tension of Solid Copper, Trans. AIME, 185, 1949, p. 186.
202. A. L. Prandis, G. M. Pound, Viscous Flow of Copper at High temperature, Trans. AIME, 203, 1955, p. 664.
203. И. М. Лифшиц, В. В. Слезов, О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов, ЖЭТФ, т. 35, 1958, вып. 2, стр. 1401.

204. И. М. Лифшиц, В. В. Слезов, О теории коалесценции твердых растворов, Физика твердого тела, т. 1, 1959, № 9, стр. 479.
205. Я. Е. Гегузин, О сферондизации пор в пористых телах, ЖТФ, т. 24, 1954, вып. 9, стр. 1622.
206. Я. Е. Гегузин, ДАН СССР, т. 92, 1953, № 1, стр. 45.
207. Я. Е. Гегузин, Спекание и вязкое течение аморфных тел. Уч. зап. ХГУ, Труды физ. отд., т. 4, 1953, стр. 119.
208. В. А. Ивенсен, О различии в поведении аморфных и кристаллических (металлических) пористых тел при спекании, ЖТФ, т. 22, 1952, стр. 677.
209. Р. И. Гарбер, В. С. Коган, Л. М. Поляков, Рост и растворение пор в кристаллах, ЖЭТФ, т. 35, 1958, вып. 6, стр. 1364.
210. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, О рельефе металлических порошков, Физика металлов и металловедение, т. 8, 1959, вып. 1, стр. 38.
211. Р. И. Гарбер, В. С. Коган, Л. М. Поляков, Коагуляция пор в полигонизованной каменной соли, Физика металлов и металловедение, т. 4, 1957, вып. 1, стр. 89.
212. Я. Е. Гегузин, Автореферат диссертации, Харьков, 1959.
213. Я. Е. Гегузин, И. М. Лифшиц, О механизме и кинетике «залечивания» изолированной поры в кристаллическом теле. Физика твердого тела, т. 4, вып. 5, 1962.
214. F. N. Rhines, C. E. Birchenall, L. A. Hughes, Behavior of Pores during the sintering Copper Compact. J. of Metals, v. 188, 2, 1950.
215. Я. Е. Гегузин, Л. Н. Парицкая, Исследование коалесценции макроскопических пор в поликристаллических образцах меди, Порошковая металлургия, № 5, 1962.
216. Я. Е. Гегузин, Л. О. Маркон, Б. Я. Пинес, Самодиффузия и вязкое течение (спекание, крип) у спрессованных металлических порошков, ДАН СССР, т. 87, 1952, № 4, стр. 577.
217. Я. Е. Гегузин, Б. Я. Сухаревский, Исследование спекания спрессованных металлических порошков при наличии всестороннего давления. ЖТФ, т. 24, 1954, № 9, стр. 1613.
218. Я. Е. Гегузин, Л. М. Поляков, Исследование влияния давления на залечивание макродефектов в каменной соли с помощью ультрамикроскопа, Физика твердого тела, т. 3, 1961, № 2, стр. 520.
219. Я. Е. Гегузин, Влияние давления на процесс коалесценции и «залечивания» микропор в пористых телах. ДАН СССР, т. 135, 1960, № 4, стр. 839.
220. Я. Е. Гегузин, О влиянии давления на взаимную диффузию металлов в связи с эффектом возникновения диффузионной пористости, ДАН СССР, т. 106, 1956, № 5, стр. 829.
221. R. Barnes, D. Mazej, The effect of pressure upon void formation in diffusion, Acta Met., v. 6, № 1, 1958, p. 1.
222. Б. Я. Пинес, А. Ф. Сиренко, Прямой и обратный эффект Френкеля, ЖТФ, т. 28, 1958, вып. 8, стр. 1798.
223. Т. И. Гудкова, В. С. Горбатов и др., Методика исследования влияния напряжения и деформации на самодиффузию железа, Заводская лаборатория, № 12, 1957, стр. 1438.
224. І. Я. Дехтяр, В. С. Михайленков.— Вплив пластичної деформації на швидкість дифузії у сплавах нікель—молібден, Укр. фіз. журн., т. 3, 1958, № 3.
225. С. М. Астраханцев, Я. С. Уманский, Микропористость порошка окиси бериллия, Научные доклады Высшей Школы, Металлургия, 6, № 3, 226, 1958.
226. С. З. Бокштейн, Т. И. Гудкова, А. А. Жуховицкий, С. Т. Кишкин, О влиянии необратимых изменений структуры, возникающих при пластической деформации, на диффузионную подвижность, ДАН СССР, т. 121, 1958, № 6, стр. 1109.
227. С. З. Бокштейн, С. Т. Кишкин, Л. М. Мороз, Т. И. Гудкова, Изучение диффузии в объеме и по границам зерен металла методом радиографии, ДАН СССР, т. 102, 1955, № 1, стр. 73.

228. Я. Е. Гегузин, Г. Н. Ковалев, Н. Н. Овчаренко, К вопросу о диффузионной «активности» меди гальванического происхождения, *Физика металлов и металловедение*, т. 9, 1960, вып. 1, стр. 62.
229. Э. Ф. Чайковский, Рентгенографическое определение коэффициента гетеродиффузии, Некоторые экспериментальные данные, *Уч. зап. ХГУ, Труды физ. отд. № 7*, 1958, стр. 221.
230. Э. Ф. Чайковский, Некоторые данные о коэффициентах гетеродиффузии в сплавах медь—никель, железо—никель, феррум—хром с искаженной и неискаженной кристаллической решеткой, *ДАН СССР*, 1957, № 4, стр. 716.
231. П. Л. Грузин, Е. В. Кузнецов, Г. В. Курдюмов, Влияние внутризеренной структуры аустенита на самодиффузию железа, *ДАН СССР*, т. 93, 1953, вып. 6, стр. 1201.
232. Б. М. Носков, Е. В. Кузнецов, Г. В. Щербединский, Влияние внутризеренных границ раздела на коэффициент самодиффузии железа в сплавах железо—никель—углерод, *Физика металлов и металловедение*, т. 2, 1956, вып. 3, стр. 489.
233. Я. М. Головчинер, Ю. С. Тяпкин, Явление стабилизации при обратном мартенситном превращении, *ДАН СССР*, т. 193, 1953, вып. 1, стр. 39.
234. А. Д. Тютюник, Г. В. Эстулин, Влияние микроструктуры на диффузию хрома в сплавах на никелевой основе, *Физика металлов и металловедение*, т. 4, 1957, вып. 3, стр. 558.
235. С. Д. Герцрикен, М. П. Прянішніков, Дослідження впливу типу кристаллічних ґрат і всебічного тиску на параметри самодифузії заліза в чистому залізі та у залізі з малими домішками алюмінію, *Укр. фіз. журн.*, т. 3, 1958, № 2.
236. С. Д. Герцрикен, М. П. Прянішніков, Вплив всебічного тиску на параметри самодифузії заліза в сплавах заліза з малими домішками алюмінію, *Укр. фіз. журн.*, т. 3, 1958, № 5, 255.
237. D. Heitkamp, W. Jast, K. Wegener, Die druckabhängigkeit des Kirkendall-effekt am System In—TL, *Z. S. Phys. Chem.*, Bd. 21, HF. 3/4, 1959, S. 121.
238. K. Wagener, Die druckabhängigkeit den selbstdiffusion in system In—TL, *Z. S. Phys. Chem.*, Bd. 21, HF. 3/4, 1959, S. 153.
239. A. J. Shaller, Seminar on the Kinetics of Sintering, *Metalls. Trans.*, 11, 1949.
240. Я. Е. Гегузин, О диффузионной активности металла гальванического происхождения, *ДАН СССР*, т. 124, 1959, № 5, стр. 1045.
241. B. H. Alexander, R. W. Balluffi, The mechanism of sintering of copper, *Acta Met.*, 5, 1957, № 11, p. 666.
242. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, О спекании металлов гальванического происхождения по данным опытов на моделях, *Физика металлов и металловедение*, т. 8, 1959, вып. 5, стр. 714.
243. F. Tümler, Recent work on the theory of sintering in the German Democratic Republic, *Powder Metal*, № 3, 1959.
244. Я. Е. Гегузин, Л. Н. Парицкая, К вопросу о причинах высокотемпературной диффузионной «активности» металлов, *ФММ*, т. 9, 1960, стр. 69.
245. G. C. Kuszinsky, The mechanism of densification during sintering of metallic Particles, *Acta Met.*, v. 4, 1956, № 1, p. 58.
246. B. Clapson, D. Robins, The removal of internal porosity in copper, *Powder Met.*, № 3, 1959.
247. A. P. Greenough, Grain boundaries and sintering, *Nature*, v. 166, 1950, p. 904.
248. Я. Е. Гегузин, Исследование причин диффузионной активности кристаллических тел с макроскопическими неоднородностями структуры, т. 9, 1960, вып. 6, стр. 842.
249. Я. Е. Гегузин, Об энергии активации процесса диффузионной ползучести металлических неупорядоченных твердых растворов замещения, *ДАН СССР*, т. 120, 1958, № 4, стр. 819.

250. И. В. Смушков, Автореферат диссертации, Харьков, 1959.
251. P. A. Beck, J. C. Kremer, L. J. Deter, M. L. Holzworth, Trans. AIME, 175, 1948, p. 372.
252. И. М. Федорченко, Р. А. Андриевский, Активированное спекание порошков. Основы порошковой металлургии, Изд. АН УССР, 1961.
253. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, О микроскопической пикнометрии твердых тел с микрополостями, Порошковая металлургия, № 5, 1962.
254. И. А. Одинг, М. Г. Лозинский, С. Г. Федоров, О перемещении границ зерен нагретого металла, ДАН СССР, т. 91, 1953, вып. 1, стр. 75.
255. G. C. Kuszinsky, B. H. Alexander, A Metallographic study of diffusion interfaces, J. of Appl. Phys., v. 22, 1951, № 3.
256. В. Е. Терлецкий, Изготовление порошка латуни и металлокерамических латунных изделий методом насыщения из газовой фазы, Порошковая металлургия, № 4, 1961.
257. Б. М. Ровинский, В. М. Генкин, Рассеяние рентгеновских лучей металлами в области очень малых углов, ДАН СССР, т. 89, 1953, № 4, стр. 673.
258. В. З. Бугаков, Диффузия в металлах и сплавах, Гостехиздат, М., 1949.
259. М. А. Кривоглаз, А. С. Черевко, Об упругих модулях твердой смеси, Физика металлов и металловедение, т. 8, 1959, вып. 1, стр. 161.
260. М. А. Кривоглаз, Теория затухания упругих колебаний в системах, содержащих растворимые частицы или микрополости, Физика металлов и металловедение, т. 12, 1961, вып. 2, стр. 338.
261. Я. Е. Гегузин, М. А. Махонин, Б. Я. Пинес, Закономерности спекания спрессованных металлических порошков, Труды физ. отд. ХГУ, т. 4, 1953, стр. 103.
262. Л. И. Гальперина, Я. Е. Гегузин, Б. Я. Пинес, И. В. Смушков, Искажения кристаллической решетки и спекание металлических порошков, ДАН СССР, т. 88, 1953, № 2, стр. 265.
263. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, О характере и устойчивости искажений кристаллической решетки металла гальванического происхождения, Изв. вузов, Черная металлургия, № 3, 1960, стр. 165.
264. R. E. Hoffman, D. Turnbull, Lattice and Grain Boundary self-Diffusion in silver, J. Appl. Phys., 22, 1951, № 5, p. 634.
265. D. Turnbull, R. E. Hoffman, The effect of relative crystal boundary orientations on grain boundary diffusion rates, Acta Met., vol. 2, 1954, № 3.
266. B. Okkerse. Self-Diffusion in Lead, Acta Met., vol. 2, 1954, № 3.
267. R. S. Barnes, Diffusion of Copper along the Grain Boundaries of Nickel, Nature, 166, 1950, 1032.
268. W. R. Upthegrove, M. J. Sinnott, Grain boundary Self-Diffusion of Nickel, Trans. ASM, v. 50, 1958, p. 1031.
269. Д. Е. Овсеев, Е. И. Соснина, И. К. Зосимчук, Доклад на совещании по дефектам в кристаллах, Тезисы совещания, Изд. АН УССР, Киев, 1959.
270. R. A. Nickerson, E. R. Parker, Surface diffusion of radioactive silver on silver, Trans. ASM, v. 42, 1950, p. 376.
271. H. Fraunfelder, Die Untersuchung von oberflächenprozessen mit Radioaktivität, Helv. Phys. Acta, 23/4, 1950, p. 347—79.
272. В. И. Архаров, С. М. Клоцман, А. Н. Тимофеев, И. И. Русаков, К вопросу об изучении межкусталлитной диффузии в металлах и сплавах, Исследования по жаропрочным сплавам. Изд. АН СССР, т. 3, 1958.
273. С. Д. Герцрикен, Д. Д. Цицилиано, Определение абсолютного значения коэффициента самодиффузии по границам зерен и ширина границ, Исследования по жаропрочным сплавам, т. 3, 1958, изд. АН СССР.
274. G. Gohen, G. Kuszinsky, Coefficient of Self-Diffusion of Copper, J. Appl. Phys., v. 21, 1950, p. 1339.

275. В. И. Архаров, Н. Н. Скорняков, Об изменениях параметра решетки поликристаллических твердых растворов в связи с межкристаллитной адсорбцией, ДАН СССР, 89, 1953, № 5.
276. N. Hackerman, M. Simpson, Rates of surface Self-Diffusion over the principal planes of a single crystals of Copper, Trans. Farad. Soc. 52, 1956, p. 628.
277. С. З. Бокштейн, С. Т. Кишкин, Л. М. Мороз, Самодиффузия железа в объеме и по границам зерен, Металловедение и обработка металлов, № 2, 1957.
278. В. Ф. Миусков, Современные представления о структуре и свойствах межкристаллических границ. «Сб. «Некоторые вопросы физики пластичности кристаллов», Изд. АН СССР, 1960.
279. Д. Е. Овсеев, И. К. Засимчук, Влияние степени мозаичности на диффузию цинка в кристаллах алюминия, Физика металлов и металловедение, т. 10, 1960, № 5, стр. 743.
280. Д. Г. Долгополов, О коэффициентах диффузии в поликристаллах, Физика металлов и металловедение, т. 13, 1962, вып. 2, стр. 209.
281. А. М. Ратнер, Я. Е. Гегузин, Об эффективном коэффициенте диффузии в поликристаллах, Физика металлов и металловедение, т. 13, 1962, вып. 2, стр. 214.
282. Б. С. Бокштейн, А. И. Магидсон, И. Л. Светлов, О диффузии в объеме и по границам зерен, Физика металлов и металловедение, т. 6, 1958, № 6, стр. 1040.
283. Ле-Клер, Диффузия в металлах, Успехи физики металлов, т. 1, 1956, стр. 224.
284. C. W. Berghout, The influence of elastic strains of the recovery of cold-worked copper, Acta Met., v. 6, 1958, № 10.
285. E. Hart, On the role of dislocations in bulk diffusion, Acta Met., v. 5, № 10, 1957.
286. С. Д. Герцрикен, З. П. Голубенко, Влияние деформации на скорость диффузии, Сб. научн. работ лаборатории металлофизики, Изд. АН УССР, Киев, 1948.
287. Я. Е. Гегузин, Л. Н. Парицкая, Канавки термического травления на поверхности меди с макроскопическими порами, Физика металлов и металловедение, т. 13, 1962, вып. 4.
288. Я. Е. Гегузин, О явлении «роста» при спекании порошков взаимнорастворимых металлов, Уч. зап. ХГУ, Труды физ. отд., т. 7, 1958, стр. 267.
289. Б. Я. Пинес, К уточнению оценки долговечности под нагрузкой, Физика твердого тела, т. 1, 1959, вып. 2, стр. 265.
290. Я. Е. Гегузин, Исследование спекания смесей металлических порошков, Система медь—никель. Изомерные порошки, Физика металлов и металловедение, т. 2, 1956, вып. 3, стр. 406.
291. Дешман, Основы вакуумной техники, М., ИЛ, 1948.
292. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Теория сплошных сред, Физматгиз, М., 1958.
293. Rene J. Bernard, Processes involved in sintering Powder Met., № 3, 1959.
294. Я. Е. Гегузин, Диффузионный крип двухкомпонентных твердых растворов замещения, Физика металлов и металловедение, т. 7, 1959, вып. 4, стр. 572.
295. Дж. Бурке, Д. Тарнбалл, Рекристаллизация и рост зерен, Успехи физики металлов, т. 1, 1956.
296. М. А. Кривоглаз, Теория затухания упругих колебаний в двухфазных смесях, Физика металлов и металловедение, т. 10, 1960, вып. 4, стр. 457.
297. J. Burce. Some Factors Affecting the Rate of Grain Growth in Metals, Trans. AIMME, T. P. 2472, 1948.
298. Б. Я. Пинес, О росте зародышевых трещин, обуславливающих хрупкую прочность тел, ЖТФ, т. 25, 1955, № 8.
299. P. Beck, M. Holzworth, и др. Trans. AIMME, 180 (163), 1949.

300. Clem. Fischer, The influence of grain boundary of the nucleation of secondary phases, *Acta Met.*, v. 3, 1955, № 1.
301. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, Один досвід по міжфазовому поверхневому натягу, *ДАН УРСР*, 1955, № 6, 537.
302. С. Э. Хайкин, Н. П. Бене, О явлении перегрева твердого тела, *ДАН СССР*, т. 23, 1939, № 1.
303. И. В. Салли, Определение величины межфазового поверхностного натяжения по данным о коалесценции, *ДАН УССР*, № 3, 1949.
304. И. В. Салли, Поверхностное натяжение на границе графит—аустенит, *ДАН УССР*, № 2, 1950.
305. И. В. Салли, Поверхностное натяжение на границе цементит—аустенит, *ДАН УССР*, № 4, 1950.
306. В. Н. Льяной, Механизм образования и роста графитных пленок на поверхности при распаде пересыщенных растворов никель—углерод, кобальт—углерод, *Изв. АН СССР, Металлургия и топливо*, № 5, 1961.
307. К. П. Бунин, Н. М. Данильченко, О механизме влияния предварительной закалки на скорость графитизации чугуна, *ДАН СССР*, т. 82, 1952, № 3, стр. 381.
308. К. П. Бунин, Э. Н. Погребной, О влиянии закалки на графитизацию углеродистых сплавов, *ДАН СССР*, т. 100, 1955, № 1, стр. 61.
309. К. П. Бунин, Э. Н. Погребной, О дефектах кристаллической структуры закаленной стали, *Изв. АН СССР, ОТН*, 1955, № 12, стр. 136.
310. К. П. Бунин, Е. Н. Погребний, Про механізм впаву гартування на графітізацію сталі, *ДАН УССР*, № 5, 1955.
311. C. Herring, *J. Appl. Phys.*, v. 21, 1950, p. 437.
312. I. S. Servi, M. J. Grant, *Journ. of Met.*, t. 9, 1951, p. 215.
313. С. Н. Журков, Б. Н. Нарзулаев, Временная зависимость прочности твердых тел, *ЖТФ*, т. 23, 1953, стр. 1677.
314. С. Н. Журков, Т. П. Санфирова, Температурно-временная зависимость прочности чистых металлов, *ДАН СССР*, т. 100, 1955.
315. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, Зависимость долговечности от напряжения, *ЖТФ*, т. 25, 1955, вып. 1, стр. 66.
316. С. Н. Журков, Т. П. Санфирова, Изучение временной и температурной зависимости прочности, *Физика твердого тела*, т. 2, 1960, вып. 6, стр. 1033.
317. Л. Э. Гуревич, В. И. Владимиров, Кинетическая теория прочности, *Физика твердого тела*, т. 2, 1960, № 8, стр. 1783.
318. Я. Е. Гегузин, К вопросу о разрушении при диффузном крипе, *Физика металлов и металловедение*, т. 7, 1959, вып. 5, стр. 742.
319. J. H. Greenwood, D. R. Miller, J. W. Suter, *Intergranular Cavitation in Stressed Metals*, *Acta Met.*, v. 2, 1954.
320. E. S. Machlin, Creep—Rupture by vacancy Condensation, *Journ. of Metals*, 8, 1956, v. 2.
321. N. J. Grant, A. G. Buklin, Creep—Rupture and Recrystallisation of Monel from 100 to 1700° F *Trans ASM*, v. 45, 1953, p. 151.
322. W. W. Mullins, The effect of thermal grooving on grain boundary motion, *Acta Met.*, v. 6, 1958, № 6, p. 414.
323. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, Рекристаллизация в приповерхностном слое металла, *Изв. АН СССР, ОТН*, 1950, № 2, стр. 3.
324. P. C. Fisher, *Journ. of Appl. Phys.*, v. 22, 1951, 74.
325. В. Т. Борисов, Б. Я. Любков, К теории метода определения коэффициента диффузии по границам зерен металлов, *Физика металлов и металловедение*, т. 1, 1955, вып. 2, стр. 298.
326. П. Кулон и Ж. Фридель, Образование каверн на дислокациях.
- Сб. Дислокации и механические свойства кристаллов. ИЛ, 1960, стр. 366.
327. J. N. Heages, J. W. Mitchell, *Phil. Mag.*, 44, 1953, p. 223.
328. S. Amelinckx, *Phil. Mag.*, 1, 1956, p. 269.
329. J. Friedel, *Les dislocations*, Paris, 1956.
330. Б. Я. Пинес, Р. И. Кузнецова, Изменение субмикрופористо-

сти в электролитических пленках металлов при нагревании и под нагрузкой, Физика твердого тела, т. III, 1961, вып. 5, 1475.

331. Я. Е. Гегузин, Л. Н. Парицкая, Об эффекте расширения локализованной пористой области в кристаллическом теле, ДАН СССР, т. 141, 1961, № 4, стр. 833.

332. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, Л. Н. Парицкая, К вопросу о взаимодействии вакансий с границами зерен, ДАН СССР, т. 141, 1961, вып., стр. 603.

333. Я. Е. Гегузин, Л. Н. Парицкая, Собирательная рекристаллизация в поликристаллах с макроскопическими порами, Физика металлов и металловедение, т. 12, 1961, вып. 6, стр. 900.

334. Ю. А. Голомолзина, И. И. Новиков, И. Л. Рогельберг, ДАН СССР, т. 117, 1957, вып. 2, стр. 221.

335. И. А. Одинг, М. Г. Лозинский, С. Т. Федоров, О перемещении границ зерен нагретого металла, ДАН СССР, т. 91, 1953, вып. 1,

336. Э. Л. Андроникашвили, Н. Г. Политов, М. Ш. Гетия, Труды I Всесоюзного совещания по действию ядерных излучений на материале, Атомиздат, М., 1960.

337. G. C. Kuczynski, G. Matsumura and B. D. Cullity, Segregation in homogeneous alloys during sintering, Acta Met., v. 8, 1960, № 3.

338. H. P. Grienough, The deformation of Ag at high temperature, Phil. Mag., v. 43, 1952, 345.

339. Б. С. Бокштейн, Т. И. Гудкова, Оценка факторов, определяющих изменение диффузионной подвижности при деформации, Изв. ВУЗов, Черная металлургия, № 5, 108, 1960.

340. J. K. Mackenzie, Proc. Phys. Soc. (B), 1950, p. 63.

341. В. В. Скороход, Расчет упругих изотропных модулей дисперсных твердых смесей, Порошковая металлургия, № 1, 1961, стр. 50.

342. R. Z. Cobbe, W. D. Kingery, J. Amer. Ceramic Soc., 39, 1956, № 11, p. 337.

343. Ж. Н. Плят, и др. Инж.-физ. журнал, т. 1, 1958, № 6, стр. 96.

344. G. F. Nutig, и др. Phys. Powder Met., 1951.

345. О. А. Чехова, И. Н. Францевич, Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов, вып. 6, изд. АН УССР, 1958.

346. В. В. Скороход, О вязкости некоторых двухфазных смесей, Инж.-физ. журн., т. 3, 1960, вып. 11, стр. 69.

347. Б. Я. Пинес, Н. И. Сухинин, Некоторые закономерности механической прочности у тел, полученных спеканием порошков металлов, ЖТФ, т. 26, 1956, вып. 9, стр. 2076.

348. А. С. Шибанов, Л. М. Шамо́вский, Особенности аддитивного окрашивания щелочноалюидных кристаллов в присутствии активатора, т. 4, 1962, вып. 2, стр. 443.

349. К. Мазанец и Е. Каменская, Измерение поверхностного натяжения на границах зерен аустенита, Физика металлов и металловедение, 1961, 12, вып. 1.

350. Я. Е. Гегузин, В. З. Бенгус, Физика металлов и металловедение, 1, 1955, вып. 2, стр. 269.

351. R. A. Sack, Proc. Phys. Soc., 56, 1946, 729.

352. Doris Kohlman, J. of Appl. Phys., v. 31, 1960, № 3, p. 516.

353. В. Л. Инденбом, А. Н. Орлов, Физическая теория пластичности и прочности, Успехи физ. наук, т. 76, 1962, вып. 3.

354. Н. А. Бриллиантов, И. В. Обреимов, Phys. Zs. der Sowjetunion, 6, 587, 1934.

355. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, УФН, т. 76, 1962, в. 2.

356. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, О кинетике термического травления границ двойников, Физика твердого тела, т. 4, 1962, в. 11.

357. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, Об анизотропии коэффициента поверхностной диффузии, Физика твердого тела, т. 4, 1962, в. 11.

358. Я. Е. Гегузин, О возможном механизме корочного спекания, Порошковая Металлургия, в. 3, 1963.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
43	12 св.	\sim	\approx	Авт.
54	5 св.	\ll	\gg	Считч.
73	11 стр.	\sim	\approx	Авт.
120	13 св.	r^{0*}	r_0^*	Тип.
155	18 св.	$\frac{i_o - i_\phi}{i_\phi - i_\phi}$	$\frac{i_o - i_\phi}{i_\pi - i_\phi}$	Авт.
197	28 св.	$t^{1/}$	$t^{1/2}$	Тип.

Заказ 488