

М. В. Перузия

# Физика спекания

---



Я. Е. Гегузин

# Физика спекания

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,  
ПЕРЕРАБОТАННОЕ  
И ДОПОЛНЕННОЕ



Москва "Наука"  
Главная редакция  
физико-математической литературы  
1984

Гегузин Я.Е. Физика спекания. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1984. — 312 с.

В книге изложены современные физические представления о механизме и кинетике спекания твердых тел — основного процесса технологии металллокерамического производства и производства огнеупорных материалов. Физика процессов спекания представлена как раздел физики реального кристалла, изучающий закономерности переноса массы и пористых структур. Новое издание отличается от предыдущего более полным привлечением представлений о дислокационном и дислокационно-диффузионном механизмах переноса массы в пористых дефектных структурах, а также о переносе вещества механизмом движения макроскопических элементов пористой структуры как целого.

Для исследователей и инженеров-технологов, работающих в области физики реального кристалла и производства металллокерамических и огнеупорных материалов, а также аспирантов и студентов физических и физико-технических специальностей вузов.

Рис. 179. Табл. 4. Библ. 472 назв.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	6
Введение . . . . .	7
<b>Глава 1. Некоторые сведения о реальных кристаллических телах . . . . .</b>	<b>11</b>
§ 1.1. Некоторые физико-химические свойства твердых тел в связи с их дисперсностью . . . . .	11
§ 1.2. Пороговая ползучесть . . . . .	18
§ 1.3. Пороговая ползучесть . . . . .	26
§ 1.4. Ползучесть дефектных структур . . . . .	29
<b>Глава 2. Формирование контакта при припекании одноименных твердых тел (пороговые механизмы) . . . . .</b>	<b>34</b>
§ 2.1. Геометрия контактной области. Движущая сила самопроизвольного припекания . . . . .	34
§ 2.2. Возможные механизмы припекания твердых тел, контактирующих в точке . . . . .	36
§ 2.3. Механизм вязкого течения . . . . .	38
§ 2.4. Механизмы объемной и граничной самодиффузии . . . . .	41
§ 2.5. Механизм поверхностной самодиффузии . . . . .	48
§ 2.6. Механизм переноса вещества через газовую фазу . . . . .	53
§ 2.7. Поворот крупинок в процессе спекания . . . . .	55
§ 2.8. Взаимное припекание крупинок произвольной формы . . . . .	57
§ 2.9. Реальная структура контакта . . . . .	59
§ 2.10. Об эффекте размера частиц. Диаграмма Эшби . . . . .	60
<b>Глава 3. Формирование контакта при припекании бднйменных твердых тел (пороговые механизмы) . . . . .</b>	<b>65</b>
§ 3.1. Припекание кристаллических тел, контактирующих по плоскости . . . . .	65
§ 3.2. Напряжения в зоне контакта . . . . .	70
§ 3.3. Эффекты самоиндентирования и самопрессования . . . . .	75
§ 3.4. Розетки спекания . . . . .	85
§ 3.5. Формирование контакта при наличии прижимающего усилия . . . . .	90
§ 3.6. Электрические эффекты в зоне контакта. Электроискровое спекание . . . . .	93
<b>Глава 4. Припекание разнородных тел . . . . .</b>	<b>96</b>
§ 4.1. Припекание взаимно нерастворимых тел . . . . .	97
§ 4.2. Взаимная диффузия и эффекты, обусловленные неравенством парциальных коэффициентов диффузии . . . . .	100
§ 4.3. Диффузионная гомогенизация в сферических крупинках . . . . .	106
§ 4.4. Распределение напряжений и вакансий в диффузионной зоне сферического образца . . . . .	108
§ 4.5. Порообразование в образцах замкнутой формы . . . . .	110
§ 4.6. Припекание взаимно растворимых твердых тел . . . . .	114
§ 4.7. Взаимное припекание твердых растворов . . . . .	118

§ 4.8.	Припекание с участием жидкой фазы . . . . .	122
§ 4.9.	Роль газовой фазы в процессе припекания разнородных металлов . . .	128
§ 4.10.	Припекание бертолидов нестехиометрического состава (химическое спекание) . . . . .	132
<b>Глава 5. Изолированная пора в твердом теле . . . . .</b>		<b>134</b>
§ 5.1.	Форма изолированной поры в твердом теле . . . . .	134
§ 5.2.	Поле напряжений вокруг изолированной поры . . . . .	140
§ 5.3.	Распределение вакансий вокруг изолированной сферической поры в кристалле . . . . .	142
<b>Глава 6. Залечивание изолированной поры (пороговые механизмы) . . . . .</b>		<b>149</b>
§ 6.1.	Залечивание изолированной поры в однородной изотропной среде . . . . .	150
§ 6.2.	Залечивание изолированной поры в ионном кристалле . . . . .	157
§ 6.3.	Роль границ зерен и дислокаций в залечивании изолированной поры . . . . .	159
§ 6.4.	Залечивание изолированной поры в кристаллах с резко выраженной анизотропией коэффициента поверхностного натяжения . . . . .	167
§ 6.5.	Залечивание изолированной поры в поле температурного градиента . . . . .	170
§ 6.6.	Кинетика залечивания газозаполненной поры . . . . .	173
§ 6.7.	Перемещение поры как целого . . . . .	175
§ 6.8.	Преобразование формы поры . . . . .	182
<b>Глава 7. Залечивание изолированной поры (пороговые механизмы) . . . . .</b>		<b>187</b>
§ 7.1.	Феноменологическое описание залечивания изолированной поры в изотропной среде под влиянием значительного внешнего давления . . . . .	187
§ 7.2.	Дислокационный механизм изменения объема поры. Характерные давления . . . . .	192
§ 7.3.	Кинетика дислокационного залечивания поры . . . . .	197
§ 7.4.	Структура матрицы вокруг поры . . . . .	202
<b>Глава 8. Ансамбль пор в реальном кристаллическом теле . . . . .</b>		<b>206</b>
§ 8.1.	Ансамбль пор в квазивязкой сплошной среде . . . . .	207
§ 8.2.	Коалесценция пор в ансамбле . . . . .	211
§ 8.3.	Коалесценция пор при наличии стоков вакансий. Расширение локализованной пористой области . . . . .	218
§ 8.4.	Ансамбль пор в ионном кристалле . . . . .	224
§ 8.5.	Коагуляция близко расположенных неизомерных пор . . . . .	225
§ 8.6.	Геометрия и механизм уплотнения двухфазной смеси "вещество — пустота" . . . . .	228
§ 8.7.	Реологическое описание спекания . . . . .	231
<b>Глава 9. Спекание однокомпонентных прессовок . . . . .</b>		<b>235</b>
§ 9.1.	Моделирование спекания ансамблей порошинок. Эффект локализации усадки . . . . .	237
§ 9.2.	"Активность" порошков . . . . .	241
§ 9.3.	Сверхпластичность пористой структуры . . . . .	246
§ 9.4.	Кинетика спекания в неоднородном температурном поле . . . . .	251
§ 9.5.	Спекание ультрадисперсных порошков . . . . .	258
§ 9.6.	Заключительная стадия спекания . . . . .	263
§ 9.7.	Феноменологическое описание к-кривых . . . . .	265
§ 9.8.	Влияние давления на уплотнение пористого тела при высокой температуре (горячее прессование) . . . . .	267

<i>Глава 10. Спекание двухкомпонентных прессовок. . . . .</i>	<b>276</b>
§ 10.1. Концентрационная зависимость линейной усадки двухкомпонентных смесей в твердой фазе . . . . .	276
§ 10.2. Явление "роста" при спекании смесей порошков взаимно растворимых металлов . . . . .	281
§ 10.3. Легирование порошков в процессе спекания. Самоактивирование спекания . . . . .	285
§ 10.4. "Холодная" гомогенизация смесей ультрадисперсных порошков . . .	291
§ 10.5. Спекание с участием жидкой фазы . . . . .	294
Литература. . . . .	300

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Второе издание "Физики спекания" выходит в свет через 18 лет после первого — для нынешних темпов развития науки отрезок времени очень немалый, тем более что речь идет о разделе физики реального кристалла, который испытывает на себе активное влияние различных прикладных проблем новой техники. Модернизируя текст первого издания, я встретился с необходимостью написать заново более половины текста, главным образом, в связи со следующим. Представления о поатомном диффузионном транспорте вещества оказались недостаточными для того, чтобы явиться основой описания процесса усадки пористой прессовки во всем диапазоне пористостей, температур и извне приложенных давлений. Явно потребовалось более широко, чем в первом издании, использовать представления о дислокационном массопереносе и представления о транспорте вещества, осуществляющемся не поатомно, а перемещением целых порошинок. Многие особенности процесса спекания обнаруживались при изучении спекания ультрадисперсных порошков, два десятилетия тому назад практически не изучавшихся.

Как и первое издание, нынешняя "Физика спекания" должна быть полезной широкому кругу физиков и инженеров, которые занимаются теорией и технологией спекания, созданием материалов специального назначения из различных композиций порошков металлов, окислов, ионных соединений, изучают диффузионные процессы в кристаллических телах в связи с имеющимися в них дефектами и т.д.

Забывая о том, чтобы современный уровень понимания физики явлений, происходящих при спекании, был отражен правильно, автор, однако, не стремился к библиографической полноте изложения.

С чувством искренней благодарности я обращаюсь к моим ученикам и сотрудникам — В.В. Богданову, Ю.И. Бойко, Т.Г. Гарбовицкой, А.С. Дзюбе, Ю.С. Кагановскому, В.И. Кибцу, Ю.И. Клинчуку, В.Г. Кононенко, Н.А. Макаровскому, В.С. Кружанову, В.П. Мацокину, Л.Н. Парицкой — за сотрудничество и помощь, оказанную при написании и оформлении книги. Искренне благодарю Л.И. Глазмана, сделавшего много конкретных замечаний.

Я благодарен профессорам Бокштейну Б.С., Кривоглазу М.А., Скороходу В.В., Шатту В. за ценные обсуждения различных новых вопросов из области физики спекания.

С особой благодарностью и грустью я вспоминаю имя академика Ильи Михайловича Лифшица, с которым на протяжении многих лет обсуждались практически все основные постановки физических задач по проблеме и возможные пути их решений.

*Автор*

## ВВЕДЕНИЕ

Текст первого издания "Физики спекания" был написан в середине шестидесятых годов, т.е. через двадцать лет после появления первых экспериментальных и теоретических работ, определивших собой начало собственно физического исследования явления спекания. К тому времени были сформулированы основные представления о процессе, которые, как казалось, описывают его внутренне непротиворечиво. Вспомним эти представления.

В классической работе Я.И. Френкеля "О вязком течении твердых тел" [1] была высказана и математически развита ясная физическая идея: самопроизвольное уплотнение пористого тела обуславливается тенденцией к уменьшению избыточной поверхностной энергии, и при этом кинетика процесса определяется скоростью вязкого течения (ползучести) среды, в которой расположены поры. Согласно Френкелю этот процесс является непороговым и осуществляется под влиянием капиллярного (лапласовского) давления, приложенного к участкам свободных поверхностей пористого тела, имеющим ненулевую кривизну. Обсуждаемая теория была построена в предположении, что процессы спекания аморфных и кристаллических тел качественно происходят одинаково, а количественное отличие (в частности, в скорости процесса) обусловлено лишь тем, что коэффициент вязкости вещества пористого тела  $\eta$ , который с коэффициентом диффузии связан зависимостью  $\eta \sim D^{-1}$ , может оказаться у аморфных тел существенно меньше, чем у кристаллических.

Согласно изложенной идее Я.И. Френкеля процесс спекания кристаллических порошков предполагается подобным процессу слияния жидких капель. В плане идейном она оказалась безоговорочно верной.

В работе Б.Я. Пинеса "О спекании в твердой фазе" [2] был указан конкретный молекулярный диффузионный механизм "залечивания" замкнутой поры, расположенной в кристаллическом теле. В этой работе было обращено внимание на то, что известная формула Томсона, определяющая избыточное давление пара над изогнутой поверхностью вещества, не содержит массы частиц, а следовательно, применима к частицам, масса которых равна нулю, т.е. к вакансиям в кристаллической решетке. Это соображение явилось основанием для того, чтобы "залечивание" изолированной поры описать как испарение "капли пустоты" в кристалл; уход вакансий с поверхности поры осуществляется при этом диффузионным механизмом. Подчеркнем, что модельное представление об испарении "капли пустоты" в кристалл естественно следует из термодинамических условий равновесия между подсистемой вакансий и изогнутой поверхностью поры. В работе [2], уточ-



нившей механизм переноса массы в кристаллических пористых структурах, как и в [1], предполагалась непороговость процесса. Изложенные идеи вскоре получили надежную экспериментальную апробацию.

Фундаментальное значение для формирования физики процессов спекания как главы физики твердого тела сыграли пионерские экспериментальные исследования Г.С. Кучинского [3 - 5], который, моделируя процесс спекания объектами простой геометрии (шар - шар, шар - плоскость и др.), впервые показал, что непороговые механизмы массопереноса количественно описывают процесс формирования контакта между частицами в изотермических условиях. В качестве попутного результата в этих исследованиях впервые была установлена принципиальная возможность экспериментально определять коэффициенты самодиффузии в кристаллах без применения техники меченых атомов.

Успех названных работ и множества иных, которые ими были вызваны, определил представление о процессе спекания как процессе непороговом, при котором перенос массы происходит поатомно и не предполагает возможного участия пластической деформации. Убежденность в этом была настолько большой, что, решая задачу о временной зависимости площади контакта между соприкасающимися частицами, молчаливо предполагали, что в исходном состоянии она практически нулевая, что не действуют механизмы, которые могли бы пластически "смять" контакт за время, малое по сравнению со временем диффузионного опыта.

Как уже упоминалось, представления о непороговом диффузионном механизме переноса массы в процессе спекания к середине шестидесятых годов подтверждались большим количеством экспериментальных результатов, полученных, главным образом, в опытах с модельными образцами. Распространение этих представлений на реальные порошковые прессовки встречало, однако, серьезную трудность, заключающуюся в том, что на начальной стадии процесса скорость самопроизвольного уплотнения была аномально большой, на порядки превосходящей ту, которая предсказывалась теорией диффузионного спекания при разумных значениях соответствующих диффузионных констант. Эту так называемую проблему "активности" спекания пытались решать, не отказываясь от идеи непороговости процесса, которая соображениями о принципиальной невозможности пластичности под влиянием напряжений капиллярного происхождения вводилась в ранг неоспоримой [6].

Дальнейшее развитие физики спекания показало, что аномально высокая скорость ("активность") усадки прессовки на начальной стадии является эффектом, который в существенных чертах обусловлен не только диффузионным (термически активируемым) поатомным механизмом. Важными являются кооперативные механизмы переноса массы, обнаруживающие себя в процессах скольжения дислокаций, перемещения порошинок как целого и др. Эти "активные" механизмы действуют, главным образом, на начальной стадии спекания, а диффузионные механизмы определяют кинетику далекой стадии процесса, когда "активные" механизмы себя исчерпывают.

В реальных технологических условиях спекание порошковых прессовок является весьма сложным физико-химическим процессом. В нем сочетаются физические процессы, определяющие перенос массы и, следовательно

но, кинетику уплотнения, и собственно химические процессы, зависящие от температуры и состава газовой среды, в которой происходит отжиг (разложение и восстановление окислов, газовая коррозия и др.). Именно вследствие того, что при отжиге пористой порошковой прессовки одновременно протекает множество процессов, находящихся во взаимосвязи, в литературе имеются различные и иногда несовместимые определения термина "спекание". Я не стану добавлять к ним еще одно и подчеркну лишь, что в этой книге, посвященной физике спекания, в основном будут обсуждаться механизмы и кинетика переноса массы в реальном пористом теле, в конечном итоге приводящие к его уплотнению. Термины "спекание" и "уплотнение" далее будут употребляться на правах синонимов, в частности применительно к однокомпонентным системам.

В исходном состоянии пористое тело, полученное спрессовыванием порошков, является системой, удаленной от состояния термодинамического равновесия одновременно по многим параметрам. Это обусловлено значительной развитостью свободной поверхности отдельных порошинок и поверхности между дисперсными элементами структуры порошинок, наличием микроискажений типа смещений атомов из регулярных позиций в решетке, неравновесных дефектов типа дислокаций, избыточных вакансий, дефектов упаковки; микрополостей внутри порошинок и др. В случае смесей порошков различных веществ неравновесность системы обусловлена также полем градиентов концентрации атомов различных сортов.

Здесь следует подчеркнуть, что на всех этапах становления физики спекания очень большую роль играли эксперименты, выполненные на моделях, освобождающих явление от второстепенных признаков и выпячивающих те основные, которые должны быть прослежены, изучены. Понимание процессов, происходящих в таком сложном физическом объекте, как порошковая пористая перессовка, вряд ли могло бы быть достигнуто без использования моделей. Проблема "физика спекания и модели", пожалуй, заслуживает специального рассмотрения.

Всю сложную последовательность процессов, происходящих при спекании, удобно условно разделить на три стадии, положив в основу разделения чисто геометрический признак, оставляющий в стороне такую существенную характеристику реальной прессовки, как наличие различных дефектов решетки. Имея в виду порошковую прессовку, в которой вначале порошинки соприкасаются лишь на участках, площадь которых мала по сравнению с площадью сечения порошинок, различные стадии процесса спекания можно описать следующим образом.

На начальной стадии отдельные порошинки сохраняют структурную индивидуальность, т.е. граница между ними сохраняется и с ней сохраняется понятие "контакт". Рекристаллизационное смещение границы между отдельными порошинками на этой стадии процесса энергетически нецелесообразно в связи со специфической геометрией области контакта, когда отрыв границы от вершины острого угла контакта связан с увеличением ее протяженности. На этой стадии процесса в структурах с большой пористостью существенный вклад в уплотнение может внести массоперенос вследствие перемещения порошинок как целого, который сопровождается уменьшением избыточной поверхностной энергии пористой структуры.

На второй стадии спекания пористое тело может быть представлено в виде совокупности двух беспорядочно распределенных фаз — фазы вещества и фазы пустоты. На этой стадии замкнутые поры еще не сформировались, а контакты между порошинками уже исчезают и границы между элементами структуры расположены произвольно, вне связи с начальным расположением границ между порошинками.

На третьей стадии в спекающемся теле в основном имеются лишь замкнутые изолированные поры, и уплотнение тела есть следствие уменьшения числа и общего объема изолированных друг от друга пор.

Разумеется, эти стадии четко не разграничены: замкнутые поры могут встретиться в реальной прессовке на ранней стадии процесса и начальные контакты — на заключительной.

Последовательное строгое описание всех физических процессов на различных стадиях спекания связано со значительными трудностями, в частности, из-за сложной геометрии пористого тела на втором (промежуточном) этапе. Поэтому, составляя план книги, я счел удобным прибегнуть к приему, подобному тому, которым пользуются физики-теоретики при формальном описании кинетики процесса в сложной системе. Последовательное поведение системы описывается в предельных ситуациях, когда обособлены либо "контакт", либо "пора", а описание в промежуточной области строится с учетом известного об упомянутых предельных ситуациях. Этой идеей и определено расположение глав в книге.

## НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛАХ

При обсуждении закономерностей процесса спекания возникает необходимость учитывать некоторые специфические особенности реальных кристаллических тел, в частности, обусловленные их дисперсностью. Существенными оказываются также сведения об общих закономерностях высокотемпературного массопереноса, осуществляющегося в режимах непороговой и пороговой ползучести. Как об этом свидетельствует множество экспериментов, кинетика высокотемпературной ползучести оказывается весьма чувствительной к степени совершенства структуры кристалла, временные и температурные зависимости скорости ползучести в существенных чертах определяются дефектами, имеющимися в структуре реального кристалла.

Данная глава посвящена краткому изложению перечисленных аспектов обсуждаемой проблемы.

### § 1.1. Некоторые физико-химические свойства твердых тел в связи с их дисперсностью

При изучении механизма и кинетики процессов, происходящих в спекающемся пористом теле, необходимо иметь в виду особенности фазового равновесия, обусловленные дисперсностью фаз. Это связано с тем, что и порошинки, из которых спрессовано пористое тело ("фаза вещества"), и поры ("фаза пустоты"), как правило, имеют такие линейные размеры, когда эффекты, обусловленные искривленностью границы между сосуществующими фазами, могут оказаться значительными. Особенно существенными эти эффекты оказываются в ультрадисперсных средах, полученных прессованием порошинок, характерный линейный размер которых равен примерно  $10^3$  см и может достигать величины  $10^7$  см.

В области высоких температур, когда диффузионная подвижность атомов и упругость паров достаточно велики, в пористых телах, составленных из дисперсных порошинок и пор, "самопроизвольно" за обозримые времена протекают процессы, обусловленные стремлением системы к уменьшению свободной энергии и, в частности, того слагаемого, которое связано с наличием развитой поверхности. Для описания этих процессов необходимо знать условия на границах раздела "дисперсная порошинка — собственная газовая фаза", "пора — раствор атомарных вакансий в кристаллической решетке порошинки", "дисперсная порошинка вещества *A* — вещество *B*" и др.

Физические характеристики дисперсной фазы, в частности порошинок, могут существенно зависеть от предыстории (метод получения, тепловая

обработка и др.). Здесь нас будут интересовать лишь "равновесные" характеристики дисперсных фаз, которые от макроскопических фаз отличаются лишь характерным размером.

Рассмотрим условия равновесия на границе двух фаз, разделенных поверхностью с ненулевой кривизной [21]. Так как смещение неплоской границы между фазами в общем случае должно сопровождаться изменением энергии системы в связи с изменением площади границы, с наличием искривленной поверхности раздела должны быть связаны сила и соответственно поверхностное давление. Это давление является разностью давлений на границу раздела со стороны сосуществующих фаз.

Равновесие фаз не предполагает равенства давлений со стороны обеих фаз и осуществляется, когда в фазах будут равны температуры и химические потенциалы:

$$T_1 = T_2 = T, \quad \mu_1(P_1, T) = \mu_2(P_2, T) = \mu, \quad V_1 + V_2 = \text{const.}$$

При этих условиях величина  $\Delta P = P_1 - P_2$  определится из требования минимума термодинамического потенциала системы, записанного с учетом граничной энергии [21]:

$$\Phi = -P_1 V_1 - P_2 V_2 + \alpha_{12} S, \quad (1.1)$$

где  $\alpha_{12}$  — поверхностная энергия на границе фаз, а  $S$  — площадь поверхности границы раздела между фазами.

Из условия  $d\Phi = 0$  при  $V_1 + V_2 = \text{const}$  следует

$$P_1 - P_2 = \alpha_{12} dS/dV. \quad (1.2)$$

Учитывая, что в любой точке межфазной граничной поверхности справедливо соотношение  $dS/dV = R_1^{-1} + R_2^{-1}$ , где  $R_1$  и  $R_2$  — главные радиусы кривизны, формулу (1.2) можно переписать в виде

$$\Delta P = \alpha_{12} (R_1^{-1} + R_2^{-1}), \quad (1.3)$$

которая известна как формула Лапласа. В частном случае сферической поверхности, когда  $R_1 = R_2 = R$ ,

$$\Delta P = 2\alpha_{12} R^{-1}. \quad (1.4)$$

Чтобы найти значения  $P_1$  и  $P_2$  порознь, сравним их с величиной  $P_0$  — давлением на плоской границе раздела между фазами:

$$\delta P_1 = P_1 - P_0, \quad \delta P_2 = P_2 - P_0. \quad (1.5)$$

Условие  $\mu_1 = \mu_2$  справедливо при любой форме межфазной поверхности. Варьируя его по кривизне, получим

$$\omega_1 \delta P_1 - \omega_2 \delta P_2 = 0, \quad (1.6)$$

где  $\delta P_1$  и  $\delta P_2$  — малые изменения давлений с кривизной,  $\omega_1$  и  $\omega_2$  — объемы, приходящиеся на одну частицу в сосуществующих фазах. Из (1.4) — (1.6) для случая сферической границы следует

$$\delta P_1 = 2\alpha_{12} \omega_2 R^{-1} / (\omega_2 - \omega_1), \quad \delta P_2 = 2\alpha_{12} \omega_1 R^{-1} / (\omega_2 - \omega_1). \quad (1.7)$$

Для дальнейшего важным является случай, когда величины  $\omega_1$  и  $\omega_2$  существенно различны. Этот случай, в частности, имеет место на границе, разделяющей твердую и газообразную фазы. Он реализуется также и на гра-

нице между кристаллическим телом и порой, при этом сосуществующими фазами являются конденсированная "фаза пустоты" (пора!) и газ атомарных вакансий в кристаллической среде. Формальным основанием воспользоваться соотношениями (1.7) для системы "пора — газ вакансий" является то, что в них не содержится масса частиц, т.е. они справедливы и для "частиц", масса которых равна нулю [2]. Полагая в (1.7)  $\omega_1 \ll \omega_2$  и считая газ (атомов или вакансий) идеальным, т.е.  $\omega_2 = kT/P_2 \approx kT/P_0$ , получим

$$a) \delta P_1 = 2\alpha R^{-1}, \quad б) \delta P_2 = 2\alpha\omega_1 R^{-1} P_0/kT, \quad (1.8)$$

где  $\alpha$  — поверхностное натяжение на границе твердое тело — газ. Из формулы (1.8) с учетом ранее приведенных условий равновесия фаз легко получить [21]

$$P_R/P_0 = \exp(2\alpha\omega/RkT) \approx 1 + 2\alpha\omega/RkT, \quad (1.9)$$

что совпадает с (1.8б).

Изменение давления пара над изогнутой поверхностью конденсированной фазы (жидкость, твердое тело, пора) есть следствие изменения эффективной энергии испарения, которое обусловлено изменением роли поверхностной энергии с изменением кривизны поверхности.

Действительно, при  $T \approx 0$  К, когда поверхностное натяжение  $\alpha$  совпадает с удельной поверхностной энергией, можно записать

$$(Q_{i0} - Q_{iR})n \approx \alpha dS, \quad (1.10)$$

где  $Q_{iR}$  и  $Q_{i0}$  — теплоты испарения частиц с аморфизованной сферической поверхности радиуса  $R$  и плоской поверхности,  $n = 4\pi R^2 dR/\omega$  — число частиц в испарившемся поверхностном слое капли толщиной  $dR$ ,  $dS = 8\pi R dR$  — изменение площади поверхности капли при испарении этого слоя,  $\omega$  — объем, приходящийся на одну частицу. Из (1.10) следует

$$Q_{iR} = Q_{i0} - 2\alpha\omega R^{-1}.$$

Величина  $2\alpha\omega R^{-1}$  имеет, таким образом, смысл энергии, которая выделяется при испарении одной частицы вследствие происходящего при этом уменьшения поверхности капли.

Рассмотрим соотношение (1.8б) применительно к системе "пора — газ вакансий". Так как концентрация вакансий в кристаллической решетке даже в области предплавления температур мала:  $c_{v0} \approx (10^{-3} - 10^{-4})$ , то можно считать, что связь между давлением  $P$  и концентрацией  $c_{vR}$  линейна. Это означает, что вблизи искривленной поверхности кристалла концентрация вакантных узлов не совпадает с равновесной вблизи плоской поверхности в объеме кристалла ( $c_{v0}$ ), так что  $\Delta c_{vR} = c_{vR} - c_{v0}$  определится соотношением, вытекающим из (1.8б):

$$\Delta c_{vR} = \underline{c_{v0}} \frac{2\alpha\omega_v}{RkT}, \quad (1.11)$$

где  $\omega_v \approx \omega$  — объем, приходящийся на вакансию в кристалле.

Как это следует из (1.11), концентрация вакансий отклоняется от равновесной не только вблизи поверхности, ограничивающей замкнутую пору или малую частицу, но и вблизи участков незамкнутой границы "кристалл — пустота", имеющих ненулевую кривизну; при этом вблизи выпуклой по-

верхности концентрация вакансий понижена, а вблизи вогнутой — повышена. Физически это можно истолковать следующим образом. Участки с ненулевой кривизной характеризуются избыточной поверхностью, и система естественно стремится к ее уменьшению. В области выпуклого участка это может быть достигнуто уменьшением прилежащего объема. При неизменном числе частиц уменьшение объема наступит, если часть равновесных вакансий будет замещена атомами, т.е. концентрация вакансий повысится.

Аналогичное рассуждение приводит к необходимости повышения концентрации вакансий вблизи вогнутого участка поверхности, так как уменьшение поверхности может быть следствием увеличения прилежащего объема, т.е. появления избыточных вакансий.

С изменением линейного размера кристаллической крупинки должны изменяться некоторые ее физико-химические и структурные характеристики [7,8]. Обсудим некоторые из них.

Ультрадисперсные крупинки, так называемые кластеры, характерный линейный размер которых близок к  $10^{-7}$  см, могут не обладать элементами симметрии, свойственными данному веществу в макроскопической фазе. Их структура может обнаруживать ближний порядок, свойственный жидким и аморфным телам [8]. В случае, если силы межатомного взаимодействия являются центральными, естественно ожидать формирования плотноупакованных структур. Как это показано в [9], если создавать ультрадисперсную частицу, последовательно присоединяя к ней одиночные атомы, наиболее плотными окажутся следующие конфигурации: правильный треугольник, тетраэдр, правильная бипирамида и т.д.

Специфическая особенность ультрадисперсных порошков состоит в том, что значительная часть составляющих их атомов расположена на поверхности. Применительно к плотноупакованным структурам эта часть определяется оценкой  $\chi = n_s/n_v \approx (R/a)^2 / (R/a)^3 \approx a/R$ . При межатомном расстоянии  $a \approx 3 \cdot 10^{-8}$  см и  $R \approx 3 \cdot 10^{-7}$  см значение  $\chi \approx 10^1$ .

Одна из особенностей структуры ультрадисперсных частиц состоит в том, что под влиянием лапласовского давления в их объеме может уменьшиться межатомное расстояние [10]. Этот эффект может оказаться вполне реальным, так как лапласовское давление  $P = \alpha/R$  при  $R \approx 10^{-6}$  см и  $\alpha \approx 10^3$  эрг/см<sup>2</sup> достигает значения  $P \approx 10^9$  дин/см<sup>2</sup>. Относительное уменьшение межатомного расстояния определяется равенством

$$(\Delta a)/a \approx \varphi \kappa \alpha / 3R,$$

где  $\varphi \approx 1$  — множитель, учитывающий форму частицы,  $\kappa = -V^{-1}(\partial V/\partial P)_T$  — изотермический коэффициент сжимаемости. При  $\kappa \approx 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/дин и указанных выше значениях  $\alpha$  и  $R$  оказывается  $(\Delta a)/a \approx 3 \cdot 10^{-4}$ . Такое значение  $(\Delta a)/a$  может быть определено, в частности, методом дифракции электронов [10].

Изложенные соображения и оценки, относящиеся к размерной зависимости  $(\Delta a)/a \sim \alpha/R$ , основаны на предположении о том, что линейный размер частиц является единственным параметром, определяющим  $(\Delta a)/a$ . В указанном смысле зависимость является эффектом геометрическим. Экспериментально этот эффект надежно не подтвержден. Результаты имеющихся опытов отличаются значительным разбросом, зависи-

мость  $(\Delta a)/a \sim -\alpha/R$  себя отчетливо не обнаруживает, на соответствующих кривых иногда наблюдается излом. Имеются опыты, в которых наблюдался рост параметра решетки с уменьшением размера частицы.

Перечисленные факты свидетельствуют о том, что обсуждаемый эффект зависит от неучтенных в приведенной формуле зависимостей и  $\alpha$ , и  $k$  от размера крупинки, которая, будучи ультрадисперсной, обнаруживает свойства, отличающие ее от массивной фазы (подробнее см. [68]).

В объектах, имеющих хотя бы один малый размер (крупинки, "усы", пленки), могут измениться условия фазового равновесия. В них могут оказаться стабильными фазы, которые в массивных образцах не обнаруживаются. Одним из проявлений этого эффекта является понижение температуры плавления дисперсных крупинок. Обсудим это явление.

Проявление размерного эффекта в условиях фазового равновесия может заключаться в том, что в области температур, близких к температуре фазового перехода, в крупинках, размер которых меньше некоторого граничного  $R_f$ , равновесной (устойчивой) будет высокотемпературная фаза. Это означает, что в ансамбле крупинок (порошинок), подчиненном некоторой функции распределения по размерам, могут обнаруживаться крупинки в различных фазовых состояниях.

Установим связь между радиусом крупинки  $R_f$ , константами системы и температурой опыта. Размер  $R_f$  следует из условия равенства химических потенциалов вещества в крупинках, находящихся в различных фазовых состояниях:

$$\mu_0^I + 2\alpha^I \omega^I / R_f = \mu_0^{II} + 2\alpha^{II} \omega^{II} / R_f \quad (1.12)$$

При температуре  $T \lesssim T_f$ , когда  $\Delta T / T_f = (T_f - T) / T_f \ll 1$  ( $T_f$  — температура фазового перехода в массивных образцах),  $\mu_0^I - \mu_0^{II} \approx Q_f \Delta T / T_f$ , где  $Q_f$  — теплота фазового перехода. Учтя это и полагая  $\omega^I \approx \omega^{II} \approx \omega$ , из (1.12) получим

$$R_f = 2\omega \Delta\alpha (\Delta T)^{-1} T_f / Q_f, \quad \Delta\alpha = \alpha^I - \alpha^{II}. \quad (1.13)$$

Условие (1.12) может быть использовано для нахождения связи между истинной температурой плавления крупинки  $T$  и ее радиусом  $R$ :

$$T = T_f (1 - 2\omega \Delta\alpha / R Q_f). \quad (1.14)$$

В связи с тем, что  $R_f \sim (\Delta T)^{-1}$  при температуре достаточно близкой к  $T_f$ , обсуждаемый размерный эффект может наблюдаться в ансамбле достаточно крупных частиц. Впервые он был обнаружен и объяснен в работах Б.Я. Пинеса и А.И. Бублика [15, 16].

Так как добавка к химпотенциалу, обусловленная дисперсностью,  $\Delta\mu \sim \alpha\omega/R$ , то с уменьшением размера частицы предпочтительней будет образование фаз с меньшей поверхностной энергией, с более плотной упаковкой. Так, например, по указанной причине в металлических крупинках ГЦК решетка преимущественнее ОЦК решетки. Именно поэтому с уменьшением размера крупинок ГЦК фаза будет сохраняться, а ОЦК фаза может претерпеть фазовый переход.

Обсуждаемые размерные эффекты экспериментально исследовались во многих работах, в которых изучались фазовые состояния в твердофаз-



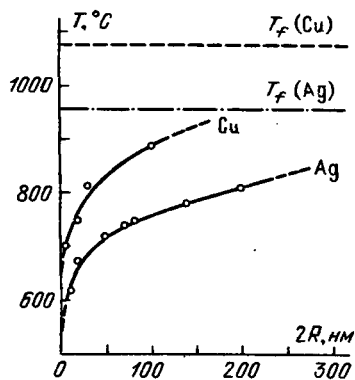


Рис. 1.1. Зависимость температуры плавления крупинок серебра и меди от их среднего размера [14].

ных тонких пленках [7, 8, 15, 16]. Большое количество исследований посвящено плавлению малоразмерных объектов.

Экспериментально понижение температуры плавления дисперсных порошков наблюдалось во многих работах [11–14]. Такаги [12] наблюдал понижение температуры плавления высокодисперсных частиц металла, которые конденсируются на аморфной подложке в вакууме. Момент

расплавления регистрировался электронографически. Такаги обнаружил, что частицы свинца с линейным размером  $5 \cdot 10^6$  см плавилась на 7 К ниже температуры плавления массивного металла, а имеющие размер  $5 \cdot 10^7$  см, — на 41 К ниже. Плавление тонких слоев висмута и олова исследовалось авторами работы [11], наблюдавшими слой конденсата переменной толщины. В согласии с соотношением (1.14) показано, что изменение температуры плавления пленки конденсата, имеющего зернистую структуру, убывает с ростом линейного размера частиц.

Тщательные измерения зависимости температуры плавления дисперсных частиц от их линейного размера выполнены в работах [13, 14], где изучалось плавление сферических крупинок серебра и меди, расположенных на угольной подложке. Образцы получались конденсацией из молекулярного пучка и расплавились в среде, где поддерживался вакуум  $10^9$  —  $10^{10}$  мм рт. ст. Полученные зависимости температуры плавления от диаметра сферических крупинок меди и серебра изображены на рис. 1.1 сплошными кривыми, которые удовлетворительно описываются соотношением (1.14) при значениях констант  $\Delta\alpha = 10$  эрг/см<sup>2</sup> и  $Q_f = 10^{10}$  эрг/см<sup>3</sup>. Как это следует из рис. 1.1, экспериментально наблюдающееся понижение температуры плавления крупинок меди и серебра достигает  $\Delta T \approx 400$  К.

Обсудим вопрос о вакансиях и дислокациях в ультрадисперсных порошках. Так как в единичном объеме макроскопического кристалла число вакансий  $n_{v0} = c_{v0}/\omega$ , то в сферической порошок радиуса  $R$  число вакансий

$$n_{vR} = (c_{vR}/\omega) 4\pi R^3/3 = (c_{v0}/\omega) 4\pi R^3/3 \exp(-2\alpha\omega/RkT).$$

Очевидно, из условия  $n_{vR} = 1$  следует граничный размер  $R_v^*$  порошок, так что при  $R < R_v^*$  порошок может оказаться свободной от вакансий. Легко убедиться, что, например, применительно к золоту при  $T = 600$  К, ( $c_{v0} \approx 10^7$  —  $10^6$ ) величина  $R_v^* \approx 10^6$  см. Флуктуационно возникшая одиночная вакансия, время ожидания которой увеличивается с уменьшением  $R$ , за время  $\tau \approx R^2/D_v$  диффузионно выйдет за пределы порошок. При  $R \approx 10^6$  см и  $D_v \approx 10^6$  см<sup>2</sup>/с время  $\tau \approx 10^6$  с.

Заметим здесь также, что свободные ультрадисперсные порошок, ограниченные выпуклой поверхностью, должны выталкивать из себя дислокационную линию, так как ее смещение от центра порошок сопровождается

дается укорочением линии и, следовательно, уменьшением связанной с ней энергии. Легко убедиться, что выгалькивающее напряжение имеет размерную зависимость типа  $\sigma \sim R^{-1}$ .

В заключение сделаем замечания о форме дисперсных частиц. Как правило, в реальных случаях она далека от равновесной и зависит от способа получения частиц. Однако именно дисперсным частицам наиболее просто придать истинно равновесную форму, которая устанавливается при высоко-температурном отжиге в замкнутом объеме [17].

Равновесная форма кристаллических дисперсных частиц определяется условием минимума свободной поверхностной энергии и может быть воспроизведена по правилу Вульфа. Согласно этому правилу равновесная гранка образуется совокупностью поверхностей, перпендикулярных к радиус-векторам, длина которых, отсчитываемая от начала координат, пропорциональна  $\alpha$ . Л.Д. Ландау [18] показал, что  $\alpha$ , являясь функцией ориентации грани, имеет весьма своеобразный характер. С одной стороны, разность значений  $\alpha$  для двух кристаллических плоскостей со сколь угодно близкими направлениями нормалей тоже сколь угодно мала, т.е. является непрерывной функцией ориентации грани. С другой стороны, она ни в одной точке не имеет определенной производной. В [18] показано, что для семейства плоскостей, пересекающихся вдоль одной прямой ( $\varphi$  — угол поворота вокруг этой прямой, определяющий направление плоскости), функция  $\alpha(\varphi)$  имеет для каждого значения  $\varphi$  две различные производные — в направлении уменьшения и увеличения угла  $\varphi$ . Своеобразный характер функции приводит к тому, что равновесная форма кристалла, определяемая правилом Вульфа, будет содержать плоские участки, соответствующие кристаллическим плоскостям с небольшими значениями индексов; при этом величина участков уменьшается с увеличением индексов. Практически это означает, что в равновесной гранке будет представлено небольшое число плоских поверхностей, которые не пересекаются вдоль прямых, а соединены закругленными участками.

Время  $\tau$  установления равновесной формы частицы убывает с линейным размером частицы. При размере частиц  $L \approx 10^{-4}$  см равновесная форма устанавливается вследствие поверхностной диффузии атомов. В этом случае  $\tau \sim D_s^{-1}$ , где  $D_s$  — коэффициент поверхностной диффузии [20, 22]. Экспе-

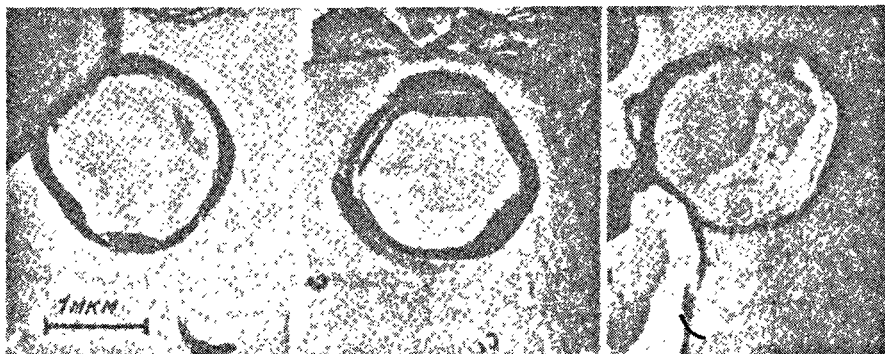


Рис. 1.2. Снимки дисперсных частиц золота, полученные в электронном микроскопе [19].

риментально равновесная форма дисперсных металлических частиц наблюдалась в [19]. Крупинки золота, серебра, меди, никеля и железа ( $L \approx \approx 10^{-4}$  см) длительно отжигались в замкнутом объеме. Их форма изучалась с помощью электронного микроскопа. На рис. 1.2 представлены типичные равновесные формы крупинок золота, согласующиеся с предсказаниями теории.

Заметим, что форма ультрадисперсных крупинок обнаруживает отклонения от описанной равновесной огранки. В частности, обнаруживается тенденция к некоторому выпучиванию граней. То обстоятельство, что значительная доля атомов оказывается на поверхности, должно налагать на теорему Вульфа размерное ограничение.

## § 1.2. Непороговая ползучесть

Спекание тела, содержащего изолированные поры или являющегося ажурной конструкцией, в которой перемежаются соприкасающиеся порошинки и пустота, сопровождается ползучестью вещества этого тела. При прочих равных условиях (объем пор, их форма и распределение по размерам, вещество и структура матрицы) кинетика уплотнения в существенных чертах будет зависеть от того, какой из механизмов деформации (ползучести) матрицы окажется определяющим. В связи с этим важно обсудить возможные механизмы деформации кристаллических тел в области высоких температур, когда спекание происходит за обозримое время.

При температуре, достаточно высокой для того, чтобы термически активируемое диффузионное перемещение атомов осуществлялось с надлежащей скоростью, следует различать непороговые механизмы, которые могут определять деформирование при сколь угодно малых напряжениях  $\sigma$ , и механизмы пороговые, которые могут проявить себя при напряжениях, превосходящих некоторое предельное значение  $\sigma^*$ . В [23, 24] величина  $\sigma^*$  названа пределом линейной ползучести.

При непороговом механизме деформирования ( $\sigma < \sigma^*$ ) скорость деформации  $\dot{\epsilon}$  и напряжение  $\sigma$  связаны соотношением

$$\dot{\epsilon} = k \sigma \quad (1.15)$$

и кристаллическое тело ведет себя подобно ньютоновской жидкости ( $\dot{\epsilon} \sim \sigma$ ) с тем, однако, существенным отличием, что коэффициент текучести  $k$  зависит от структурного состояния тела и может изменяться со временем.

При  $\sigma > \sigma^*$  возбуждаются пороговые механизмы, при которых ползучесть может явиться следствием перемещения дислокаций, сопровождающегося преодолением различного рода препятствий. При таких напряжениях могут одновременно действовать пороговые и непороговые механизмы и, таким образом,

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_n + \dot{\epsilon}_p = k\sigma + m(\sigma - \sigma^*)^n, \quad (1.16)$$

где  $k$ ,  $m$  и  $n$  — константы, зависящие от реальной структуры кристаллического тела. Пороговое напряжение  $\sigma^*$  определяется конкретным механизмом торможения движущихся дислокаций. Последовательная теория высокотемпературной ползучести, используя представления о конкретном механизме

переноса массы, должна описать физический смысл и определить значение констант в формулах (1.15) и (1.16).

Атомарный механизм ползучести кристаллических тел, как и механизмы иных типов деформации, заключается в перемещении различных дефектов кристаллической решетки. В связи с этим следует различать ползучесть в стационарном режиме, когда концентрация дефектов оказывается практически не зависящей от времени, и в режиме, когда ползучесть сопровождается отжигом ("истощением") дефектов.

В данном параграфе обсуждена непороговая ползучесть, пороговой посвящен следующий.

Общим признаком всех механизмов непороговой ползучести является направленный диффузионный поток точечных дефектов, который осуществляется под влиянием разности их химического потенциала. С учетом зависимости химического потенциала от локального значения напряжения  $\sigma$  применительно к вакансиям эта разность определится формулой

$$\Delta\mu = kT \ln(c_v/c_{v0}) + \omega \Delta\sigma, \quad (1.17)$$

здесь  $c_{v0}$  и  $c_v$  — соответственно равновесная и локальная концентрации вакансий при температуре  $T$ ;  $\omega$  — атомный объем;  $k$  — постоянная Больцмана. Плотность направленного диффузионного потока вакансий, обуславливающего ползучесть, может быть записана в виде

$$J_v = -D_v \nabla c_v / \omega, \quad (1.18)$$

где  $D_v$  — коэффициент самодиффузии и  $\nabla c_v = c_{v0} \nabla \mu_v / kT$  — градиент концентрации вакансий, обусловленный градиентом химического потенциала  $\nabla \mu_v$ .

Непороговая (диффузионная) ползучесть может осуществляться в поле неоднородных напряжений (восходящая диффузия [25, 26]). Она может осуществляться также в поле однородных, но неизотропных напряжений. В этом случае градиент концентрации дефектов определяется граничными условиями, согласно которым на разных участках границ раздела между элементами реальной структуры поддерживаются различные значения химических потенциалов. Практически это достигается некоторым распределением вдоль поверхности нормальных напряжений  $\sigma_n$ , которые изменяют локальное значение химического потенциала на величину

$$\Delta\mu_v \approx \omega \sigma_n, \quad (1.19)$$

определяющую локальное пересыщение вакансиями <sup>1)</sup>

$$\Delta c_v \approx c_{v0} \Delta\mu_v / kT = c_{v0} \omega \sigma_n / kT. \quad (1.20)$$

Конкретные механизмы непороговой ползучести и соответственно величины коэффициента текучести зависят от реального распределения источников и стоков вакансий. Впервые идея конкретного механизма диффузионной ползучести, основанная на представлении о том, что роль источников и стоков вакансий играют границы раздела между зернами или мозаичными блоками, была предложена в работах Ф. Набарро [27] и К. Херринга [28]. Эта идея заключается в следующем.

<sup>1)</sup> Соотношение (1.20) совпадает с (1.11) при  $\sigma_n = 2\alpha/R$ .

В пределах каждого из элементов структуры возникает градиент концентрации вакансий  $\nabla c_v \approx \Delta c_v/l$  ( $l$  – характерный линейный размер элемента структуры) и обусловленный им диффузионный поток вакансий или, что то же, поток атомов в противоположном направлении. Этот поток может привести к изменению формы соответствующего элемента структуры без изменения его объема. Существенным в этом процессе является то, что неоднородные диффузионные потоки в пределах отдельного элемента структуры осуществляются в условиях, когда макроскопический поток в масштабах всего тела отсутствует.

Деформирование всех элементов структуры, т.е. кристаллического тела как целого, является процессом самосогласованным в том смысле, что на границах раздела не возникают нарушения сплошности или уплотнения, и изменения формы данного элемента структуры зависят от изменения формы элементов, находящихся с ним в непосредственном соседстве (рис. 1.3). Этот процесс подобен деформированию совокупности соприкасающихся резиновых оболочек, заполненных песком, вследствие пересыпания песка в каждой из них. Самосогласованное изменение формы элементов структуры приводит к направленному перемещению их центров тяжести, которое подобно перемещению молекул при течении вязкой жидкости.

Полное решение задачи о самосогласованном изменении формы блоков в процессе диффузионной ползучести с учетом возможного взаимного проскальзывания блоков вдоль границ было дано И.М. Лифшицем [29].

Описание кинетики деформирования сводится к установлению зависимости между несферическим слагаемым напряжений и скоростью деформации. Имея в виду описанный механизм диффузионно-вязкого изменения формы блоков, можно записать следующую оценку скорости деформации:

$$\dot{\epsilon} \approx D_v \partial^2 c_v / \partial x^2 \approx D_v \Delta c_v / l^2. \quad (1.21)$$

Воспользовавшись соотношениями (1.20) и (1.21), получим

$$\dot{\epsilon} \approx D_a \omega \sigma_n / k T l^2. \quad (1.22)$$

В (1.22) учтено, что  $D_a = c_v D_v$ . Из (1.15) и (1.22) следует оценка коэффициента текучести  $\kappa$  и соответственно коэффициента вязкости  $\eta = \kappa^{-1}$ ):

$$\eta \approx l^2 / \gamma, \quad \gamma = D_a \omega / k T. \quad (1.23)$$

Учтя возможный вклад диффузии вдоль границ в преобразование формы блоков<sup>2)</sup> и предполагая аддитивность объемных и поверхностных потоков, можно получить следующее выражение для эффективного коэффициента текучести:

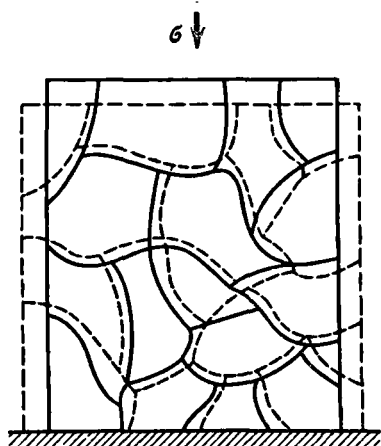
$$\tilde{\kappa} \approx \kappa (1 + D_{гр} \delta_{гр} / D_a l), \quad (1.24)$$

здесь  $\delta_{гр}$  – ширина приграничной зоны, где диффузия характеризуется коэффициентом  $D_{гр}$ . В случае, когда  $l \leq l^* \approx D_{гр} \delta_{гр} / D_a$ , определяющим

<sup>1)</sup> Квадратичная зависимость  $\eta$  от  $l$  естественно следует из того, что время, необходимое для эквивалентного преобразования подобных элементов структуры, которые отличаются лишь размером, пропорционально квадрату размера.

<sup>2)</sup> Последовательное решение задачи о диффузионной ползучести, контролируемой граничной диффузией, дано в работе [30].

Рис. 1.3. Схема деформирования кристаллического тела вследствие диффузионно-вязкого преобразования формы блоков (механизм Набарро – Херринга – Лифшица).



будет механизм граничной диффузии, и тогда

$$\eta_{ГР} = l^3 / \gamma_{ГР}, \quad \gamma_{ГР} = D_{ГР} \omega \delta_{ГР} / kT. \quad (1.25)$$

При значениях констант, определяющих  $\tilde{\kappa}$  ( $D_{ГР}/D_a \approx 10^4$ ,  $\delta_{ГР} \approx 10^{-7}$  см), соотношение (1.25) может оказаться справедливым в случае весьма мелкодисперсных структур, когда  $l \approx 10^3$  см.

В обсуждаемом механизме предполагается, что границы раздела между элементами структуры являются единственными источниками и стоками вакансий.

В [29] указано условие, необходимое для того, чтобы дислокационная граница могла быть коллективным виртуальным стоком или источником вакансий:

$$\varphi^2 / \ln \varphi \gg b / l_6, \quad (1.26)$$

где  $\varphi$  – угол дезориентации соседних блоков,  $b$  – длина вектора Бюргерса,  $l_6$  – характерный линейный размер блока.

В [29] указано и более жесткое ограничение, налагаемое на  $\varphi$ . Это ограничение связано с тем, что самосогласованное изменение формы блоков предполагает возможность их взаимного скольжения вдоль границ. Учет необходимости скольжения приводит к требованию

$$\varphi^2 \gg b / l_6. \quad (1.27)$$

При  $b = 3 \cdot 10^{-8}$  см,  $l_6 \approx 10^{-3}$  см имеем  $\varphi \gg 10^{-2}$ .

Если условие (1.27) не выполняется, то удлинение образца как целого будет определяться диффузионным потоком в масштабе всего образца. В этом случае роль источников и стоков вакансий будут играть соответственно внешние (торцевые и боковые) поверхности образца, и под величиной  $l_6$  следует понимать характерный линейный размер образца как целого. Практически это означает, что механизм диффузионно-вязкого преобразования формы блоков "заперт".

Изложенное описание механизма и кинетики диффузионно-вязкой ползучести относится к идеализированному кристаллическому телу, где сетка "аморфизованных" границ является единственным признаком неравновесности. Между тем в реальных объектах имеется значительное количество одиночных краевых дислокаций, неконсервативное движение ("переползание") которых в поле напряжений может существенно определять кинетику ползучести. При таком движении происходит наращивание или укорачивание незавершенных атомных плоскостей, которое осуществляется вследствие диффузионного перемещения вакансий или межузель-

ных атомов. При этом вся дислокация переползает, перемещаясь нормально к плоскости скольжения. При неконсервативном перемещении дислокаций обмен точечными дефектами может происходить как между одиночными дислокациями (дислокационными петлями), так и между дислокациями и границами.

Изменение химического потенциала на краях незавершенных плоскостей определяется формулой (1.19). Скорость ползучести вследствие диффузионного движения отдельных дислокаций определяется соотношением [31, 32]

$$\dot{\epsilon} \approx \rho_{\perp} b v_{\perp} (T, \sigma), \quad (1.28)$$

где  $\rho_{\perp} = l_{\perp}^{-2}$  — плотность дислокаций,  $l_{\perp}$  — среднее расстояние между дислокациями, а  $v_{\perp}$  — скорость их движения, зависящая от температуры и напряжения. При диффузионном восхождении дислокаций

$$v_{\perp} \approx 2\pi D_a \omega \sigma / b k T \ln (l_{\perp} / r_0) \approx D_a \omega \sigma / b k T, \quad (1.29)$$

из (1.28) и (1.29) следует <sup>1)</sup>

$$\dot{\epsilon} \approx \rho_{\perp} D_a \omega \sigma / k T. \quad (1.30)$$

В (1.29)  $r_0$  — радиус дислокационного ядра.

Из соотношений (1.23) и (1.30) следует, что эффективная вязкость определяется средним расстоянием между дислокациями и оказывается в  $(l_6 / l_{\perp})^2$  раз меньшей, чем в кристалле с бездислокационными блоками. Очевидно, однако, что при  $\sigma < \sigma^*$ , когда возможные "пороговые" источники дислокаций "заперты", за время  $\tau \approx l_6 / v_{\perp}$  блоки будут очищаться от дислокаций вследствие их выхода к имеющимся межблочным границам или вследствие полигонизации, т.е. образования новых дислокационных стенок из одиночных дислокаций. Оценка  $\tau$ , выполненная с помощью соотношения

$$\tau \approx l_6 / v_{\perp} \approx b k T l_6 / D_a \omega \sigma \quad (1.31)$$

при значениях констант  $T = 10^3$  °C,  $D_a \approx 10^{-9} - 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с,  $\omega \approx 10^{-23}$  см<sup>3</sup>,  $b \approx 3 \cdot 10^{-8}$  см,  $kT \approx 10^{-13}$  эрг,  $l_6 \approx 10^{-2}$  см,  $\sigma \approx 10^6$  дин/см<sup>2</sup>, приводит к значению  $\tau \approx 10^3 - 10^4$  с, которое по порядку согласуется со временем длительности неустановившейся стадии ползучести. Описанный процесс, видимо, и обуславливает экспериментально наблюдаемую неустановившуюся ползучесть в режиме непорогового деформирования и ее зависимость от предыстории образца.

В работе М.Ф. Эшби и Р.А. Ферралла [33] был предложен диффузионно-аккомодационный механизм течения поликристаллических структур, обеспечивающий скорость деформирования существенно более высокую, чем механизм Набарро-Херринга-Лифшица. Основная физическая идея, на которой основан этот механизм, состоит в следующем. В отличие от механизма диффузионно-вязкого течения по Набарро-Херрингу-Лифшицу, когда каждое зерно, деформируясь, не меняет своих соседей, при диффузионно-аккомодационном механизме соседства могут нарушаться. В этом

<sup>1)</sup> При  $l_{\perp} \approx 10^{-3}$  см,  $r_0 \approx 10^{-7}$  см имеем  $2\pi / \ln (l_{\perp} / r_0) \approx 1$ .

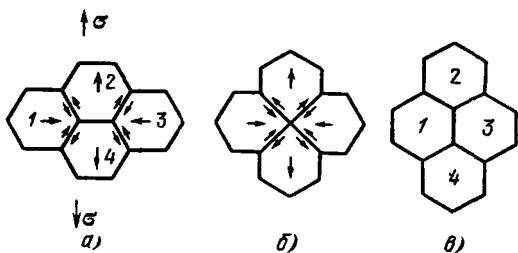


Рис. 1.4. Последовательные этапы (а – в) преобразования формы соседних зерен в режиме согласования процессов скольжения и диффузионной подстройки соседних зерен [33].

процессе макроскопическая деформация является следствием двух процессов – взаимного скольжения соприкасающихся зерен и диффузионной подстройки (аккомодации) их формы к форме зерен непосредственного окружения. Принципиальная возможность такого процесса иллюстрируется последовательностью схем, изображенных на рис. 1.4. Зерна 2 и 4 разобшились, а 1 и 3 стали соседями. Как это показано в [33] и расчетом и моделированием, для осуществления аккомодационной деформации зерен необходим диффузионный перенос массы, объем которой около десяти процентов объема зерна. Этот перенос может осуществляться как механизмом объемной, так и механизмом граничной диффузии.

Следующий из расчета [33] закон  $\dot{\epsilon}(\sigma, T)$ , определяющий кинетику диффузионно-аккомодационного течения, принципиально оказывается таким же, как и в случае классического механизма диффузионно-вязкого течения (см. (1.22)). Отличие заключается лишь в наличии множителя, равного примерно 10.

Принципиально важное дополнение к модели ползучести поликристалла, предполагающей возможность взаимного смещения зерен как целого, заключается в учете возможности, при надлежащем уровне напряжений, появления и залечивания зернограничных пор [3 – 5], существенно облегчающих аккомодацию. Схематически этот процесс изображен на рис. 1.5. Отчетливо кавитация деформируемого поликристалла наблюдалась в опытах с фольгами, по толщине которых располагалось одно зерно (рис. 1.6). Приближенные оценки показывают [3], что в стационарном режиме, когда поры остаются локализованными и не образуют магистральных пор –

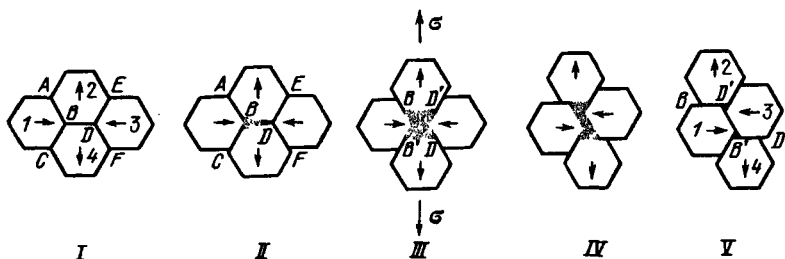


Рис. 1.5. Последовательные этапы (I–V) изменения взаимного расположения зерен с участием в процессе межзеренной граничной пористости [4].



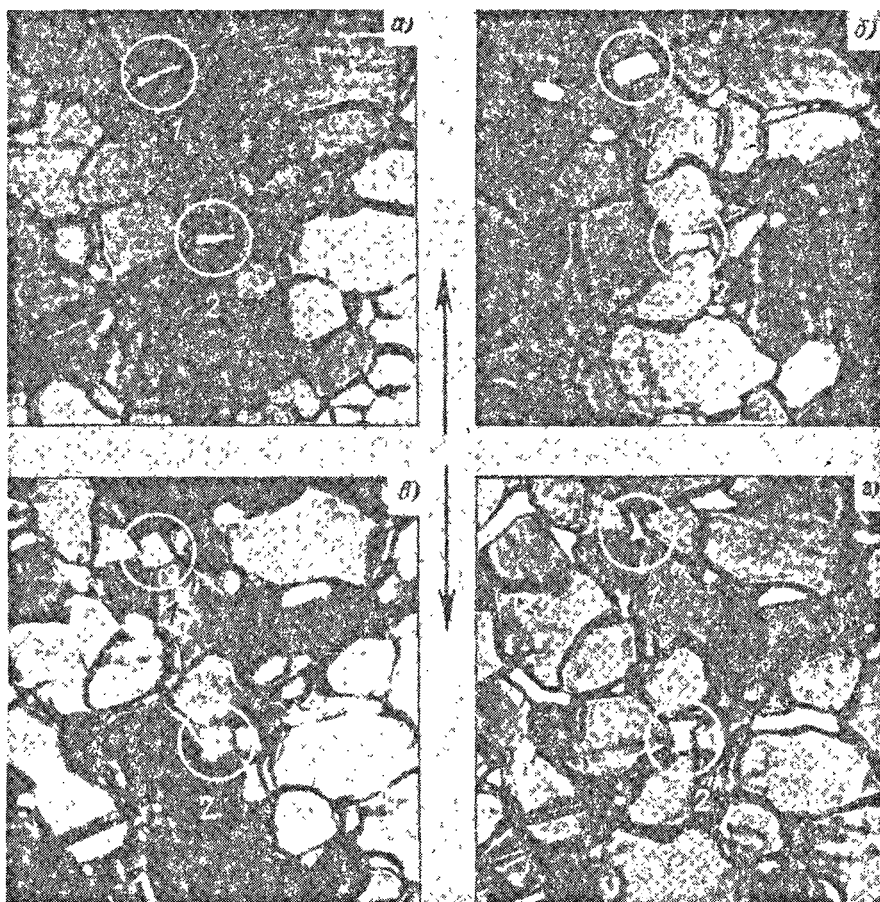


Рис. 1.6. Последовательные стадии (а–г) взаимного перемещения зерен в однозеренном по толщине поликристалле меди с участием пор 1, 2.

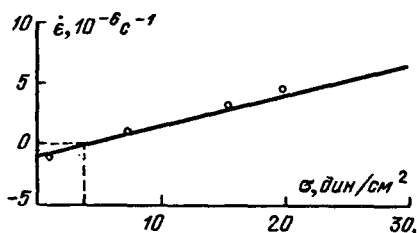
возможных зародышей трещин, уровень пористости в кавитирующем поликристалле может достичь 0,7 процента. Диффузионно-аккомодационный механизм может себя отчетливо проявить в пористых структурах, где в связи с наличием пустот аккомодационная подстройка должна быть существенно облегчена (см. § 9.3).

На кинетику непороговой ползучести могут оказывать влияние дислокационные границы [32] вследствие совместного перемещения всех дислокаций, составляющих границу. Если скорость коллективного перемещения дислокаций, образующих границу, имеет значение  $v_{гр}$ , то обусловленная этим процессом скорость ползучести определится согласно (1.28) соотношением вида

$$\dot{\epsilon} \approx \rho_{гр} v_{гр} b \approx v_{гр} \varphi / l_б. \quad (1.32)$$

В (1.32) учтено, что плотность дислокаций, участвующих в коллективном

Рис. 1.7. Зависимость скорости установившейся ползучести золотых нитей от напряжения [36].



движении границ блоков с линейным размером  $l_6$ , имеет значение  $\rho_{гр} \approx (l_1 l_6)^{-1} (l_1 - \text{расстояние между дислокациями в границе})$  и  $\varphi \approx b/l_1$  — угол дезориентации между соседними блоками. Величина  $v_{гр} \sim \sigma$ . Последовательный расчет скорости коллективного перемещения дислокаций в границе, которое осуществляется механизмом диффузионного репероляций, содержится в работе [35].

Экспериментальное существование диффузионной непороговой ползучести может быть установлено путем проверки некоторых очевидных следствий теории.

1. Согласно (1.22) и (1.30) должен выполняться закон  $\dot{\epsilon} \sim \sigma$ . Как показывают опыты, проводившиеся с образцами золота [36], меди [37, 38], алюминия [39], железа [40], свинца [41], олова [42], ожидаемая пропорциональность при малых  $\sigma$  соблюдается. В качестве примера на рис. 1.7 приведена зависимость  $\dot{\epsilon}(\sigma)$ , полученная в опытах с проволоками золота, имеющими "бамбуковую" структуру. В области весьма малых  $\sigma$ , сравнимых с величиной капиллярного давления  $\sim \alpha/R$  ( $R$  — радиус цилиндрического образца)  $\dot{\epsilon} \sim (\sigma - \alpha/R)$ . Экспериментальное определение  $\sigma$ , при котором  $\dot{\epsilon} = 0$ , используется для нахождения поверхностной энергии твердой фазы (метод "нулевой ползучести").

2. Произведение  $\dot{\epsilon}T$  от температуры должно зависеть так же, как и коэффициент самодиффузии, т.е. по закону  $\dot{\epsilon}T \sim \exp(-\theta/kT)$ . Найденная таким образом величина  $\theta$  с большой степенью точности совпадает с энергией активации самодиффузии, определяемой в прямых опытах, проводимых с использованием радиоактивных изотопов [36–38]. В [42, 43], где изучалась ползучесть образцов  $Al_2O_3$ , было показано, что энергия активации, найденная по температурной зависимости скорости ползучести, оказалась совпадающей с энергией активации самодиффузии ионов алюминия.

3. Коэффициент вязкости  $\eta \sim l_6^2$ . Это следствие теории экспериментально проверялось в опытах с нитями, имевшими "бамбуковую" структуру [41], и с образцами, полученными прессованием дисперсных порошков [42–45].

В [45] при  $T = 740^\circ C$  изучалась ползучесть пористых прессовок из порошков NaCl с линейным размером поринок  $(6 - 15) \cdot 10^3$  см. Относительный объем пор (пористость) в прессовках  $\Pi \approx V_{пор}/V_0 \approx 5 \cdot 10^{-2}$ . В этих опытах было показано, что зависимость  $\eta \sim l_6^2$ , выполняющаяся при больших значениях  $l_6$ , в области малых  $l_6$  (порядка  $6 \cdot 10^3$  см) нарушается. Наблюдающееся отклонение от закона  $\eta \sim l_6^2$  качественно объясняется ролью граничной диффузии в диффузионном преобразовании формы зерен (см. (1.25)). Пропорциональность  $\eta \sim l_6^2$  проверялась и в опытах [49] по ползучести образцов деформированной металлокерамической меди; на

одних и тех же образцах изучалась скорость ползучести и, с использованием прецизионной рентгеновской методики, линейный размер блоков.

Результаты экспериментальных работ свидетельствуют о том, что в объектах, полученных прессованием дисперсных порошков, где пористость препятствует укрупнению размера зерен и границы являются основными источниками и стоками вакансий (в связи с тем, что одиночные дислокации в течение короткого времени выходят на границы дисперсных зерен), механизм Набарро—Херринга—Лифшица при спекании может оказаться существенным.

### § 1.3. Пороговая ползучесть

Пороговые механизмы ползучести действуют при напряжении, превосходящем значение  $\sigma^*$ , которое необходимо приложить для преодоления препятствий, сдерживающих разное движение и движение дислокаций. Величина порогового напряжения  $\sigma^*$  определяется конкретными механизмами торможения. Рассмотрим некоторые из них, имея в виду кристаллические тела, свободные от примесей или содержащие весьма малое количество примесей.

Естественный порог, который должна преодолеть дислокация, перемещающаяся в плоскости скольжения, связан с наличием сопротивления движущейся дислокации в бездефектной решетке (сила Пайерлса). Связанное с этим значение [34]

$$\sigma_p^* \approx 10^{-4} G \quad (1.33)$$

оказывается малым по сравнению с величиной, обусловленной наличием дефектов ( $G$  — модуль сдвига).

Можно указать несколько различных механизмов торможения дислокаций, соответственно обуславливающих различные значения порогового напряжения  $\sigma^*$ .

Перемещение дислокации тормозится ее взаимодействием с дислокациями, расположенными вокруг. Эти взаимодействия, поскольку напряжение с расстоянием от дислокации меняется по закону  $1/r$ , распространяются на значительные расстояния. Оценку соответствующего порогового напряжения  $\sigma_{вз}^*$  легко сделать, имея в виду совокупность дислокаций с вектором Бюргерса  $b$ , расположенных на расстоянии порядка  $l_1$  в параллельных плоскостях скольжения. Соответствующая оценка приводит [31, 34] к величине

$$\sigma_{вз}^* \approx Gb/8\pi(1-\nu)l_1 \sim \rho^{1/2}, \quad (1.34)$$

которая справедлива и для совокупности винтовых дислокаций. В (1.34)  $\nu$  — коэффициент Пуассона.

Торможение скользящих или восходящих дислокаций может быть обусловлено различными локализованными дефектами, стопорами, которые расположены в плоскости движения дислокации. К числу таких дефектов относятся точечные дефекты и их скопления, выделения посторонней фазы, дислокации в других системах скольжения, пересекающих плоскость, в которой движется дислокация. Перечисленные типы стопоров могут обладать различной степенью подвижности. Далее мы будем предполагать их неподвижными. Для того чтобы дислокация преодолела стопоры, располо-

женные на расстоянии  $l_{CT}$ , необходимо приложить напряжения, достаточные для того, чтобы изогнуть дислокационную линию, придав ей форму дуги с радиусом  $l_{CT}/2$ . Соответствующее пороговое напряжение  $\sigma_{CT}^*$  определяется [32] соотношением, подобным (1.34):

$$\sigma_{CT}^* \approx Gb/\pi l_{CT} (1 - \nu) \ln (\Lambda/r_0), \quad (1.35)$$

где  $\Lambda \approx 10^2 r_0$ . При  $\sigma > \sigma_{CT}^*$  область вблизи стопоров начинает работать как источник дислокационных петель (типа Франка-Рида). Если величине  $l_{CT}$  придать смысл расстояния между дислокациями "песа", то  $l_{CT} \approx \rho^{-1/2}$  и, следовательно,  $\sigma_{CT}^* \approx Gb\rho^{1/2}$ . При  $G \approx 5 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>,  $b \approx 3 \cdot 10^{-8}$  см и  $\rho \approx 10^7 - 10^9$  см<sup>-2</sup>, оказывается,  $\sigma_{CT}^* \approx 5 (10^7 - 10^9)$  дин/см<sup>2</sup>.

Рассмотрим движение дислокационной линии сквозь ансамбль хаотически расположенных стопоров. Такое рассмотрение может быть выполнено в приближении вероятностно-геометрического описания конфигурации движущейся дислокационной линии. Стопоры, к которым она прижата внешним напряжением  $\sigma$ , делят ее на отдельные дислокационные сегменты. Все они, вне зависимости от расстояния между соседними стопорами  $l_{CT}$ , являются дугами окружности радиуса  $R = Gb/2\sigma$ . Это расстояние определяет так называемый "угол атаки"  $\alpha$ . С ростом  $l_{CT}$  растет  $\alpha$  ( $0 \leq \alpha \leq \pi$ ). Статистика углов атаки определяет динамику движения дислокационной линии через хаотическую сетку неподвижных стопоров.

В обсуждаемой задаче существует критический угол атаки  $\alpha_k$ , в связи с чем конфигурации, образуемые дислокацией в плоскости скольжения, можно разделить на две группы. К "термоактивируемым" относятся те конфигурации, в которых все углы атаки удовлетворяют условию  $\alpha < \alpha_k$ , к "безактивационным" относятся те, в которых хотя бы один угол атаки превосходит  $\alpha_k$ . Легко видеть, что относительное количество безактивационных конфигураций  $q$  при данной плотности стопоров должно возрастать с ростом  $\sigma$ . Это обстоятельство может себя проявить в процессе спекания — и в самопроизвольном, и в происходящем под давлением.

В рамках описанной модели движения длинной дислокационной линии в плоскости, заселенной хаотически распределенными стопорами, можно рассмотреть задачу об эффективной скорости движения дислокации  $\bar{v}_1$ . Такое рассмотрение выполнено [6] в предположении, что скорость движения между стопорами существенно больше величины  $\bar{v}_1$ , то есть время, главным образом, тратится на ожидание термоактивированного преодоления тех стопоров, на которых дислокация заисает в термоактивируемых конфигурациях. В этом предположении величина  $\bar{v}_1$  определяется формулой

$$\bar{v}_1 \approx \Gamma \bar{S} \exp \left[ -H(\sigma)/kT \right] / \bar{l}_1 [1 - q(\sigma, \sigma_k)],$$

где  $\Gamma$  — частота попыток термоактивационного преодоления стопора,  $\bar{l}_1$  — средняя длина дислокационного сегмента,  $\bar{S}$  — средняя площадь, приходящаяся на один стопор в плоскости скольжения,  $\sigma_k$  — напряжение, при котором  $q = 1$ ,  $H(\sigma)$  — энтальпия активации процесса движения дислокации через стопоры. Обсужденная схема движения дислокаций не учитывает возможности их размножения — процесса, который существенно определяет кинетику ползучести.

Один из вариантов теории ползучести, справедливый в области напряжений  $\sigma > \sigma^*$ , когда действуют источники дислокаций, был предложен в рабо-

тах Ж. Виртмана [52, 53]. В этой теории предполагается, что в кристалле имеются действующие источники дислокаций (в частности, источники Франка—Рида), число которых  $N$  не зависит от величины приложенного напряжения, и хаотически расположенные стопоры, у которых могут задерживаться дислокации, генерируемые источниками.

Известно [31], что упругие напряжения, действующие на головную дислокацию, за которой расположена группа из  $n$  заторможенных дислокаций, увеличены в  $n$  раз:  $n = 2L\sigma/Gb$ , где  $L$  — расстояние от источника до стопора в плоскости скольжения. Равновесная концентрация вакансий в непосредственной близости от головной дислокации, в связи с тем что работа образования вакансий изменяется на величину  $\pm nb^3\sigma$ , определится соотношением

$$c_{v1} \approx c_{v0} \exp(\pm nb^3\sigma/kT) = c_{v0} \exp(\pm 2Lb^2\sigma^2/GkT).$$

Между головными дислокациями различных знаков, в связи с наличием градиента концентрации вакансий, установится диффузионный поток, плотность которого на единичную длину дислокации (при  $\sigma < kT/nb^3$ ) выражается формулой

$$J \approx D_a L b^2 \sigma^2 / \omega G k T.$$

Вследствие этого диффузионного потока дислокации будут перемещаться, приводя к ползучести образца, обнаруживаемой дилатометрически. Как и в случае непороговой диффузионной ползучести, в рассматриваемом механизме кинетика процесса определяется величиной коэффициента диффузии. Имеется, однако, принципиальное отличие этих механизмов, заключающееся в том, что перемещение дислокаций к стокам при  $\sigma < \sigma^*$  приводит к освобождению блоков от дислокаций, а при  $\sigma > \sigma^*$  дислокации играют определяющую роль в ползучести и на протяжении всего процесса они генерируются источниками.

Расчет зависимости  $\dot{\epsilon}(\sigma)$  [52, 53], в котором использована экспериментально установленная зависимость линейного размера блока  $l_0$  (расстояние, проходимое дислокацией до стока) от  $\sigma$  вида  $l_0 \sim \sigma$ , приводит к соотношению

$$\dot{\epsilon} = \Psi N^{-1/2} \sigma^{9/2}, \quad \Psi \approx 15\nu b^{3/2} / G^{7/2} kT \exp\{(ST - \theta)/kT\}, \quad (1.36)$$

где  $\nu$  — частота колебаний атомов в решетке,  $S$  и  $\theta$  — соответственно энтропия и энергия активации самодиффузии. Соотношение (1.36) получено в предположении определенного механизма зарождения и исчезновения вакансий на ступеньках (изломах) дислокаций.

Кристалл, который деформировался в режиме пороговой дислокационной ползучести, когда действуют источники дислокаций, от кристалла, деформировавшегося механизмом диффузионно-вязкого течения, отличается тем, что на его поверхности имеются уступы в местах выхода дислокаций. Эти уступы отчетливо наблюдались в опытах с монокристаллами Al [54]. Их можно споллировать, и при последующем травлении они не проявятся.

Состояние поверхности образца может существенно определить кинетику дислокационной ползучести. Так, например, окисные пленки, препятствуя выходу дислокаций, способны затормозить ползучесть, а наличие на

поверхности кристалла поверхностно-активной среды, понижающей поверхностную энергию, приводит к облегчению процесса ползучести. В последнем случае мы встретимся с одним из проявлений эффекта адсорбционного понижения прочности — так называемого эффекта Ребиндера.

Экспериментально легко могут быть проверены следующие предсказания изложенной теории:

$$\dot{\epsilon}_T = \text{const} \sim \sigma^n, \quad \dot{\epsilon}_\sigma = \text{const} \sim \exp(-\theta/kT).$$

Закономерности, описываемые этими соотношениями, экспериментально подтверждены в большом количестве работ, выполненных с металлами [54, 55, 57], монокристаллами NaCl и KCl [58] и др.

В работе [60] на примере многих чистых металлов показано, что в координатах  $\ln(\dot{\epsilon}/D_a) - \ln(\sigma/G)$  кинетика ползучести описывается прямыми с наклоном  $n \approx 5$ , что близко к значению  $n$ , следующему из теории Виртмана.

Зависимость  $\dot{\epsilon} \sim \sigma^{9/2}$  должна выполняться в области напряжений, существенно больших, чем предел линейной ползучести. При  $\sigma \geq \sigma^*$  вклад механизма диффузионно-вязкого течения в удлинение при ползучести может быть существенным. В этой области напряжений величина  $n \approx \partial \ln \dot{\epsilon} / \partial \ln \sigma$  с уменьшением  $\sigma$  должна уменьшаться от значения 4,5 до 1. Это отчетливо наблюдалось в опытах с монокристаллами NaCl [58].

В работе [59] рассматривается пороговый механизм ползучести, отличный от рассмотренного Ж. Виртманом. Этот механизм заключается в следующем. В стационарном режиме при фиксированной внешней нагрузке дислокационные петли, различным образом ориентированные, находятся в различных энергетических условиях. Возникающие при этом диффузионные потоки между петлями будут способствовать расширению (росту) выгодно расположенных петель за счет остальных. При этом будет происходить "перекачка" вещества из одних атомных плоскостей в другие и вследствие этого — пластическая деформация образца. Скорость ползучести при этом механизме оказывается пропорциональной периметру растущих дислокационных петель и величине внешней нагрузки. В этом процессе отдельные растущие петли, последовательно достигая границ образца или зерна, перестают играть роль в ползучести. Их убыль, однако, в стационарном режиме компенсируется образованием новых петель, например, вследствие действия источника дислокаций типа Франка—Рида или источника иного типа.

#### § 1.4. Ползучесть дефектных структур

Известно, что в изотермических условиях установившемуся (стационарному) режиму ползучести кристаллического тела с дефектной структурой предшествует этап так называемой неустановившейся ползучести, когда скорость процесса убывает со временем. Известно также [61, 62], что деформация, легко обнаруживаемая экспериментально, наблюдается уже в процессе нагрева образца до температуры изотермического режима. Эта деформация может оказаться весьма значительной, если в исходном состоянии образец был существенно искажен и его нагрев осуществлялся под нагрузкой. Так как принципиально невозможно достичь изотермических условий, минуя те процессы, которые происходят в образце при его

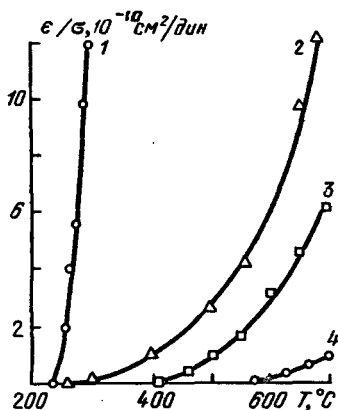


Рис. 1.8. Зависимости  $\epsilon/\sigma$  от температуры для образцов меди гальванического происхождения, полученные при  $dT/dt = 10$  К/мин,  $\sigma = 7,5 \cdot 10^6$  дин/см<sup>2</sup> и различных плотностях тока [61]: 1, 2, и 3 —  $j = 20, 3$  и  $0,7$  А/дм<sup>2</sup>; 4 — пластически деформированный образец.

нагреве, целесообразно, обсуждая особенности неустановившейся ползучести кристаллического тела с дефектной структурой, различать два последовательных этапа: этап ползучести в режиме нагрева и этап ползучести в изотермическом режиме. Кинетика этих этапов ползучести в дальнейшем изложении представляет особый интерес, так как она подобна кинетике процессов, которые происходят при спекании прессовок из "активных" порошков (см. § 9.4).

Существующие формальные описания [63 — 65] процессов, происходящих при неустановившейся ползучести в изотермическом режиме, основаны на представлении о том, что ползучесть сопровождается "залечиванием" неравновесных дефектов в решетке. Именно эта идея лежит в основе теории "истощения", изложенной в [31]. Говоря об истощающихся дефектах, следует иметь в виду не только дефекты, локализованные в объеме решетки, но и различные неровности поверхностей, ограничивающих элементы структуры.

Расчетные формулы, устанавливающие временную зависимость скорости ползучести, существенно зависят от представлений о структуре дефектов и закономерностях их залечивания, которые положены в основу теории. Имея в виду неоднозначность подобного рода представлений, А.Х. Коттрелл [31] с полным основанием рекомендует правильное решение проблемы ползучести искать с помощью микроскопа.

В данном параграфе излагаются некоторые экспериментальные факты, полученные при изучении закономерностей неустановившейся ползучести в режиме нагрева и в изотермическом режиме, важных для проблемы спекания. Все излагаемые в этом параграфе факты и соображения относятся к беспористым структурам. Специфика деформации дефектных структур, усложненная пористостью, обсуждается в гл. 9.

Ползучесть, происходящая при нагреве образца, зависит от режима нагрева, который влияет также и на кинетику ползучести в следующем за нагревом изотермическом режиме. Заметим, что в объектах, нагрев которых не сопровождается изменением состояния решетки ("равновесные" структуры), режим нагрева несуществен и не влияет на кинетику ползучести в изотермическом режиме.

Для того чтобы иметь возможность совместно обсуждать результаты опытов с образцами различной степени искаженности, в [61, 63] нагрев всех образцов осуществляется непрерывно с постоянной скоростью  $v_T = dT/dt$ . В [61] изучалась ползучесть образцов меди гальванического происхождения, полученных при различной плотности тока, и литой, пластически деформированной меди. После вычитания удлинения, обусловленного тепловым расшире-

нием при нагреве ("тепловой ход"), получены кривые (рис. 1.8), которые свидетельствуют о том, что: 1) при многократных последовательных нагревах пластически деформированных образцов удлинение вследствие ползучести при последующем нагреве меньше, чем при предыдущем, и проявляется в области более высоких температур; 2) ползучесть образцов меди гальванического происхождения начинается при тем более низкой температуре и приводит к тем большим удлинениям, чем при большей плотности анодного тока образец был получен <sup>1)</sup>; 3) относительное удлинение за время достижения образцом определенной температуры тем больше, чем при меньшей скорости производился нагрев.

В [63] опытами с образцами монокристаллов NaCl, имеющими различную степень исходной деформации, было показано, что регистрируемая ползучесть начинается при тем более низкой температуре и приводит к тем большему удлинению, чем большей была исходная искаженность решетки образцов, которая количественно может быть охарактеризована плотностью дислокаций:

Как известно, ползучесть поли- и монокристаллов, решетка которых не очень искажена, в области малых напряжений, когда непороговые механизмы не действуют, описывается законом  $\dot{\epsilon} \sim \sigma$ . Такие объекты ведут себя подобно идеальной ньютоновской среде, вязкость которой определяется отношением  $\sigma/\dot{\epsilon}$  и является однозначной функцией температуры. В связи с уменьшением искажений кристаллической решетки эффективная вязкость оказывается функцией не только температуры, но и времени, и, таким образом, поведение исследуемого образца будет отличаться от поведения идеальной ньютоновской среды. Это отличие заключается еще и в том, что величина эффективной вязкости и скорость ее изменения со временем могут оказаться зависящими от величины приложенной нагрузки. Такая зависимость качественно была обнаружена [64] в опытах, проводившихся в режиме постоянной скорости нагрева с образцами меди, решетка которых сильно искажена. Этими опытами было показано, что при испытании на ползучесть малые напряжения, не превосходящие предела упругости, способствуют залечиванию искажений. Оказывается, что эффективная вязкость образца при прочих равных условиях оказывается тем большей, чем больше величина приложенного напряжения. Таким образом, хотя с ростом напряжения суммарное удлинение при ползучести растет, удлинение, отнесенное к единичному напряжению, с ростом напряжения убывает. Описанные особенности ползучести дефектных структур, очевидно, должны быть обусловлены особенностью поведения подсистемы носителей вещества, вакансий и дислокаций.

В решетке, заведомо неравновесной, могут быть избыточные вакансии, возникающие, в частности, вследствие залечивания различного рода неоднородностей, в том числе и микрополостей. Легко убедиться в том, что эти вакансии не могут существенно повлиять на массоперенос в процессе ползу-

---

<sup>1)</sup> В связи с тем, что пикнометрическая плотность образцов гальванического происхождения меньше плотности литых и деформированных образцов и уменьшается с ростом анодного тока, возможно, в описанную зависимость удлинения от тока вносят вклад не только искажения на решеточном уровне. Возможно, что себя также обнаруживает механизм повышенной пластичности, облегченный фактом наличия пор (см. § 9.3 и [4]).



чести в связи со следующими обстоятельствами. Во-первых, неравновесность вакансионной системы весьма быстро релаксирует механизмом ухода избыточных вакансий в стоки (в частности, в дислокации). Характерное время этого процесса  $\tau_v \approx (D_v \rho)^{-1}$ . При  $D_v = 10^{-5} - 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$  и  $\rho = 10^6 - 10^8 \text{ см}^{-2}$  время  $\tau_v \approx 1 - 10^3 \text{ с}$ . Во-вторых, пересыщение вакансионной подсистемы в условиях действия источников типа залечивающихся микрополостей не превосходит нескольких процентов, которые заведомо не могут обусловить значительное изменение интенсивности потоков массы.

Иная ситуация складывается с дислокационной подсистемой. Ее эволюция, как это следует из дальнейшего, может обусловить существенное изменение кинетики массопереноса при ползучести.

Как известно, дислокации являются дефектом, существенно иерархическим в том смысле, что обусловленное их наличием увеличение энтропии системы приводит к понижению ее свободной энергии существенно меньше, чем тот прирост внутренней энергии, который связан с полями упругих напряжений вокруг дислокаций. Именно поэтому в дислокационной подсистеме кристалла должны происходить процессы, направляемые тенденцией к понижению избыточной внутренней энергии этой подсистемы.

Мыслимы следующие процессы. Дислокации могут исчезать либо вследствие их выхода за пределы образца под действием силы зеркального изображения или силы взаимного расталкивания дислокаций в линейных скоплениях, либо вследствие аннигиляции дислокаций. В этих процессах на единицу длины дислокационной линии освобождается энергия, равная примерно  $Gb^2$ . К понижению внутренней энергии дислокационной подсистемы ведут также процессы полигонизации, т.е. формирование упорядоченных дислокационных ансамблей, в пределах которых происходит частичная взаимная компенсация полей упругих напряжений соседних дислокаций. На фоне названных процессов, ведущих к очевидному понижению внутренней энергии, может происходить процесс развала ("россыпи") дислокационных границ [66], при котором образуются разобщенные дислокации и рвутся сочленения между пересекающимися стенками, что приводит к образованию незавершенных границ. Подробный анализ этого процесса свидетельствует, что и ему сопутствует понижение свободной энергии системы [66, 67].

Эволюция дислокационной подсистемы в связи с ее влиянием на процесс ползучести подробно исследовалась во многих работах. Было показано, что понижение интенсивности дислокационного массопереноса коррелирует с общей тенденцией к уменьшению плотности свободных дислокаций и увеличению характерного линейного размера блоков, ограниченных дислокационными стенками. Блоки существуют в динамическом режиме, в котором конкурируют процессы россыпи и построения дислокационных границ. Сопоставление дислокационных структур с кинетикой ползучести было выполнено, в частности, в [58, 63], где изучалась ползучесть монокристаллов NaCl.

Имея в виду опыты, выполненные в режиме постоянной скорости нагрева  $v_T$ , можно относительное удлинение кристалла за время нагрева до температуры  $T$  определить с помощью соотношения

$$\epsilon = b v_T^{-1} \int_0^T \rho(\epsilon^*, \sigma, T) v_L(\sigma, T) dT, \quad (1.37)$$

где  $\rho(\epsilon^*, \sigma, T)$  — плотность подвижных дислокаций, зависящая от исходной степени деформации кристалла  $\epsilon^*$ , напряжения и температуры,  $v_1(\sigma, T)$  — скорость переползания дислокаций. В разумных приближенных предположениях  $v_1 \sim f(T) \sigma$ ,  $\rho \sim \epsilon^*$  соотношение (1.37) качественно правильно описывает характер экспериментально наблюдающихся [61–63, 2] зависимостей относительного удлинения от измеряемых параметров опыта:  $\epsilon \sim v_T^1$ ,  $\epsilon \sim \epsilon^*$ ,  $\epsilon \sim \sigma$ .

Описанный в [64] эффект влияния напряжения  $\sigma$  на увеличение эффективной вязкости (вследствие "залечивания" искажений) имеет место в связи с тем, что плотность подвижных дислокаций при прочих равных условиях уменьшается тем быстрее, чем больше величина напряжения  $\sigma$ . С ростом  $\sigma$  увеличивается подвижность одиночных дислокаций и, следовательно, сокращается время их выхода к межблочным границам. Здесь предполагается, что источники дислокаций не действуют и дислокации перемещаются в режиме "истощения".

Пользуясь представлениями о роли подвижных дислокаций в процессе ползучести, можно качественно объяснить "инверсию" влияния исходной степени искаженности кристалла на кинетику ползучести в режиме неуставившейся изотермической ползучести. Увеличение плотности дислокаций с увеличением исходной степени деформации кристалла приводит к двум следствиям: 1) скорость ползучести увеличивается в меру увеличения плотности подвижных дислокаций; 2) образующиеся в процессе полигонизации блоки оказываются тем меньшими, чем больше начальная плотность одиночных дислокаций. Вследствие этого перемещающиеся одиночные дислокации "деактивируются", выстраиваясь в границы, не внося значительного вклада в удлинение при ползучести. Конкуренция двух этих следствий и приводит к упоминавшемуся явлению "инверсии".

На кинетику дислокационной ползучести деформированных кристаллов на той стадии процесса, когда в основном сформировались межблочные дислокационные границы, оказывает существенное влияние процесс их "россыпи" [66], протекающий одновременно с конкурирующим процессом полигонизации. Если вследствие процессов россыпи и полигонизации характерный линейный размер блока увеличится от  $l_{61}$  до  $l_{62}$ , то при неизменной плотности дислокаций в границе  $\rho_{ГР}$  плотность свободных дислокаций возрастет на величину  $\Delta\rho = \rho_{ГР} (l_{61}^{-1} - l_{62}^{-1})$ . При разумных значениях  $\rho_{ГР} = 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $l_{61} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ ,  $l_{62} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ см}$  имеем  $\Delta\rho = 5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ . Рассыпающиеся межблочные границы являются, таким образом, в процессе ползучести своеобразными источниками одиночных дислокаций, подвижность которых существенно больше, чем дислокаций, входящих в состав границы.

Описанные в данном параграфе особенности высокотемпературной ползучести кристаллических тел с дефектами структуры являются общими и для случая, когда ползучесть осуществляется под влиянием извне приложенных напряжений, и для случая, когда напряжения обусловлены наличием искривленной поверхности пор и, таким образом, существенны для понимания закономерностей спекания порошковых прессовок.

## ФОРМИРОВАНИЕ КОНТАКТА ПРИ ПРИПЕКАНИИ ОДНОИМЕННЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ (НЕПОРОГОВЫЕ МЕХАНИЗМЫ)

Непороговые механизмы массопереноса (диффузионный транспорт, процесс испарения и конденсации, вязкое течение аморфных сред) обнаруживают себя при сколь угодно малом градиенте химического потенциала атомов, обусловленном распределением напряжений, внешних по отношению к образцу, либо внутренних напряжений капиллярного происхождения.

В данной главе рассматривается кинетика формирования контакта между частицами правильной геометрии в ситуации, когда транспорт вещества в область контактного перешейка осуществляется одним из возможных механизмов непорогового массопереноса.

### § 2.1. Геометрия контактной области. Движущая сила самопроизвольного припекания

Строгое рассмотрение задачи о геометрии контактной области даже в простейших случаях контакта между двумя сферами и сферой и плоскостью сопряжено с большими расчетными трудностями. Эти трудности возникают в связи с необходимостью учесть перераспределение вещества в контактной зоне, которое сопровождается уменьшением свободной поверхностной энергии системы.

Точное решение задачи о геометрии контактной области с использованием техники машинного счета было найдено [1] для случая, когда перенос вещества осуществляется механизмом поверхностной диффузии. Существенная особенность равновесного профиля, формирующегося на самой начальной стадии припекания, когда контактная хорда  $x \ll R$ , заключается в том, что в непосредственной близости контакта образуется расширение (рис. 2.1). Это расширение "пустоты" подобно утолщению конца остроконечной иглы (или лезвия ножа), которое возникает при высокой температуре. В частности, такие утолщения наблюдаются на остриях игольчатых эмиссионных катодов [2].

В проводимых далее расчетах кинетики взаимного припекания тел правильной формы предполагается, что форма этих тел (сфера, цилиндр) остается неизменной, таким образом, истинная форма поверхности контактного перешейка заменяется некоторой сглаженной, кривизна которой (при данном значении  $x/R$ ) заведомо больше кривизны истинной поверхности (рис. 2.2). Это упрощение геометрии может исказить характер зависимости  $x(t)$ , особенно на самой начальной стадии процесса припекания.

Имея в виду сглаженную форму поверхности приконтактного перешейка, можно вычислить его геометрические характеристики ( $r$  — радиус кри-

визны поверхности,  $S$  — площадь поверхности,  $V$  — объем перешейка) в двух возможных случаях (рис. 2.3): когда припекание не сопровождается (а) или сопровождается (б) сближением центров. Соответствующие формулы, полученные в предположении, что угол  $\varphi$  мал, т.е.  $x/R = \sin \varphi \approx \varphi$ , сведены в табл. 1. Формулы для цилиндров приведены в расчете на единичную длину.

Термодинамическая целесообразность переноса вещества в область контактного перешейка обусловлена тем, что происходящее при этом перемещение поверхности перешейка сопровождается уменьшением общей поверхности и, следовательно, поверхностной энергии системы. К поверхности перешейка приложено капиллярное (лапласовское) давление

$$P = \alpha(r^{-1} - x^{-1}) = \alpha K. \quad (2.1)$$

Ранее (см. (1.3)) соотношение, подобное (2.1), было получено при рассмотрении условия равновесия фаз, контактирующих вдоль искривленной поверхности. В рассматриваемом случае поверхностью между фазами (вещество крупинки — вакуум или собственная газовая фаза) является поверхность перешейка, геометрия которой характеризуется двумя радиусами кривизны:  $\tilde{r}$  и  $x$ .

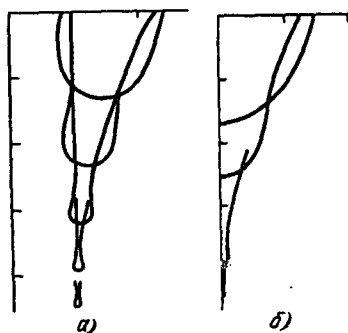


Рис. 2.1

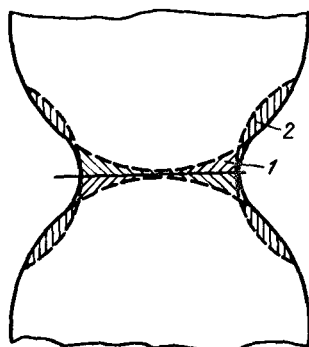


Рис. 2.2

Рис. 2.1. Последовательность форм профилей контактного перешейка [1]: а) сфера — плоскость; б) две сферы.

Рис. 2.2. Сглаженный (сплошная кривая) и истинный (штриховая кривая) профили контактного перешейка (объемы областей 1 и 2 равны).

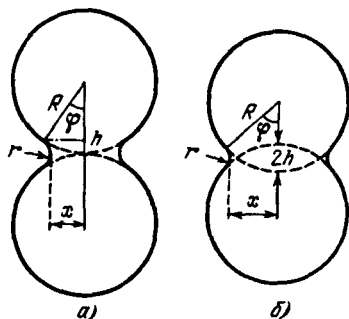


Рис. 2.3. Геометрия контактного перешейка: а) расстояние между центрами крупинки неизменно; б) расстояние между центрами крупинки уменьшается.

Рис. 2.3

	Сферы		Цилиндры	
	центры не сближаются	центры сближаются	центры не сближаются	центры сближаются
$r$	$x^2/2R$	$x^2/4R$	$x^2/2R$	$x^2/4R$
$S$	$2\pi x^3/R$	$\pi x^3/R$	$2x^2/R$	$x^2/R$
$V$	$\pi x^4/2R$	$\pi x^4/4R$	$x^3/R$	$x^3/2R$

Заметим, что транспорт вещества в зону контакта осуществляется под влиянием разницы химических потенциалов  $\Delta\mu \approx \omega\Delta P$ , где  $\Delta P = \alpha\Delta K$  — разность капиллярных давлений в области источника и "стока" перемещающихся атомов. Применительно к сферической частице, где перенос вещества происходит от выпуклой поверхности сферы к вогнутой поверхности перешейка,  $\Delta K = (r^{-1} - x^{-1} + 2R^{-1})$ . Однако если  $R \gg x \gg r$ , то достаточным оказывается приближение  $\Delta K \approx r^{-1}$ .

## § 2.2. Возможные механизмы припекания твердых тел, контактирующих в точке

Для последовательного описания процесса спекания пористых тел весьма важным является изучение возможных механизмов и кинетики взаимного припекания твердых тел, которые в начальный момент контактируют в точке. Говоря о точке, мы имеем в виду малую начальную площадь контакта радиуса  $x_0$ , которая формируется при деформировании контакта капиллярной силой  $F_k$  (см. гл. 3).

В данной главе обсуждаются возможные механизмы непорогового переноса вещества в области контакта между двумя соприкасающимися сферами или сферой и плоскостью, вследствие чего образуется приконтактная область, объем которой со временем возрастает по закону, зависящему от механизма переноса вещества.

Заметный вклад в формирование контакта на ранней стадии процесса, когда контактные напряжения, создаваемые силой  $F_k$ , достаточно велики, может внести массоперенос в режиме пластического течения (скольжение, двойникование). Его относительный вклад в формирование контакта существен в области невысоких температур, когда термоактивируемые процессы существенно замедленны.

В области высоких температур, когда диффузионная подвижность атомов и упругость паров достаточно велики, экспериментально наблюдаемый рост площади контакта самопроизвольно может происходить за обозримое время с помощью следующих молекулярных непороговых механизмов.

1. *Механизм вязкого течения.* Вследствие направленного перемещения атомов из объема крупинки к контактному перешейку увеличивается площадь контакта и сближаются центры крупинки (рис. 2.4, а). Коэффициент вязкости, определяющий скорость этого процесса, с коэффициентом

объемной диффузии связан соотношением  $\eta \sim D_a^{-1}$ . Механизм является определяющим в случае аморфных тел.

2. *Механизм объемной диффузии.* Стоком избыточных вакансий, возникающих вблизи вогнутой поверхности перешейка, является выпуклая поверхность крупинок. В этом случае, в соответствии с направлением диффузионных потоков, рост площади контакта не сопровождается сближением центров (рис. 2.4, б).

3. *Механизм объемной диффузии.* Стоком избыточных вакансий является граница между крупинками (область приконтактного перешейка не монокристалльна!) или дислокации, расположенные в объеме крупинок. Рост площади контакта в данном случае сопровождается сближением центров крупинок (рис. 2.4, в).

4. *Механизм поверхностной диффузии.* Перенос вещества осуществляется вследствие диффузии атомов по поверхности от выпуклых участков профиля поверхности контактирующих крупинок к вогнутым участкам. Рост контактного перешейка не сопровождается сближением центров (рис. 2.4, г).

5. *Механизм переноса вещества через газовую фазу.* Перенос вещества происходит под влиянием разности равновесных давлений пара вблизи вогнутых и выпуклых участков профиля контактирующих крупинок. Скорость процесса, не сопровождающегося сближением центров крупинок, определяется коэффициентом диффузии в газовой фазе (рис. 2.4, д).

6. *Механизм граничной диффузии.* Перенос вещества к перешейку осуществляется механизмом диффузии вдоль границы, разделяющей контактирующие крупинки. Процесс сопровождается сближением их центров (рис. 2.4, е).

Следует обратить внимание на то, что сближение центров при переносе массы перечисленными непороговыми механизмами наблюдается лишь при условии, если сток перемещающихся атомов расположен в объеме соприкасающихся крупинок, а не на их поверхности. В этом процессе формируется контакт, механическая прочность которого со временем растет, омическое сопротивление падает; процесс, однако, не приводит к собственно уплотнению.

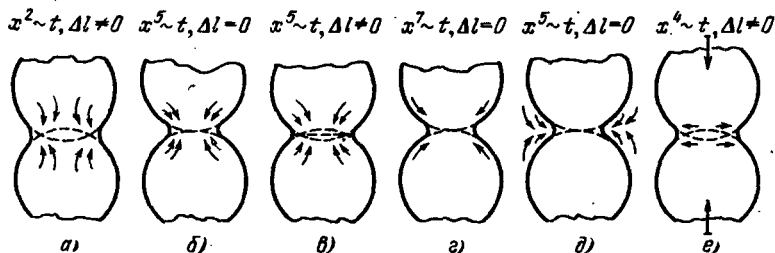


Рис. 2.4. Схема различных механизмов взаимного припекания твердых сфер, контактирующих при  $t = 0$  в точке ( $x$  — радиус контактного круга,  $\Delta l$  — изменение расстояния между центрами крупинок): а) вязкое течение; б) объемная диффузия; в) объемная диффузия при наличии стока в области контакта; г) поверхностная диффузия; д) перенос вещества через газовую фазу; е) припекание под влиянием прижимающих усилий.

Кинетика перечисленных процессов применительно к сферической форме крупинок может быть описана (см. далее) уравнением вида

$$x^n - x_0^n = A(T, R)(t - t_0), \quad (2.2)$$

где  $x$  — радиус площади контакта,  $x_0, t_0$  — соответственно начальный радиус контактного круга, который формируется на стадии пластического деформирования, и время его формирования,  $A(T, R)$  — функция, конкретный вид которой зависит от температуры, геометрии и тех констант вещества крупинок, которые определяют основной механизм переноса массы в области контакта.

Взаимное прилепание крупинок может происходить и в случае, когда в исходном состоянии крупинки не соприкасаются. Контакт между ними возникает вследствие образования "мостиков". Обсуждению этого механизма далее посвящается отдельный параграф.

### § 2.3. Механизм вязкого течения

Вне зависимости от конкретного молекулярного механизма вязкое течение аморфного или кристаллического вещества в область приконтактного перешейка сопровождается и увеличением площади контакта, и сближением центров контактирующих сфер (рис. 2.4, а).

Задачу о кинетике прилепания сферических крупинок вследствие вязкого течения вещества изложим, следуя [3], где рассмотрена начальная стадия процесса, когда  $x/R \ll 1$ , и его заключительная стадия, когда форма сливающейся пары сфер мало отличается от сферической, то есть  $x \leq 2^{1/3}R$ .

Рассмотрим обе эти стадии. Будем полагать, что на начальной стадии на протяжении всего процесса течения вещества в область приконтактного перешейка крупинки сохраняют форму сферы. При углах  $\varphi \ll 1$  (рис. 2.3, б) можно считать, что  $R(t) \approx R$ ,  $x(t) \approx R(\varphi)$ . Площадь свободной поверхности спекающихся сферических крупинок с изменением угла  $\varphi$  изменяется по закону  $\Delta S = S_0 - S = 8\pi R^2 - 4\pi R^2(1 + \cos \varphi)$ . С точностью до величины порядка  $\varphi^2$  можно записать  $\Delta S \approx 2\pi R^2 \varphi^2$ , и соответственно работа сил поверхностного натяжения в единицу времени

$$W_S = -\alpha d(\Delta S)/dt = -4\pi R^2 \alpha d(\varphi^2/2)/dt. \quad (2.3)$$

Для нахождения закона изменения угла  $\varphi$  со временем (или, что то же,  $x(t)$ ) работу сил поверхностного натяжения следует приравнять работе сил внутреннего трения, связанной с рассматриваемой деформацией:

$$W_V = 2\eta(d\epsilon/dt)^2 V,$$

где  $V = (8/3)\pi R^3$  — общий объем деформирующегося тела,  $\epsilon$  — относительная деформация совокупности двух шаров. В задаче о течении вещества в область приконтактного перешейка между двумя сферическими крупинками деформация может быть охарактеризована уменьшением расстояния  $\Delta h$  между центром одной из крупинок и поверхностью ее контакта с другой, так что  $\epsilon = \Delta h/R = 1 - \cos \varphi \approx \varphi^2/2$ . Таким образом,

$$W_V \approx (16\pi/3)\eta R^3 [d(\varphi^2/2)/dt]^2. \quad (2.4)$$

Приравнявая (2.3) и (2.4), получим уравнение  $d(\varphi^2/2)/dt = (4/3)\alpha/\eta R$ , из

которого после интегрирования с учетом начального условия  $\varphi = \varphi_0$  при  $t = t_0$  следует  $\varphi^2 - \varphi_0^2 = (3/2)\alpha(t - t_0)/\eta R$ . Так как  $\varphi \approx x/R$ , а  $\varphi_0 = x_0/R$ , то последнее равенство можно переписать в виде

$$x^2 - x_0^2 \approx (3/2)\alpha R(t - t_0)/\eta. \quad (2.5)$$

С ростом площади контакта происходит сближение центров контактирующих сфер, расстояние между которыми  $l_{ц} = 2(R - h)$  (при  $x \gg x_0$ ) определяется соотношением

$$l_{ц} \approx 2(R - x^2/4R) \approx 2R[1 - (3/8)\alpha t/\eta R], \quad (2.6)$$

и соответственно скорость сближения центров

$$\dot{l}_{ц} \approx (3/4)\alpha/\eta. \quad (2.7)$$

Из изложенного расчета следует, что в задаче о слиянии вязких сфер есть три безразмерных параметра:  $\xi = x/R$  — радиус контактного круга,  $\kappa = l_{ц}/R$  — расстояние между центрами и  $\tau = \alpha t/\eta R$  — безразмерное время, которыми мы далее воспользуемся.

Обратимся к заключительной стадии процесса, когда  $x \leq 2^{1/3}R$ . Если поверхность почти сферической капли описывается уравнением

$$r = q_0 + \sum_n q_n Y_n(\theta, \varphi),$$

где  $r$  — расстояние от точек на поверхности до центра, а  $Y_n(\theta, \varphi)$  — шаровая функция  $n$ -го порядка, то [3]

$$q_n = q_{n0} \exp(-n\tau/4\pi).$$

На заключительной стадии процесса, как и на начальной, кинетика зависит от безразмерного времени  $\tau$ .

Соотношение (2.5) было экспериментально подтверждено в работах, где изучалось припекание сферических крупинок стекла к плоской стеклянной пластинке [4], и в [5], где изучалось припекание сферических крупинок стекла, имевших исходный радиус  $R \approx 5 \cdot 10^{-4}$  см. Результаты, полученные в опытах при  $T = 750^\circ\text{C}$  и  $T = 725^\circ\text{C}$  в координатах  $\lg(x/R) - \lg t$  хорошо описываются прямыми, тангенс угла наклона которых в соответствии с соотношением (2.5) равен 2. Вязкость стекла, найденная по данным о кинетике припекания крупинок (при  $\alpha = 310$  дин/см), оказалась равной  $7,2 \cdot 10^8$  П при  $725^\circ\text{C}$  и  $8,8 \cdot 10^7$  П при  $750^\circ\text{C}$ , что разумно.

В [4] припекание сферических крупинок проводилось в широком интервале температур. По данным о температурной зависимости  $x/R$  была найдена энергия активации вязкого течения изучаемого сорта стекла, которая практически совпала со значением, найденным в прямых опытах. В описанных опытах использовались очень маленькие шарики, в связи с чем многие детали процесса не могли быть замечены.

Более подробное экспериментальное исследование кинетики вязкого слияния двух сфер было выполнено в опытах [6, 7] по слиянию крупных сфер из эпоксидной смолы ( $R = 2,5 - 5$  мм), взвешенных в соленой воде равной плотности. В этих опытах гравитационное искажение формы сфер было практически исключено и процесс их деформирования определялся только капиллярными силами. В эпоксидной смоле было большое коли-



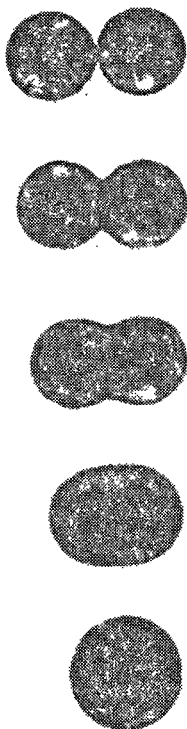
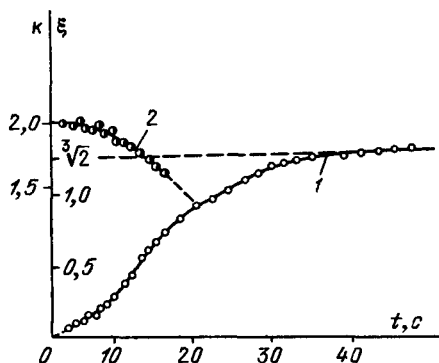


Рис. 2.5. Последовательность кинокадров, иллюстрирующих слияние вязких сфер [7].

Рис. 2.6. Результат обработки кинограммы, изображенной на рис. 2.5: 1 — зависимость  $\xi$  от  $t$ ; 2 — зависимость  $\kappa$  от  $t$ .

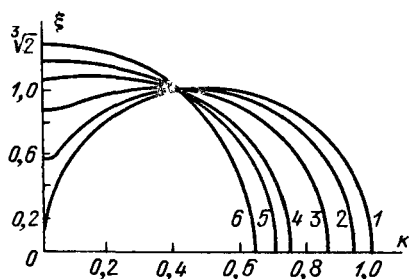


чество газовых пузырьков, которые декорировали вязкие потоки. Киномонтаж, приведенный на (рис. 2.5), изображает весь процесс слияния сфер в режиме вязкого течения. Результаты обработки кинограммы приведены на рис. 2.6.

Обсуждая экспериментально найденные зависимости  $\xi(t)$  и  $\kappa(t)$ , прослеженные на протяжении всего процесса, удобно разграничить их на этапы, основываясь на следующих соображениях. Вязкое преобразование формы соприкасающихся сфер происходит под влиянием суммы двух давлений, из которых одно обусловлено кривизной контактного перешейка  $K_n = r^{-1} - x^{-1}$ , а второе — кривизной поверхности собственно сфер  $K_c = 2/R$ . Кроме заключительной стадии процесса, когда сливающиеся сферы уже теряют свою индивидуальность, можно различать три этапа, соответствующих следующим соотношениям между кривизнами:  $K_n \gg K_c$ ,  $K_n \approx K_c$ ,  $K_n \ll K_c$ . Обсудим экспериментальные кривые  $\xi(t)$  и  $\kappa(t)$ , имея в виду записанные неравенства между кривизнами.

$K_n \gg K_c$ . Анализ профилей области контактного перешейка свидетельствует о том, что на этом этапе диаметр перешейка оказывается меньшим, чем мог быть при данном сближении центров, если бы геометрия перешейка и кинетика процесса описывались приближением, принятым Френкелем. Это обстоятельство представляется естественным, так как давление, создаваемое вогнутыми участками поверхности, проявляет себя

Рис. 2.7. Нормализованные профили сливающихся сфер, соответствующие безразмерным временам [7]:  $\tau_1 = 0$ ,  $\tau_2 = 0,30$ ,  $\tau_3 = 0,44$ ,  $\tau_4 = 0,76$ ,  $\tau_5 = 0,89$ ,  $\tau_6 = 1,26$  (кривые 1 – 6 соответственно).



и вдали от последней. Приближенно оно оценивается соотношением:  $P_l = -(\alpha/r)(r/l)^3$ , где  $l$  — расстояние от центра кривизны поверхности перешейка до точки, в которой определяется давление  $P_l$ . Давление  $P_l$  будет превосходить сжимающее капиллярное давление, приложенное к поверхности сфер ( $P \approx 2\alpha/R$ ), вплоть до  $l \approx (r^2 R)^{1/3}$ . Именно это объясняет экспериментально обнаруженное замедленное нарастание  $\xi$  со временем на начальном этапе процесса (рис. 2.6, кривая 1).

В конце обсуждаемого этапа зависимость  $\xi(t)$  приближается к квадратичной. Квадратичная зависимость между  $\xi$  и  $l$  может считаться выполняющейся, начиная с некоторого значения  $\xi$ , и имеет смысл не точного решения задачи, а некоторой удовлетворительной аппроксимации, годной на ограниченном этапе процесса.

$K_n \approx K_c$ . На этом участке определяющая роль от давления  $P_n \approx \alpha K_n$  переходит к давлению  $P_c \approx \alpha K_c$ .

$K_n \ll K_c$ . На этом участке процесса, когда его скорость определяется давлением  $P_c \approx \alpha K_c$ , закон  $\xi(t)$  может быть оценен, если процесс описывать с помощью ньютоновского соотношения  $\dot{\epsilon} = P_c/\eta$ , где  $\epsilon$  — безразмерная деформация перешейка.

В опытах, выполненных со сферами разных радиусов, было показано, что профили сливающихся сфер, изображенные в безразмерных координатах  $\xi$  и  $\kappa$ , однозначно определяются безразмерными временами  $\tau$ . Нормализованные профили изображены на рис. 2.7.

Изложенные результаты и их обсуждение свидетельствуют о том, что истинная геометрия приконтактной области заметно отличается от идеализированной, лежащей в основе существующих описаний спекания сферических частиц. Одна из причин этого отличия состоит в том, что напряжения, создаваемые в непосредственной близости контактного перешейка, проявляют себя в области, линейный размер которой существенно больше радиуса кривизны перешейка. Это обстоятельство, видимо, может влиять на начальную стадию спекания и в том случае, когда перенос вещества в область перешейка происходит с помощью диффузионных механизмов.

#### § 2.4. Механизмы объемной и граничной самодиффузии

Ранее уже упоминалось, что процесс припекания с помощью механизма объемной диффузии может осуществляться в двух различных ситуациях в зависимости от структуры области контактного перешейка: 1) контактный перешеек и прилегающие к нему участки припекающихся крупинок

свободны от различного рода границ между элементами структуры, которые могут играть роль источника и стока вакансий (рис. 2.4, б) (монокристалльный перешеек); 2) припекающиеся крупинки разделены границей достаточно аморфизованной для того, чтобы она оказалась совершенным стоком вакансий (рис. 2.4, в). Обсудим оба эти варианта.

Рассмотрим вначале первую ситуацию, когда перешеек свободен от стоков. Направленный диффузионный поток от выпуклого к вогнутому участку поверхности поддерживается градиентом концентрации вакансий  $\nabla c_v$ , обусловленным градиентом химического потенциала вакансий, который можно оценить следующим образом. По определению градиент  $\nabla \mu_v \approx \alpha \omega \nabla K$ , где  $K$  — локальная кривизна. Так как  $\nabla \mu_v \approx kT(\nabla c_v)/c_{v0}$ , то из сопоставления двух приведенных определений  $\nabla \mu_v$  следует выражение, определяющее  $\nabla c_v$ :

$$\nabla c_v = c_{v0} \alpha \omega \nabla K / kT \approx c_{v0} \alpha \omega / kTr^2. \quad (2.8)$$

В (2.8) учтено, что на ранней стадии процесса припекаания, когда  $R \gg x \gg r$ , величина  $\nabla K \approx r^{-2}$ . Изложенные выше соображения и оценки относятся к объектам (в основном металлическим), когда диффузия осуществляется вакансионным механизмом.

Поток вещества в область контактного перешейка при данном значении  $\nabla c_v$  может ограничиваться либо процессами на границе, т.е. скоростью эмиссии вакансий вогнутой и их усвоения выпуклой поверхностью (граничная кинетика), либо собственно диффузионным транспортом вещества. По отношению к обсуждаемому потоку массы процессы на границе и собственно диффузионный процесс подобны последовательно включенным сопротивлениям.

Истинный поток вакансий должен определяться условием самосогласования граничного и диффузионного потоков. Последовательное рассмотрение соответствующей задачи далее (см. гл. 6) выполнено применительно к поре в связи с ее простой геометрией. Основным результатом расчета состоит в том, что поток определяется эффективным коэффициентом диффузии  $\tilde{D} = D_a \beta \omega \lambda / (\beta \omega \lambda + D_a)$ , где  $\beta$  — кинетический коэффициент ( $[\beta] = \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ), определяющий граничный поток эмиссии (или усвоения) вакансий:

$$J_{\text{гр}} \approx -\beta \Delta c_v \approx -\beta \lambda \nabla c_v.$$

Величина  $\lambda$  имеет смысл характерного расстояния, определяющего  $\nabla c_v$ . В соответствии с геометрией нашей задачи  $\lambda \approx r$ .

Обсудим случай, когда процессы на поверхности будут ограничивать поток массы в область контакта при условии  $\beta \omega r \ll D_a$ , когда  $\tilde{D} \approx \beta \omega r$ . Из записанного неравенства следует, что так как  $r \approx x^2/2R$ , то граничная кинетика будет определяющей до значений

$$(x/R)_\beta \leq (2D_a/\beta \omega R)^{1/2}. \quad (2.9)$$

Полученная оценка  $(x/R)_\beta$  дает основания для некоторых важных предсказаний. Из нее следует существование радиуса крупинки  $R_\beta$ , ниже которого граничная кинетика окажется определяющей вплоть до полного их слияния. Оценка  $R_\beta$  вытекает из (2.9), если положить  $(x/R)_\beta = 1$ :  $R_\beta \approx$

$\approx 2D_a/\beta\omega$ . При следующих значениях констант в области предплавиной температуры:  $D_a = 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $\beta \approx 10^{19} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\omega = 3 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ , оказывается,  $R_\beta \approx 10^{-5} \text{ см}$ . Это означает, что ультрадисперсные порошки будут спекаться в режиме, когда узким звеном является граничная, а не диффузионная кинетика. Величина  $\beta$  в высокой степени чувствительна к реальной структуре поверхности. Если окажется, что  $\beta \approx 10^{22} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , то  $R_\beta \approx 10^{-8} \text{ см}$ , т.е. порядка межатомного расстояния, а это означает, что ни при каких размерах крупинок граничная кинетика не будет определять перенос массы в контактную область. Заметим, что при размере крупинок около  $10^{-7} \text{ см}$  макроскопический подход к описанию их спекания теряет основания.

Граничная кинетика не будет ограничивать скорость формирования контакта и в том случае, если при пластическом смятии формируется контакт, радиус которого превосходит оценку, определяющую  $(x/R)_\beta$ .

Оценим зависимость  $x(t)$  применительно к обсужденному случаю, когда процесс определяется граничной кинетикой и, следовательно,  $\tilde{D} \approx \beta\omega r$ . Объем контактного перешейка, площадь поверхности которого  $S$ , со временем будет изменяться в согласии с уравнением

$$dV/dt = \tilde{D}S(\nabla c_v)/c_v. \quad (2.10)$$

Воспользовавшись ранее найденными формулами, связывающими  $V$ ,  $x$ ,  $r$  (§ 2.1) и определяя  $\Delta c_v$  согласно (2.8) из (2.10), получим уравнение  $x^2 dx/dt = 2\beta\omega^2 \alpha R/kT$ , из которого следует искомая зависимость  $x(t)$ :

$$x^3 - x_0^3 = 6\alpha\beta\omega^2 R (t - t_0)/kT. \quad (2.11)$$

Экспериментально полученная зависимость  $x(t)$  не исследовалась. Как это следует из изложенных выше соображений, соответствующие опыты должны быть поставлены с крупинками, линейный размер которых  $< 10^{-5} \text{ см}$ . В случае, когда узким звеном процесса является собственно диффузионный транспорт в объеме крупинки, величина  $\beta\omega\lambda \gg D_a$  и  $\tilde{D} = D_a$ . Расчет, аналогичный предыдущему, приводит к формуле

$$x^5 - x_0^5 = 20\alpha\omega D_a R^2 (t - t_0)/kT. \quad (2.12)$$

Рассмотрим теперь ситуацию, когда крупинки в контактном перешейке разделены границей. Следуя все той же схеме расчета и учитывая выражения, связывающие  $V$ ,  $r$  и  $x$  при геометрии, соответствующей рис. 2.3, б (табл. 1, данные для сфер при сближении центров), легко получить соотношение

$$x^5 - x_0^5 = 80\alpha\omega D_a R^2 (t - t_0)/kT. \quad (2.13)$$

Из соотношений (2.12) и (2.13) следует, что в двух рассмотренных вариантах припекание с помощью механизма объемной диффузии описывается одним и тем же законом  $x^5 \sim t$ . При этом, однако, когда спекающиеся крупинки разделены границей, площадь контакта должна расти с большей скоростью.

Соотношение (2.13) получено в предположении, что, как и в случае монокристалльного перешейка,  $\nabla c_v \approx (\Delta c_v)/r$ . Такое определение  $\nabla c_v$  соответствует ситуации, когда вакансии "испаряются" со всей поверхности

перешейка, а поглощаются границей, диффундируя к ней, в основном, через объем крупинок. В случае, когда основной диффузионный транспорт вакансий происходит вдоль границы, оправданным оказывается иное определение:  $\nabla c_v \approx 2(\Delta c_v)/x$ , и кинетический закон оказывается иным:

$$x^4 - x_0^4 = 16\alpha\omega D_{ГР} R(t - t_0)/kT, \quad (2.14)$$

где  $D_{ГР}$  — коэффициент диффузии вдоль границы.

В случае, когда спекающиеся сферические крупинки разделены границей, увеличение контактной площади должно сопровождаться сближением центров крупинок на величину  $\Delta L = 2h$ . Безразмерное сближение центров  $(\Delta L)/L_0 = \Delta L/2R$  равно

$$(\Delta L)/L_0 = h/R \approx x^2/4R^2.$$

Учитывая (2.12) и (2.14), при  $x \gg x_0$  получим

$$\begin{aligned} (\Delta L)/L_0 &= (5\alpha\omega D_a t/2kTR^3)^{2/5} \sim t^{2/5}, \\ (\Delta L)/L_0 &= (\alpha\omega D_{ГР} t/kTR^3)^{1/2} \sim t^{1/2}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Аналогично можно рассмотреть задачу о взаимном припекании цилиндрических проволок к плоским поверхностям. Соотношения, которые при этом получаются, отличаются от приведенных выше лишь множителями порядка единиц.

Приведенные расчеты зависимости  $x(t)$  выполнены в упрощающем задании предположении о том, что припекающаяся сфера сохраняет свою форму. Между тем, как это следует из опытов с крупными сферами из эпоксидной смолы (§ 2.3), вблизи контакта истинная форма крупинки может отличаться от сферической — обстоятельство, обнаруживающее себя в зависимости  $x(t)$ .

Для того чтобы экспериментально подтвердить изложенные соображения и оценки, необходимо убедиться в следующем.

1. Между величинами  $x$  и  $t$  имеются найденные взаимосвязи.
2. В случае, когда в контактной перешейке имеется граница, контактная площадь на ранней стадии процесса растет быстрее, чем в случае "монокристаллического" перешейка.
3. Величина коэффициента объемной самодиффузии, определяющаяся в модельных опытах по спеканию, близка к той, которая следует из опытов, где коэффициент самодиффузии находят с использованием радиоактивных изотопов.

Экспериментальные исследования кинетики припекания одноименных твердых тел, осуществляющегося с помощью механизма объемной самодиффузии, проводились по одной из следующих схем: 1) шарики припекаются к плоской поверхности или друг к другу; 2) цилиндрические проволоки припекаются к выпуклой поверхности. Во многих опытах из проволок сплетался жгут, или она наматывалась в несколько слоев на катушку большого диаметра, изготовленную из того же вещества, что и проволока<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Результаты опытов с мотками проволоки на катушке, как правило, менее достоверны, чем результаты опытов по припеканию свободно лежащих сфер из-за возможного взаимного торможения соседних участков намотанной проволоки.

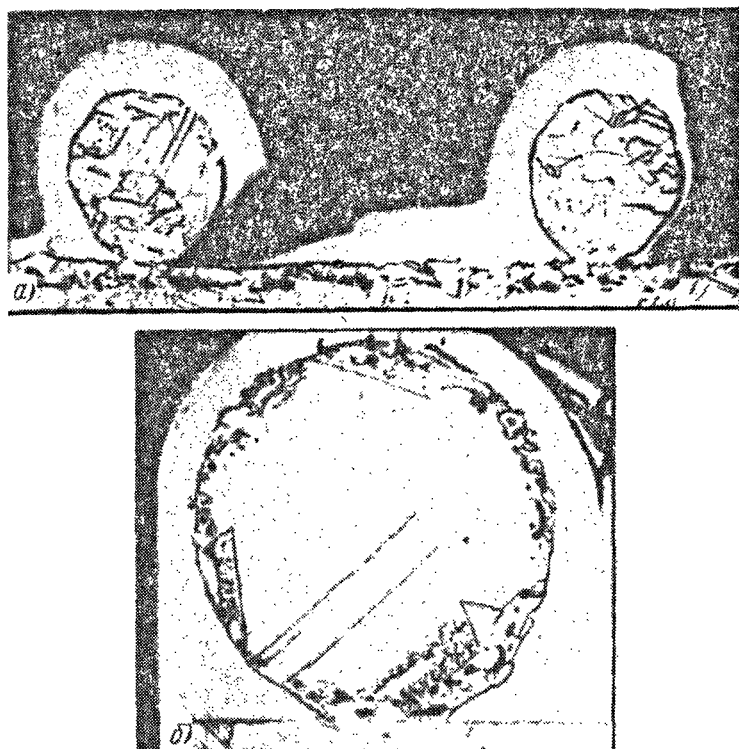


Рис. 2.8. Структура области припекания серебряных шариков к серебряной пластинке [9]: а)  $\times 200$ ; б)  $\times 500$ .

В описываемых опытах о степени припекания можно было судить по величине "хорды припекания" ( $2x$ ) и по расстоянию между центрами проволок, находящихся в контакте. Практически все основные исследования были выполнены с образцами из меди, никеля, золота, серебра, т.е. металлов, у которых механизм самодиффузии заведомо вакансионный и упругость паров в области предплавительных температур достаточно мала для того, чтобы можно было пренебречь возможным переносом вещества через газовую фазу. Применялись крупинки и проволоки с диаметром  $(5 - 20) \cdot 10^{-3}$  см.

На рис. 2.8 изображены типичные структуры, образующиеся при припекании сферических крупинок серебра к плоской поверхности. В выполнении закона  $x^5 \sim t$  можно убедиться, представив результаты [8] в координатах  $\lg(x/R) - \lg t$ . Наклон прямой в этих координатах определится степенью при  $x/R$ . Как это следует из типичного графика, изображенного на рис. 2.9, в соответствии с теоретическим описанием процесс прямые имеют наклон, не зависящий от температуры опыта и примерно равный  $1/5$ .

Многочисленные экспериментальные исследования [8-11], выполненные с металлическими крупинками сферической формы ( $R \approx 10^{-2}$  см),

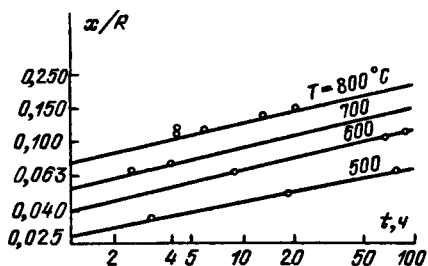


Рис. 2.9. Временная зависимость хорды припекания медных шариков к медной пластинке [8].

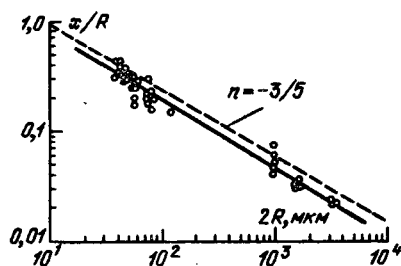


Рис. 2.10. Зависимость  $x/R$  от  $2R$  по данным опытов со сферическими крупинками из  $Al_2O_3$  [17];  $T = 1600^\circ C$ ,  $t = 100$  ч.

подтверждают закон  $x^5 \sim t$ . Подтверждение этого закона было получено и в опытах, где изучалось взаимное припекание медных [4, 12–14] и никелевых [15] проволок.

В [16] исследовалось взаимное припекание сферических крупинок окислов алюминия диаметром  $(3,4-7,4) \cdot 10^{-2}$  см и было показано, что, как и в случае металлов, в интервале температур  $1700-1950^\circ C$  припекание осуществляется с помощью механизма объемной диффузии и описывается законом  $x^5 \sim t$ . Опыты [16] проводились в условиях, когда стехиометрия окисла  $Al_2O_3$  оставалась неизменной.

Из соотношений (2.12) и (2.13) следует, что при прочих равных условиях (время, температура) безразмерное отношение  $x/R$  от радиуса припекающихся сферических крупинок зависит по закону  $x/R = \Psi(t, T)R^{-3/5}$ . Этот закон экспериментально подтвержден, в частности, в опытах по припеканию монокристаллических сфер к монокристаллическим пластинкам  $Al_2O_3$  [17]. Результаты этих опытов изображены на рис. 2.10.

Влияние границы, разделяющей крупинки в области контактного перешейка, на кинетику роста контактной площади и взаимного сближения центров экспериментально изучалось в [5, 19]. В работе [19] для получения "монокристаллического" контактного перешейка был использован следующий прием. Медные проволоки диаметром 100 мкм в гальванической ванне при малой плотности тока ( $30 \text{ mA/cm}^2$ ) покрывались слоем меди толщиной 14 мкм. В процессе взаимного припекания таких проволок в области предплавильных температур вследствие рекристаллизации, как правило, формировался "монокристаллический" перешеек (рис. 2.11). Для того чтобы фиксировать положение центра проволоки, перед нанесением медного покрытия на проволоку гальванически наносился тонкий (около 1 мкм) слой молибдена (рис. 2.11). Контакты между проволоками с границей в контактной перешейке часто получались и при взаимном припекании проволок, не покрытых слоем гальванической меди.

Типичные структуры области припекания, полученные в описываемых опытах, свидетельствуют о том, что при наличии границы в области перешейка процесс припекания осуществляется более быстро: в случае, изображенном на рис. 2.11, а, сформировалась пора почти круглого сечения. При

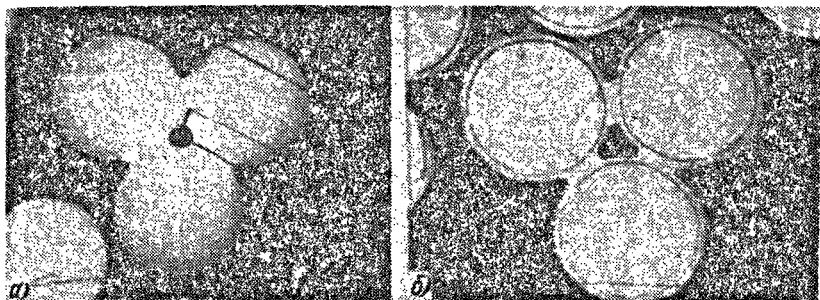


Рис. 2.11. Структуры контактных областей, возникающих при взаимном припекании медных проволок [19]: а) в области контакта имеются стоки вакансий в виде межзеренных границ; б) область контакта свободна от стоков вакансий.  $T = 1050^\circ \text{C}$ ,  $t = 50 \text{ ч}$ .

прочих равных условиях, когда перешейки "монокристаллические", пора в сечении имеет треугольную форму (рис. 2.11, б). Количественно этот результат иллюстрируется графиками на рис. 2.12, из которых следует, что припекание осуществлялось с помощью механизма объемной диффузии ( $x^5 \sim t$ ) и происходило более медленно в случае "монокристаллических" перешейков.

Из опытов, описанных в [5, 19], следует также, что рост площади контактного перешейка сопровождается сближением центров проволок, находящихся в контакте, лишь в случае, когда в контактном перешейке имеется граница. В согласии с соотношением (2.15) это сближение центров осуществляется по закону  $(\Delta L)/L_0 \sim t^{2/5}$  (рис. 2.13).

Результаты экспериментальных исследований кинетики припекания могут быть использованы для определения коэффициента объемной самодиффузии без применения радиоактивных изотопов. Многочисленные данные о величине коэффициентов объемной самодиффузии, найденные в опытах по припеканию, находятся в хорошем согласии с теми, которые следуют из опытов с применением радиоактивных изотопов. Это убедительно свидетельствует в пользу изложенных представлений о механизме взаимного припекания одноименных кристаллических тел. В качестве примера такого согласия величин  $D_a$ , полученных в опытах по припеканию и с помощью радиоактивных изотопов, на рис. 2.14 сведены данные о температурной зависимости коэффициента объемной самодиффузии в меди. Существуют прямые экспериментальные доказательства роли граничной диффузии в формировании межчастичного контакта и справедливости формулы (2.14).

В заключение параграфа следует обратить внимание на то, что во всех цитированных работах обработка измерений осуществлялась по формулам типа  $x^n(t) = A(T, \alpha, R)t$ , т.е. в предположении, что в (2.2)  $x_0 = 0$  и  $t_0 = 0$ . Допускаемая при этом погрешность оказывалась неочевидной, так как результаты измерений изображались в логарифмических координатах. Между тем [20], если прибегнуть к обычным координатам, неизменно обнаруживается отличие от нуля величины  $x_0$ , что свидетельствует о реаль-



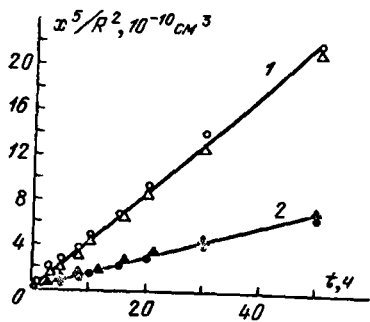


Рис. 2.12

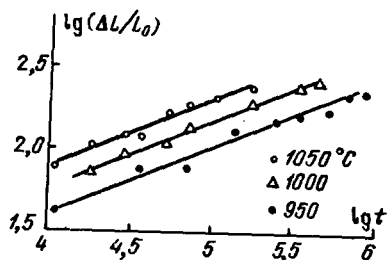


Рис. 2.13

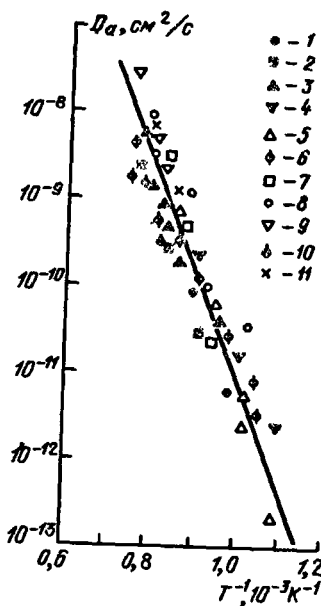


Рис. 2.14

Рис. 2.12. Временная зависимость хорды взаимного припекания медных проволок при наличии (1) и отсутствии (2) стока в контактной перешейке [19].  $T = 1050^\circ\text{C}$ .

Рис. 2.13. Временная зависимость уменьшения расстояния между двумя припекающимися медными проволоками ( $t$  – в секундах).

Рис. 2.14. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии меди: 1 – 4 – метод радиоактивных изотопов; 5 – припекание сферы к плоскости (по размеру хорды); 6 – припекание проволоки к плоскости (по размеру хорды); 7 – 9 – взаимное припекание двух сфер (по размеру хорды); 10 – взаимное припекание двух сфер (по расстоянию между центрами); 11 – по скорости усадки совокупности сферических частиц.

ности эффекта пластичности на начальной стадии процесса. Неучет этого обстоятельства приводит к некоторой погрешности в определении коэффициента самодиффузии.

## § 2.5. Механизм поверхностной самодиффузии

Прежде чем излагать расчет зависимости  $x(t)$ , сделаем некоторые общие замечания об особенностях процесса переноса массы в случае, когда он определяется механизмом поверхностной самодиффузии.

При обсуждаемом механизме в области высоких температур перенос массы может осуществляться вследствие перемещения легкоподвижных атомов, находящихся в состоянии адсорбции (адаatoms). Особенности переноса массы вследствие диффузии адаatoms можно уяснить, обсудив взаимодействие адаatoms со ступенями и изломами на поверхности, ко-

торые возникают вследствие термического активируемых разрушений vicinalных граней (модель TLK – terrace, ledge, kink).

В условиях, когда вдоль поверхности отсутствует градиент химического потенциала, процессы перехода адатомов со ступеней в двумерную газовую фазу и "конденсации" из двумерного газа на изломах ступеней взаимно компенсируются и, таким образом, в среднем ступени остаются неподвижными, совершая колебания вблизи некоторых положений. При наличии градиента химического потенциала вдоль поверхности  $\nabla\mu_S$  (в частности, обусловленного ее кривизной) направленный поток адатомов должен сопровождаться перемещением ступеней в противоположном направлении, так как именно ступени рождают направленно диффундирующие адатомы.

Подчеркнем, что перенос массы потоком адатомов может осуществляться лишь в меру направленного перемещения ступеней в противоположном направлении. Учтя выражение для плотности диффузионного потока адатомов

$$J_{ад} = -D_{ад}c_{ад}\nabla\mu_S/kT\omega \quad (2.16)$$

и связь между ним и скоростью перемещения ступени  $v_{ст}$ , легко получить связь между коэффициентом поверхностной диффузии ( $D_S = D_{ад}c_{ад}$ ), определяющим кинетику переноса массы, и величиной  $v_{ст}$ :

$$v_{ст} = -D_S\nabla\mu_S/kT,$$

где  $c_{ад} = n_{ад}/N_S$  – поверхностная концентрация адатомов,  $n_{ад}$  и  $N_S$  – соответственно число адсорбированных атомов и число атомных позиций на единице площади поверхности.

Из изложенных соображений и соотношения, определяющего  $v_{ст}$ , вытекает важное обстоятельство, заключающееся в следующем. Если перемещение ступеней загоржено какими-либо стопорами ( $v_{ст} = 0$ ), роль которых могут играть различного рода примеси (частицы окислов, посторонние вкрапления, выходы на поверхность дислокационных линий и др.), перенос массы даже при значительной диффузионной подвижности адатомов не будет иметь места. Формально это означает, что  $\nabla\mu_S = 0$ . Профиль ступени, заторможенной стопорами, изгибается. Если градиент вдоль поверхности обусловлен ее кривизной, ступень остановится тогда, когда сумма кривизн профиля изогнувшейся ступени и профиля поверхности будет равна нулю. Остановка перемещения ступеней отнюдь не означает прекращения диффузионной миграции адатомов. В этом случае миграция осуществляется неупорядоченно и может быть количественно исследована с помощью радиоактивных изотопов; она, однако, не приводит к переносу массы.

Тормозящее влияние поверхностных примесей – стопоров на движение ступеней в процессах, которым сопутствует поверхностный массоперенос (испарение, конденсация, нивелировка, формирование естественной шероховатости и др.) отчетливо себя проявляет в эффекте "дисперсионного упрочнения" поверхности по отношению к процессам испарения и конденсации (подробнее см. [21, 22]).

Заметим, что эффективный коэффициент поверхностной диффузии  $\tilde{D}_S$ , определяемый методом "переноса массы" [22] (по кинетике сглаживания преднамеренно созданных царапин или развития межзеренных канавок термического травления), оказывается существенно зависящим от наличия

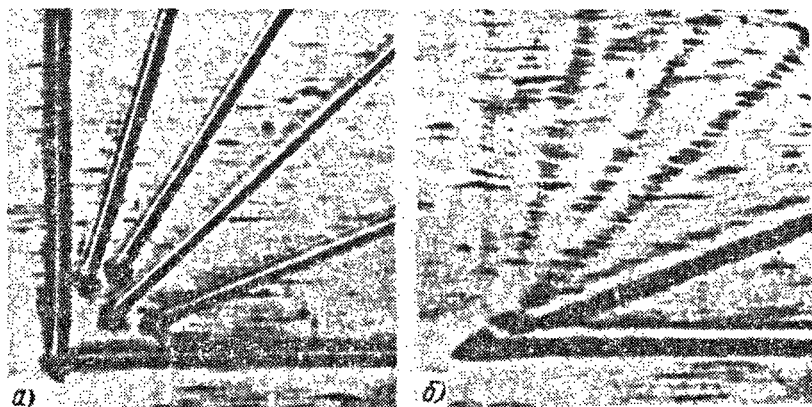


Рис. 2.15. Веер царапин на поверхности монокристалла золота, покрытого ступенями естественной шероховатости [25]: а) до отжига; б) после отжига.  $T = 950^\circ\text{C}$ ,  $t = 8$  ч,  $\times 500$ .

на поверхности "стопоров", препятствующих перемещению ступеней. Очевидно,  $0 \leq \tilde{D}_S \leq D_S$ .

В области высоких температур в переносе массы могут играть роль приповерхностные слои, характеризующиеся различной степенью дефектности и соответственно различной диффузионной проницаемостью. Степень дефектности этих слоев уменьшается с увеличением удаленности от границы "кристалл — вакуум". Она зависит от плотности дислокаций, концентрации чужеродных атомов вследствие эффектов адсорбции и абсорбции, а в случае ионных структур — различной концентрации вакансий в анионной и катионной подрешетках [23] и др.

Коэффициент поверхностной самодиффузии, определяющий подвижность адатомов, должен быть резко анизотропным, в частности, потому, что поверхность кристалла покрыта ступенями "естественной шероховатости". Они обусловлены анизотропией коэффициента поверхностной энергии и ориентированы закономерно относительно элементов симметрии кристалла [24]. Наличие ступеней "естественной шероховатости" может уменьшать эффективное значение коэффициента поверхностной диффузии. Об этом свидетельствуют результаты опытов [25], в которых изучалась кинетика сглаживания веера одинаковых царапин, нанесенных на поверхность кристалла золота, покрытую закономерно ориентированными ступенями "естественной шероховатости". Оказалось (рис. 2.15), что при равных градиентах (одинаковые царапины!) перенос массы в направлении, параллельном ступеням, оказывается большим, чем в перпендикулярном направлении.

При обсуждении роли переноса вещества в область приконтактного перешейка с помощью механизма поверхностной диффузии следует иметь в виду сделанные замечания о физическом смысле величин, определяющих этот процесс.

Изложим расчет зависимости  $x(t)$  в предположении, что при заданном градиенте химпотенциала поток атомов определяется коэффициентом поверхностной самодиффузии  $D_S$ . Как обычно,  $dV/dt = J_S S_G \omega$ , где  $J_S$  — плот-

ность потока поверхностной самодиффузии,  $S_S = 2\pi x a$  — площадь, через которую осуществляется этот поток:  $dV = S_{\Pi} dx$ ,  $S_{\Pi} = 2\pi x^3/R$  — площадь поверхности контактного перешейка. Из записанного уравнения следует:  $dx/dt = J_S \omega S_S/S_{\Pi} = J_S \omega a R/x^2$ . Так как

$$J_S = -\tilde{D}_S \nabla \mu_S / \omega k T = -\tilde{D}_S \alpha \omega (\nabla_S r^{-1}) / \omega k T,$$

то  $dx/dt = -\tilde{D}_S \alpha \omega a R/x^2 r^2 k T$ . Учитывая известную связь между  $r$  и  $x$  и интегрируя, получим

$$x^7 - x_0^7 = 28 a D_S \alpha \omega R^3 (t - t_0) / k T, \quad (2.17)$$

т.е. в случае поверхностной диффузии  $x^7 \sim t$ .

Приведенный расчет выполнен по ранее излагавшейся схеме применительно к иным механизмам. В этих расчетах предполагается, что кривизна в плоскости контакта  $K \sim x^{-1}$  пренебрежимо мала по сравнению с кривизной  $r^{-1}$ . Между тем на начальных стадиях процесса это предположение может не оправдываться. Более корректный расчет зависимости  $x(t)$  выполнен в [26].

Обсудим смещение  $\delta n$  за время  $\delta t$  участка контактной поверхности, являющейся фигурой вращения, по направлению нормали к этому участку. С геометрией этого участка  $\delta n$  (рис. 2.16) связано уравнением

$$(J_{S1} \delta l_1 - J_{S2} \delta l_2) \omega dt = \delta n \delta l \delta s, \quad (2.18)$$

где  $\delta l \approx (\delta l_1 + \delta l_2)/2$ , а потоки  $J_{S1}$  и  $J_{S2}$  определяются (2.16). Так как  $\delta \psi = \delta l_1/x_1 = \delta l_2/x_2 = \delta l/x$ , учитывая (2.16), из (2.18) легко получить уравнение

$$dn/dt = -x^{-1} [\delta(J_S x)/\delta s] \omega,$$

которое можно переписать в форме

$$dn/dt = (B/x) [(\delta x/\delta s) \delta r^{-1}/\delta s + \delta^2 r^{-1}/\delta s^2], \quad B = \tilde{D}_S \alpha \omega / k T. \quad (2.18a)$$

Результаты численного интегрирования уравнения (2.18a) применительно к двум спекающимся сферам представлены на рис. 2.17 в следующих безразмерных величинах:  $X = \xi/l$ ;  $Y = \eta/l$ ,  $\tau = t/l$ , где  $l = \pi R^2/16$ ,  $\xi, \eta$  — координаты точек на поверхности спекающихся сфер.

Результаты численного интегрирования дифференциального уравнения (2.18a) свидетельствуют о том, что на стадии, когда  $x/R < 1/3$ , закон  $x^6 \sim t$  выполняется лучше, чем  $x^7 \sim t$ .

Роль поверхностной диффузии в припекании сферических крупинок может быть обнаружена в опытах, которые проводятся в трех различных постановках. Одна возможность заключается в проверке выполнимости закона  $x^n \sim t$ . Этот закон (при  $n = 7$ ) экспериментально был подтвержден в опытах, где изучалось взаимное припекание сферических крупинок льда

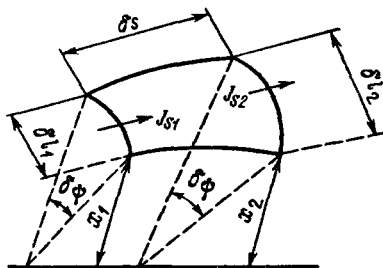


Рис. 2.16. Схема геометрии контактной поверхности.

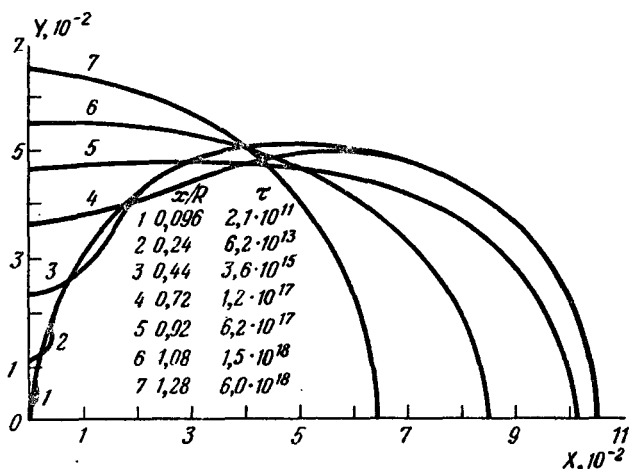


Рис. 2.17. Эволюция профиля двух спекающихся сфер в безразмерных координатах  $X, Y$  при различных значениях безразмерного времени  $\tau$ .

в интервале температур от  $-2,2$  до  $-25,1$  °C [27], и в опытах по взаимному припеканию проволок  $\alpha$ -железа [15, 28]. Из опытов, описанных в [28], следует, что при температуре перехода из  $\alpha$ - в  $\gamma$ -область механизм припекания железных проволок изменяется: действующий в  $\alpha$ -области механизм поверхностной диффузии ( $n \approx 7$ ) сменяется механизмом объемной диффузии ( $n \approx 5$ ).

Вторая возможность заключается в наблюдении за возрастанием относительной роли переноса вещества механизмом поверхностной диффузии с уменьшением линейного размера крупинок (или проволок). Этот эффект отчетливо наблюдался в опытах [8] по припеканию медных шариков к медным пластинкам. Коэффициент самодиффузии, вычисленный по данным опытов с шариками различных размеров, в предположении, что определяющим является механизм объемной диффузии, в области размеров шариков около 10 мкм оказывался зависящим от размера. Характер этой зависимости (рис. 2.18) свидетельствует о возрастании роли поверхностной диффузии с уменьшением размеров частиц.

Третья возможность состоит в сопоставлении данных о величине коэффициента поверхностной самодиффузии  $D_S$ , полученных в опытах по припеканию и в независимых опытах, где  $D_S$  определяется методом "переноса массы" [29–31]. Такое сопоставление является наиболее прямой проверкой действительности механизма поверхностной диффузии. Методом "переноса массы" величина  $D_S$  может быть определена либо по данным о кинетике развития межзеренной канавки термического травления, либо по данным о кинетике сглаживания преднамеренно созданного на поверхности образца дефекта определенной геометрии (например, синусоидального гофра).

В [28] величина  $D_S$  в  $\alpha$ -железе определялась тремя независимыми методами: двумя названными разновидностями метода "переноса массы" и по данным о кинетике припекания проволок чистого карбонильного железа. Температурные зависимости  $D_S$ , найденные в [28], изображены на рис. 2.19

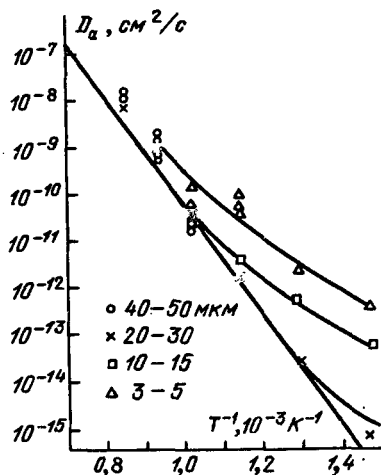


Рис. 2.18. Температурная зависимость коэффициента объемной самодиффузии по данным опытов по припеканию медных шариков к медной пластинке [8].

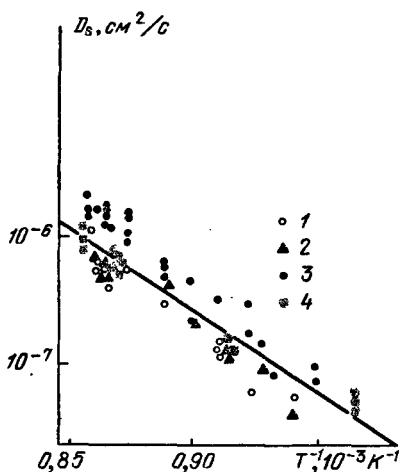


Рис. 2.19. Температурная зависимость коэффициента поверхностной самодиффузии железа по данным опытов по спеканию и метода переноса массы [28]: 1 – сглаживание одиночной царапины; 2 – сглаживание гофра; 3 – развитие канавок термического травления; 4 – спекание проволок.

и свидетельствуют о хорошем согласии данных, полученных различными методами. Энергия активации, найденная в описываемых опытах по поверхностной самодиффузии,  $Q_S = 60 - 66$  ккал/моль, близка к величине энергии активации объемной самодиффузии. Аналогичный результат был получен и в [8], где изучалось припекание медных крупинок.

Кинетика припекания, контролируемая механизмом поверхностной диффузии, чувствительна к составу атмосферы, так как адсорбция из газовой фазы может существенно повлиять на величины  $\alpha$  и  $D_S$ . В работе [32] (по данным экспериментов, описанных в [33]) было исследовано взаимное слияние пузырьков в меди, заполненных гелием. На основании сопоставления кинетики слияния "отрицательных крупинок" (т.е. пузырьков) с результатами численного интегрирования уравнения (2.18) в работе [32] определен коэффициент поверхностной самодиффузии  $D_S = 1,4 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с (при  $T = 900$  °С), оказавшийся близким к известным из опытов с применением меченых атомов.

## § 2.6. Механизм переноса вещества через газовую фазу

В случае, когда взаимно припекаются крупинки из вещества, обладающего при температуре припекания значительной упругостью пара, его перенос в область контактного перешейка может определяться механизмом диффузии в газовой фазе. В этом случае, в связи с зависимостью упругости пара над поверхностью крупинки от ее кривизны, вещество будет испаряться с выпуклых участков поверхности и конденсироваться на вогнутой поверхности контактного перешейка.

Рассмотрим задачу о зависимости площади контактного перешейка от времени припекания в следующих предположениях.

1. Спекажущиеся крупинки находятся в замкнутом объеме, где поддерживается равновесное парциальное давление пара их вещества  $P_0(T)$ . Заметим, что утечка из этого объема вещества, конденсирующегося на вогнутой поверхности контактного перешейка, площадь которого мала по сравнению с площадью припекающихся сфер, пополняется путем испарения с поверхности сфер<sup>1)</sup>.

2. Длина свободного пробега молекул вещества припекающихся крупинок ( $\lambda$ ) определяется давлением окружающего их инертного газа.

Представляют интерес два предельных случая: 1) длина свободного пробега превосходит линейный размер области конденсации:  $\lambda \gg r$  (малые давления инертного газа); 2)  $\lambda \ll r$  (большие давления).

1. В случае  $\lambda \gg r$

$$dx/dt = (m/2\pi kT)^{1/2} \Delta P/d,$$

где

$$\Delta P = \alpha P_0 m/dr kT = 2\alpha P_0 Rm/x^2 dkT,$$

$d$  — плотность вещества в конденсированной фазе,  $P_0$  — равновесная упругость пара при температуре опыта,  $m$  — масса молекулы. После интегрирования

$$x^3 - x_0^3 = (18/\pi)^{1/2} (m/kT)^{3/2} \alpha P_0 R (t - t_0)/d^2, \quad (2.19)$$

т.е. в рассматриваемом случае имеет место закон  $x^3 \sim t$ ) Напомним, что такой же закон ранее был получен в схематически подобной ситуации, когда поток массы определялся граничной кинетикой (см. формулу (2.11)).

2. В случае  $\lambda \ll r$

$$dx/dt = D_r \omega \nabla n,$$

где  $D_r$  — коэффициент диффузии в газовой фазе,  $n$  — число молекул в единице объема,  $\omega$  — объем молекулы в конденсированной фазе,  $\nabla n = \nabla P/kT$  — градиент числа молекул в единице объема. Положив  $\nabla P \approx \Delta P/r$  и учтя, что

$$\Delta P \approx P_0 \frac{2\alpha}{r} \frac{\omega}{kT} \text{ получим } dx/dt = D_r (\omega/kT)^2 P_0 2\alpha/r^2 \text{ и после интегрирования}$$

$$x^5 - x_0^5 = 40 D_r (\omega/kT)^2 P_0 \alpha R^2 (t - t_0). \quad (2.20)$$

Так как  $D_r = (kT)^{3/2}/(6m)^{1/2} \pi a^2 P^*$ , где  $P^*$  — давление инертного газа, то из (2.20) следует

$$x^5 - x_0^5 = 40 \alpha a^4 P_0 R^2 (t - t_0)/\pi (6m kT)^{1/2} P^*. \quad (2.21)$$

Экспериментально припекание сферических крупинок в случае, когда определяющим является механизм переноса через газовую фазу, изучалось на монокристаллических шариках каменной соли, имевших диаметр 60 — 70 мкм. Определяющая роль именно этого механизма в случае NaCl следует

<sup>1)</sup> Отношение площади испарения к площади конденсации  $\approx 4 (R/x)^3$  весьма велико и даже на далеской стадии процесса, когда  $x \approx R$  остается примерно равно 5.

из хорошо известной резкой зависимости величины  $x(t)$  от давления инертного газа, окружающего образец.

В опытах, описанных в [5], где экспериментально осуществлялось условие  $\lambda \gg r$ , подтвержден закон  $x^3 \sim t$ . Количественное согласие расчета с экспериментальными данными следует из практического совпадения значений равновесной упругости пара, найденных из опытов по кинетике припекания с использованием соотношения (2.19), и значений, найденных прямыми методами.

Как это и должно быть в случае, когда рост площади контактного перешейка обусловлен переносом вещества через газовую фазу, в опытах с образцами каменной соли припекание не сопровождалось сближением центров крупинок. Крупинки, сферические в начале отжига, со временем становились эллипсоподобными вследствие переноса вещества с поверхности в область перешейка. В специально поставленных опытах со сферическими крупинками соотношение (2.21) экспериментально не проверялось. Однако в работе [34] наблюдалось уменьшение скорости сглаживания царапины на поверхности монокристалла NaCl с увеличением давления аргона, окружающего образец, в согласии с использованной выше связью между  $D_T$  и  $P^*$ .

## § 2.7. Поворот крупинок в процессе спекания

Тангенциальные напряжения вдоль контактной плоскости, как известно, могут релаксировать механизмом появления дислокаций. В данном параграфе мы обсудим другой механизм релаксации, заключающийся в повороте крупинки как целого относительно соседней крупинки или подложки, при котором уменьшается межфазная энергия. Движущая сила этого процесса  $F \sim a^2 d\sigma_\varphi/d\varphi \sim ad(\Delta\alpha)/d\varphi$ , где  $\varphi$  — угол дезориентации между решетками контактирующих крупинок или крупинкой и подложкой,  $\Delta\alpha = 2\alpha - \alpha_{гр}$ .

Поворот крупинки, предполагающий не изменение объема вещества в контактной зоне, а его перераспределение, может осуществляться двумя механизмами: диффузионным и дислокационным. Поток перераспределения вещества при диффузионном механизме поворота схематически изображен на рис. 2.20. Выполним оценку угловой скорости поворота крупинки при диффузионном механизме перераспределения массы [35, 36]. Количество вещества, переносимого при повороте на угол  $d\varphi$  равно  $dV \approx x^3 d\varphi$ . Скорость перераспределения объема вещества в контакте определится уравнением:  $dV/dt = (D_a \omega/kT) d(\Delta\alpha)/d\varphi$ . Учитывая определение  $dV$ , легко получить выражение для угловой скорости поворота крупинки:

$$d\varphi/dt \approx \Gamma (D_a/kT) (a/x)^3 d(\Delta\alpha)/d\varphi. \quad (2.22)$$

Константа  $\Gamma \approx 8$ .

Другой механизм поворота, предложенный в [37], заключается во вращающем влиянии на крупинку сетки винтовых дислокаций, находящихся в граничной плоскости. Взаимное расталкивание винтовых дислокаций приводит к уменьшению их плотности, которое себя обнаруживает по повороту крупинки. Оба эти механизма могут действовать одновременно. При этом при различных углах дезориентации роль ведущего может принадлежать каждому из них.



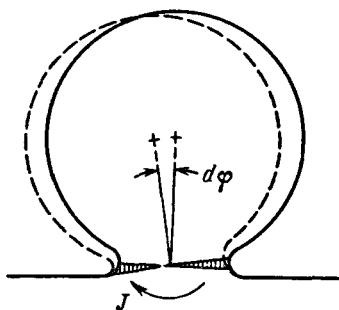


Рис. 2.20. Схема диффузионного поворота монокристаллической сферической крупинки на подложке: штриховая линия – исходное состояние.

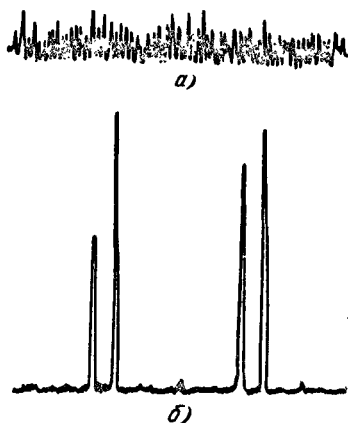


Рис. 2.21. Рентгенограммы ансамбля монокристаллических шариков, расположенных на одноименной монокристаллической подложке: а) до отжига; б) после длительного отжига [38].

Экспериментально эффект поворота отчетливо наблюдался в работах, где исследовался образец из медной монокристаллической пластинки, на которой произвольно были расположены 5–8 тысяч идентичных монокристаллических шариков [38, 40]. Рентгенограмма, полученная от такого образца в исходном состоянии, свидетельствует об отсутствии какого-либо соответствия между ориентацией шариков и плоскости. Со временем изотермического отжига, длительность которого достигла 1000 ч при предплавленной температуре, шарики поворачивались так, что при этом обнаруживались преимущественные (благоприятные) их ориентации по отношению к пластинке. Об этом отчетливо свидетельствует появление пиков на рентгенограмме (рис. 2.21).

Предположив, что поворот определяется механизмом объемной диффузии, можно сопоставить результаты опытов с формулой (2.22). При интервале углов дезориентации  $2 - 10^\circ$ , в котором  $d(\Delta\alpha)/d\varphi \approx 1,3 \cdot 10^3$  эрг/(см<sup>2</sup> · рад), и при  $x \approx 5 \cdot 10^{-3}$  см совпадение теории с экспериментом имеет место при  $\Gamma \approx 40$ , т.е. процесс происходит в пять раз быстрее, чем это предсказывает диффузионная теория. Возможное объяснение этого несовпадения заключается во вращающем действии ансамбля винтовых дислокаций.

В заключении заметим, что обсуждаемый эффект поворота может оказаться очень существенным для дисперсных частиц и для начальной стадии припекания, когда величина  $x$  достаточно мала. Полагая, что поворот завершится при  $\Delta\varphi \approx 10^{-1}$ , легко из формулы (2.22) получить оценку характерного времени поворота

$$\tau = 10^{-2} (kT/\omega D_a) [d(\Delta\alpha)/d\varphi]^{-1} x^3 \sim x^3.$$

При уже упоминавшихся значениях констант и при  $x \approx 5 \cdot 10^{-6}$  см процесс завершится за  $\tau \approx 10^3$  с, при условии, разумеется, если вращение не заторможено ближайшими соседями.

## § 2.8. Взаимное припекание крупинок произвольной формы

В предыдущих параграфах рассматривались закономерности припекания крупинок, имеющих правильную форму: сферическую либо цилиндрическую. Представляет интерес рассмотреть влияние геометрии крупинок на кинетику припекания при различных конкретных предположениях о возможных иных формах [53]. В реальных случаях типичными могут быть контакты между коническими иглами (игла — игла), вершиной двугранного угла и плоскостью (нож — плоскость), иглой и плоскостью и др. В этих случаях геометрия приконтактной зоны, а также соотношения между величинами  $x$  и  $r$  отличаются от рассмотренных ранее и соответственно кинетика процесса будет иной.

Рассмотрим начальную стадию взаимного припекания частиц на примере контакта игла — игла (рис. 2.22) в случае, когда кинетика процесса определяется механизмом объемной диффузии. Очевидно,

$$dx/dt = \alpha\omega D_a \nabla K/kT, \quad (2.23)$$

где  $K = (x^{-1} - r^{-1})$  — кривизна. Между величинами  $x$  и  $r$  в случае рассматриваемой геометрии имеется следующая связь

$$r = x \cos \varphi / (1 - \cos \varphi) = \psi x. \quad (2.24)$$

Из (2.23) и (2.24) следует

$$x^3 - x_0^3 = (3\alpha\omega D_a/kT)(t - t_0)(1 - 2\cos\varphi)/\cos\varphi, \quad (2.25)$$

или

$$x^3 - x_0^3 = \gamma(1 - 2\cos\varphi)(t - t_0)/\cos\varphi = A(t - t_0), \quad \gamma = 3\alpha\omega D_a/kT.$$

Легко могут быть получены соотношения, аналогичные (2.25), для случая контактов иной формы. Соответствующие формулы собраны в табл. 2.

Зависимости скорости припекания от формы крупинок, характеризующейся углом  $\varphi$ , представлены на рис. 2.23.

Из приведенных формул и графиков вытекают некоторые важные следствия. Оказывается, что при взаимном припекании частиц рассмотренных форм механизмом объемного массопереноса рост радиуса перешейка определяется законом  $x^3 \sim t$ , а не  $x^5 \sim t$ , как в случае цилиндрических и сферических крупинок.

Закон  $x^3 \sim t$  экспериментально наблюдался в опытах [16], где изучалось взаимное припекание монокристаллических сфер  $Al_2O_3$ , которые в процессе длительного изотермического отжига огранялись подобно тому, как это ранее наблюдалось в известных опытах П.И. Лукирско-го [41], наблюдавшего появление огранки при отжиге полированных монокристаллических сфер  $NaCl$ . До появления огранки сферы  $Al_2O_3$  припекались, подчиняясь закону  $x^5 \sim t$ , а после появления граней, угол между которыми в процессе припекания оставался неизменным, этот закон сменялся законом  $x^3 \sim t$ .

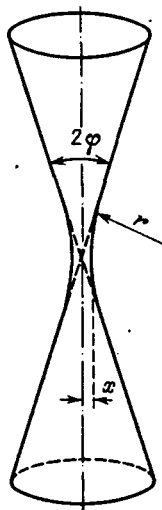






Рис. 2.22. К расчету кинетики припекания двух конических игл.

Тип контакта	$\psi$	$A$
Игла – игла 	$\cos\varphi/(1 - \cos\varphi)$	$\gamma(1 - 2\cos\varphi)/\cos\varphi$
Игла – плоскость 	$\operatorname{tg} \frac{\pi - 2\varphi}{4} \left(1 - \sin \frac{\pi - 2\varphi}{4}\right)^{-1}$	$\gamma \left(1 - \sin \frac{\pi - 2\varphi}{4}\right) \left(\operatorname{tg} \frac{\pi - 2\varphi}{4}\right)^{-1}$
Нож – нож 	$\cos\varphi/(1 - \cos\varphi)$	$\gamma(1 - \cos\varphi)^2/\cos^2\varphi$
Нож – плоскость 	$\operatorname{tg} \frac{\pi - 2\varphi}{4} \left(1 - \sin \frac{\pi - 2\varphi}{4}\right)^{-1}$	$\gamma \left(1 - \sin \frac{\pi - 2\varphi}{4}\right)^2 \left(\operatorname{tg} \frac{\pi - 2\varphi}{4}\right)^{-2}$

Скорость роста контактного перешейка при приближении  $\varphi$  к  $\pi/2$  должна быстро возрастать. Это означает, что "устье" очень тонкой трещины или тонкой щели, зазоры между неровностями, образующиеся при контакте "плоских" поверхностей, должны залечиваться с большой скоростью. Следует подчеркнуть, что это является следствием специфической геометрии контакта, а отнюдь не повышенного значения коэффициента диффузии. Экспериментально большая скорость перемещения устья трещины и ее зависимость от угла при вершине наблюдались в работе [42]. Устье трещины с углом при вершине  $2^\circ$  при ее залечивании на начальной стадии процесса перемещалось со скоростью, близкой к  $10^{-6}$  см/с.

То обстоятельство, что в случае припекания двух игл или иглы к плоскости имеются углы  $\varphi^*$ , когда скорость роста контактного перешейка обращается в нуль, означает, что при  $\varphi < \varphi^*$  энергетически целесообразным является разрыв контакта и требующееся уменьшение свободной поверхности будет происходить вследствие притупления игл, образовавшихся при разрыве контакта.

То обстоятельство, что в случае припекания двух игл или иглы к плоскости имеются углы  $\varphi^*$ , когда скорость роста контактного перешейка обращается в нуль, означает, что при  $\varphi < \varphi^*$  энергетически целесообразным является разрыв контакта и требующееся уменьшение свободной поверхности будет происходить вследствие притупления игл, образовавшихся при разрыве контакта.

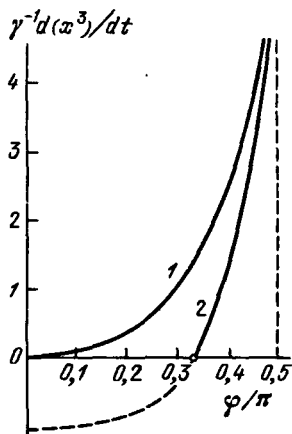


Рис. 2.23. Зависимость скорости припекания от угла раствора при вершине крупинок: 1 – нож-нож; 2 – игла-игла.

Расчеты, аналогичные приведенным, могут быть выполнены и для других механизмов переноса массы; получающиеся при этом зависимости размера перешейка от констант системы обнаруживают закономерности, аналогичные обсужденным.

### § 2.9. Реальная структура контакта

В предыдущем изложении предполагалось, что обсуждавшиеся модели порошинок — сферы и цилиндры, имеют не только правильную форму, но и огранены атомно-гладкой поверхностью. В действительности, однако, реальная поверхность модельных образцов покрыта элементами естественной шероховатости. Их появление термодинамически оправдано, так как вследствие анизотропии поверхностной энергии минимум поверхности и поверхностной энергии кристалла реализуются не совместно [43].

Естественная шероховатость на начальной стадии процесса спекания существенно изменяет геометрию контакта, а следовательно, и кинетику роста контактной хорды. Истинная структура контакта определяется геометрией элементов шероховатости (сетка выпуклостей и впадин, короткозамкнутые мостики и др.).

Легко видеть, что локальная кривизна внешней поверхности перешейка может определяться не контактной хордой и радиусом сферы, а геометрией элементов соприкасающихся поверхностей. Именно поэтому скорость роста контактной хорды может оказаться хаотически меняющейся со временем. Другая особенность формирования контакта, обусловленная шероховатостью, состоит в том, что на контактной плоскости образуется множество пор (в том числе и замкнутых), которые со временем должны залечиваться и коалесцировать. Эти процессы являются конкурирующими с процессами роста контактной хорды [45, 46].

На ранней стадии взаимного прилепания порошинок иногда наблюдается образование контактных "мостиков", которые соединяют крупинки, не находящиеся в непосредственном контакте. Можно указать два существенно различных механизма образования и роста таких "мостиков".

При микроскопическом изучении сростков, образовавшихся при отжиге совокупности свободно насыпных монокристаллических порошинок NaCl и KJ ( $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $t = 2$  ч), авторы работы [44] обратили внимание на то, что многие пары порошинок соединены мостиками — нитеподобными кристалликами. Длина этих кристалликов была в интервале значений 20–300 мкм, диаметр около 20 мкм. Исследованием кинетики образования мостика установлено [44], что на грани одного из кристалликов образуется конический выступ, который, удлиняясь, переходит в нитевидный мостик, упирающийся в ближайший кристаллик — порошинку.

Образование нитевидных мостиков, сопровождающееся не уменьшением, а развитием свободной поверхности, на первый взгляд противоречит термодинамике, между тем, это явление естественно объясняется современными представлениями [47, 48] о кинетике роста усов из газовой фазы, зарождающихся на выходах винтовых дислокаций. Этот механизм прилепания свободно насыпанных порошинок легко проявляется в сл-

самбле порошинок щелочно-галогидных кристаллов именно в связи с тем, что для этих кристаллов характерна высокая равновесная упругость пара.

Существенно иной механизм образования мостиков между порошинками описан в [49], где изучалось взаимное припекание в восстановительной атмосфере окисленных порошков меди. При нагревании совокупности порошинок уже при  $T = 300^\circ\text{C}$  начинается заметное восстановление окислов, сопровождающееся появлением на поверхности большого количества весьма подвижных атомов металла. Эта повышенная диффузионная подвижность атомов металла обусловлена рыхлостью структуры приповерхностного слоя в связи с разрушением структуры окисла. Благодаря высокой подвижности атомы будут мигрировать по поверхности до тех пор, пока не найдут положение, отвечающее минимуму свободной энергии. Такие положения прежде всего имеются вблизи участка металлического контакта между порошинками, который образовался либо до начала отжига, либо в процессе восстановления окисла. Проявлению мостиков способствует также и то, что ранее смыкавшиеся порошинки как бы удаляются друг от друга за счет снятия окисных пленок.

Таким образом, в процессе восстановления окислов при сравнительно низкой температуре спекания исходная контактная поверхность заменяется новыми контактными участками в виде мостиков между отдельными порошинками; при этом меняется сам характер контакта: из неметаллического он становится металлическим. Реальность описанного механизма следует из прямых опытов по наблюдению с помощью электронного микроскопа за процессом восстановления окисленного слоя меди, нанесенного испарением на стекло.

Заметим, что описанный механизм изменения характера контакта между порошинками имеет место и в порошковых прессовках, если их пористость достаточна для проникновения в объем прессовки газа, восстанавливающего окислы. Появление таких мостиков, являющихся местами металлического контакта, сопровождается падением омического сопротивления прессовок из металлических порошков [50, 51]. Это падение выражено в тем большей степени, чем более был окислен порошок.

## § 2.10. Об эффекте размера частиц. Диаграмма Эшби

При обсуждении взаимосвязи между размером частиц и кинетикой процесса припекания представляют интерес два вопроса.

1. Как зависит время, необходимое для данной "степени припекания", оцениваемой величиной  $x/R$ , от линейного размера крупинок при данном механизме переноса массы в область контактного перешейка?

2. Как изменяется относительная роль различных механизмов с изменением линейного размера частиц?

Из общих соображений следует, что время, необходимое для достижения данной величины  $x/R$ , при данном механизме процесса должно увеличиваться с ростом линейных размеров частицы.

Применительно к непороговым механизмам припекания в [52] рассмотрена связь между временами  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , которые необходимы для осуществления равной степени припекания пар сферических крупинок, радиусы которых отличаются в  $k$  раз:  $R_2 = kR_1$  (и соответственно  $x_2 = kx_1$ ).

В [52] в общей форме установлен "закон размеров"

$$\tau_2 = k^\gamma \tau_1, \quad (2.26)$$

где  $\gamma = n - \varphi$ . Смысл  $n$  и  $\varphi$  следует из характера зависимости  $x^n \sim R^\varphi t$ .

Как следует из формул, содержащихся в предыдущих параграфах, в случае механизма вязкого течения  $\gamma = 2 - 1 = 1$ , механизма переноса вещества через газовую фазу  $\gamma = 3 - 1 = 2$ , механизма объемной диффузии  $\gamma = 5 - 2 = 3$  и механизма поверхностной диффузии  $\gamma = 7 - 3 = 4$ , что согласуется с "законом размеров".

Относительная роль механизмов, в основном определяющих перенос массы в область контактного перешейка, оказывается зависящей от линейного размера частиц и при неизменном размере частицы изменяется со временем (т.е. с изменением величины  $x$ ) и с температурой.

До значений  $x \leq x_0$  определяющим является механизм пластичности. Так как  $x_0 \approx (2N_1 bR)^{1/2}$  (см. § 3.3), то

$$x_0/R = (2N_1 b/R)^{1/2} \sim R^{-1/2}.$$

где  $b$  — длина вектора Бюргерса, а  $N_1$  — число дислокационных петель, сформировавших контакт. То есть "степень припекания" механизмом пластичности с ростом размера крупинки убывает по закону  $x_0/R \sim R^{-1/2}$ .

Применительно к непороговым механизмам их относительную роль в качестве примера удобно проследить, сравнивая механизмы поверхностной и объемной диффузии. Рассмотрим безразмерное отношение потоков вещества в область контактного перешейка, осуществляющихся механизмами поверхностной и объемной диффузии:  $\chi = J_S/J_0 = D_S a R / D_a x^2$ . В условиях изотермического опыта в достижении данной степени припекания  $c = x/R$  роль поверхностной диффузии будет тем большей, чем меньше линейный размер частиц, так как  $\chi \sim (c^2 R)^{-1}$ . Роль поверхностной диффузии будет определяющей на начальной стадии процесса для частиц любого размера и сохранится до значений

$$x/R < (D_S a / D_a R)^{1/2}. \quad (2.27)$$

Из (2.27) следует, что при  $R < D_S a / D_a$  механизм поверхностной диффузии будет определяющим до практически полного слияния частиц. Из (2.27) следует также, что при прочих неизменных условиях, с ростом температуры вследствие того, что энергия активации объемной диффузии  $Q_V$  больше, чем энергия активации поверхностной диффузии  $Q_S$ , величина  $\chi$  будет убывать по закону  $\chi \sim \exp[(Q_V - Q_S)/kT]$ . При этом роль объемной диффузии будет возрастать. Аналогично может быть проведено сравнение и других механизмов, относительная роль которых будет зависеть и от размера частиц, и от температурной зависимости констант вещества спекающихся частиц.

В табл. 3 воедино сведены формулы, описывающие кинетику начальной стадии взаимного припекания сферических крупинок при всех рассмотренных механизмах.

Состоятельность изложенных соображений и оценок подтверждена большим количеством экспериментов, выполненных с частицами, размер которых изменялся от  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$  см. Опыты, выполненные с частицами более крупных размеров [54], свидетельствуют о том, что "закон раз-

Механизм	$(x/R)^n = At$	
	$n$	$A$
Вязкое течение	2	$(3/2)\alpha/\eta R$
Объемная самодиффузия:		
а) монокристаллический контактный перешеек	5	$20\pi\alpha\omega D/kTR^3$
б) в контактном перешейке граница – сток	5	$80\alpha\omega D/kTR^3$
Припекание при наличии прижимающей силы $F$ :		
а) $F$ мало. В контактном перешейке граница – сток	4	$12\omega FD/\pi kTR^4$
б) $F$ велико	$2(n+1)$	$4\beta(n+1)(F/\pi R^2)^n$
Поверхностная самодиффузия	7	$28\alpha\omega D_S \delta_S/kTR^4$
Перенос вещества через газовую фазу:		
а) малые давления инертного газа, $\lambda \gg r$	3	$\frac{(18/\pi)^{1/2} (m/kT)^{3/2} \alpha P_0}{d^2 R^2}$
б) большие давления инертного газа, $\lambda \ll r$	5	$\frac{40\alpha\omega^4 P_0}{\pi R^3 (6mkT)^{1/2} P^*}$

меров” нарушается. Отчетливо это показано в работе [54], где систематическое исследование припекания проволок, радиус которых изменялся в пределах от  $3,8 \cdot 10^{-3}$  до  $8,5 \cdot 10^{-2}$  см. В [54] установлено, что показатель  $n$  в законе  $x^n \sim t$  с увеличением радиуса проволоки увеличивается от значения  $n = 5$  при малых размерах до  $n \approx 60$  при больших. Однозначного толкования найденной зависимости  $x$  от  $t$  нет. Можно, однако, предположить [54], что с ростом радиуса крупинки все большую тормозящую роль играют канавки термического травления, возникающие в месте пересечения границы между крупинками и поверхностью формирующегося контактного перешейка.

В предыдущих параграфах были обсуждены кинетические законы, определяющие временную зависимость хорды припекания  $x(t)$  при различных механизмах переноса массы в область контактного перешейка в условиях, когда массоперенос осуществляется только под влиянием капиллярных сил, то есть процесс спекания происходит свободно, без приложения внешних напряжений.

Вообще говоря, в этих условиях все возможные механизмы переноса массы могут действовать одновременно. Однако при определенных температуре и размере спекающихся крупинки (которые далее предпола-

$(\Delta L/L_0)^m = Bt$		Примечания
$m$	$B$	
1	$(3/8)\alpha/\eta R_0$	Сближение центров не происходит
—	—	
5/2	$5\alpha\omega D/2kTR_0^3$	Деформация осуществляется по закону $\epsilon = \beta\sigma^n$
2	$9\omega FD/16\pi kTR_0^4$	
$n+1$	$\beta(F/\pi R_0^2)^n (n+1)/2^{2n}$	Сближение центров не происходит
—	—	
—	—	Сближение центров не происходит
—	—	

гаются сферическими) ведущим окажется один из возможных механизмов, именно тот, который может определить максимальную скорость  $\dot{x}(t)$ . Зная зависимость  $\dot{x}(t)$  от констант вещества и образца, можно, следуя Эшби [55], построить два типа двумерных диаграмм, на которых отражена зависимость безразмерной хорды от безразмерной (гомологической) температуры  $T/T_f$  ( $T_f$  — температура плавления вещества). На полях этих диаграмм очерчены области, где данный механизм оказывается ведущим. На диаграммах первого типа

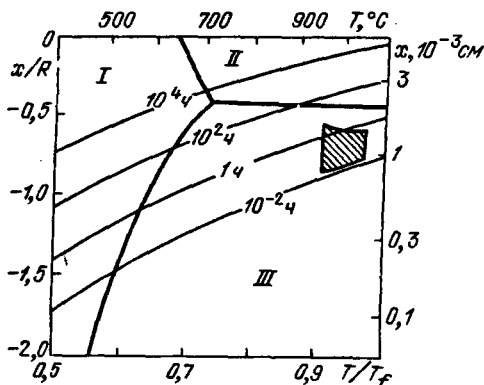


Рис. 2.24. Типичные диаграммы спекания по Эшби; I — граничная диффузия; II — объемная диффузия; III — поверхностная диффузия [55].



у Эшби нанесено семейство изохрон ( $t = \text{const}$ ), пользуясь которыми можно определить, как при данной температуре со временем изменяется и хорда и ведущий механизм. На диаграммах второго типа нанесено семейство изоскоростных кривых ( $\dot{x}/R = \text{const}$ ), дающих возможность определить, как по мере роста контактной хорды изменяется и скорость процесса и ведущий механизм.

В качестве примера на рис. 2.24 приведена диаграмма, построенная Эшби. Эти диаграммы, являясь обобщением частных описаний различных механизмов свободного спекания ансамблей сферических частиц, вообще говоря, могут быть использованы для прогнозирования результатов спекания прессовок и для обоснованного анализа результатов опытов.

В заключение параграфа необходимо заметить, что построение диаграмм Эшби основано на предположении, что величина "усадки на контакт" в изолированной паре порошинка – порошинка такая же, как и в ансамбле порошинок, образующих прессовку. Между тем это справедливо в тем меньшей степени, чем больше пористость прессовки.

## ФОРМИРОВАНИЕ КОНТАКТА ПРИ ПРИПЕКАНИИ ОДНОИМЕННЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ (ПОРОГОВЫЕ МЕХАНИЗМЫ)

Перенос вещества в область формирующегося контакта, вообще говоря, может осуществляться механизмом порогового массопереноса в режиме формирования и движения дислокационных петель. Этот процесс может определяться контактными напряжениями капиллярного происхождения, т.е. внутренними по отношению к контакту напряжениями, или напряжениями, приложенными извне. В данной главе, главным образом, рассматриваются эффе́кты, обусловленные капиллярными напряжениями, которые себя обнаруживают на самой ранней стадии спекания, когда площадь контактного перешейка мала и, следовательно, капиллярные напряжения могут оказаться больше пороговых.

На процесс припекания одноименных твердых тел могут оказать влияние дислокации, формирующиеся вдоль плоских контактирующих поверхностей. Этому аспекту проблемы в главе посвящен первый параграф.

### § 3.1. Припекание кристаллических тел, контактирующих по плоскости

В данном параграфе будут рассмотрены закономерности припекания двух кристаллических тел, если кинетика процесса не осложнена дисперсностью припекающихся тел, т.е. когда можно не учитывать явлений, обусловленных кривизной контактирующих поверхностей вблизи контакта между ними. Явление далее будет излагаться последовательно, начиная со случая, когда свободно сращиваются практически взаимно не смещенные части монокристалла, до случая, когда сращиваются взаимно произвольно ориентированные поликристаллические образцы.

Из элементарных соображений следует, что совершенное сращивание (припекание) должно осуществиться в ситуации, когда контактирующие поверхности свободны от посторонних примесей, атомно-гладки и расположены так, что имеется однозначное соответствие в расположении атомов обеих плоскостей. Наиболее близко такая идеализация осуществляется, когда в хрупком кристалле залечивается незавершенная трещина, расположенная в плоскости совершенной спайности. Такое исследование выполнено в работе [1] на ионных кристаллах (LiF, NaCl, KCl, NaF). Существенным для дальнейшего является следующий результат описываемых опытов. При сращивании трещины вдоль плоскости сращивания образуется атомный нониус. В процессе релаксации обусловленных им напряжений возникает ряд дислокаций, выходы которых обнаруживаются по фигурам травления. Эти дислокации расположены в невыгодной для сколь-

жения плоскости (100) и, таким образом, способствуют упрочнению кристалла в области, прилегающей к залечившейся трещине. О таком упрочнении свидетельствует практическая невозможность повторно раскрыть уже залечившуюся трещину; новая трещина проходит не по следу старой, а рядом с ней. Сделанное замечание не относится к аморфным телам. Известно, что в опытах со стеклом удавалось множество раз раскрывать и залечивать одну и ту же трещину, вплоть до восстановления оптического контакта.

Систематическое исследование процесса взаимного припекания разобренных частей монокристалла NaCl, приведенных в контакт по плоскости совершенной спайности (100), было предпринято в работах [2, 3]. В [2] изучалось припекание слабо нагруженных кристаллов, взаимно повернутых на некоторый угол  $\varphi$  вокруг оси, перпендикулярной к плоскости контакта. При каждом угле  $\varphi$  определялась температура, при которой за определенное время возникает данный уровень механической прочности соединения. Этими опытами было установлено, что при фиксированном угле дезориентации припекających частей кристалла время, необходимое для их сращивания, убывает с ростом температуры опыта и при прочих равных условиях припекание осуществляется при тем более высокой температуре, чем больше угол дезориентации.

Структурные характеристики приконтактных областей в припекających монокристаллах рентгенографически исследовались в [2]. Припекались выколотые из монокристалла NaCl пластинки толщиной  $(3-5) \cdot 10^{-2}$  см, и затем от пары спеченных кристаллов получалась прямая лауэграмма. Припекание проводилось при  $T = 600^\circ\text{C}$ ; припекających кристаллики в различных опытах были дезориентированы на различные углы. Как это следует из рентгенограмм (рис. 3.1), в зоне контакта возникают значительные напряжения, приводящие к астеризму лауэ-пятен. Эти напряжения с углом дезориентации изменяются немонотонно, достигая максимума

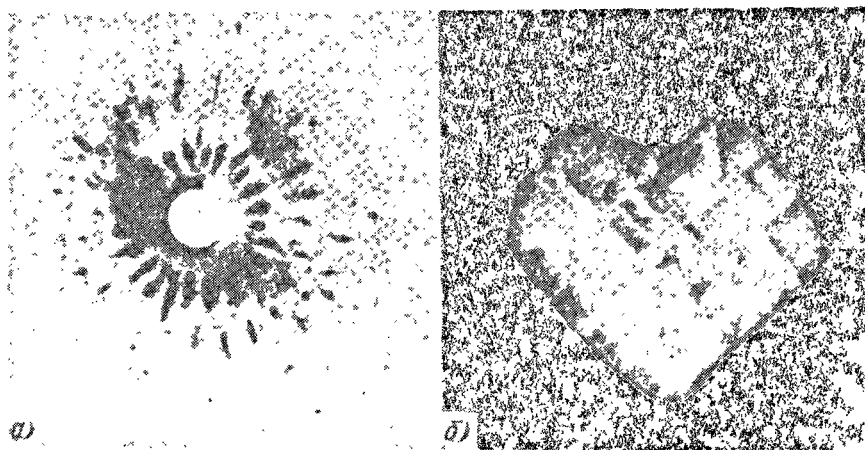


Рис. 3.1. а) Лауэграмма пары монокристаллических пластинок NaCl, которые взаимно припекались при  $\varphi = 16^\circ$ . б) Следы растрескивания в паре спеченных пластинок NaCl [2].

при  $\varphi = 16^\circ$ . В образцах, припекающихся при  $\varphi = 16^\circ$ , возникающие напряжения оказываются столь значительными, что приводят к частичному диспергированию тонкой кристаллической пластинки в контакте с массивным кристаллом (рис. 3.1, б) и появлению в области контакта порошкообразной фазы. Заметим, что локальные напряжения, приближенно оцениваемые величиной  $E\varphi$  ( $E$  — модуль Юнга), могут оказаться значительными, порядка  $10^{10}$  дин/см<sup>2</sup>.

В описываемых опытах, когда прижимающее усилие, приложенное к образцу, весьма мало, основной процесс, происходящий при сращивании, заключается во взаимной "структурной подстройке" на тех участках контактирующих плоскостей, где имеется непосредственный контакт между разобщенными частями кристалла. В паре взаимно повернутых монокристаллов области припекания, где осуществляется "структурная подстройка", возникают в виде отдельных островков там, где имеется близкое соответствие в расположении атомов. Такие области, естественно, должны периодически возникать, так как в плоскости припекания образуется двумерный нониус. Частота и протяженность таких областей должны зависеть также от характера мозаичной структуры реального кристалла.

Диспергирование контактирующих кристаллов является одним из проявлений релаксации напряжений, возникающих вследствие несоответствия двумерных решеток в плоскости соприкосновения кристаллов. Другим механизмом является образование сетки дислокаций.

Обсудим явление формирования дислокаций в зоне плоского контакта между двумя кристаллами. В плоскости контакта формируется дислокационная структура, аналогичная той, которая в поликристалле возникает в так называемой границе кручения. Возникает ансамбль дислокаций, состоящий из винтовых дислокаций, лежащих под плоскостью контакта, и участков краевых дислокаций, которые замыкают винтовые на граничную поверхность. Как и в границе кручения, области "хорошего" сопряжения между контактирующими кристаллами расположены пятнисто. Глубина залегания винтовых дислокаций должна быть малой, порядка характерного расстояния, на котором себя обнаруживает поле упругих напряжений, создаваемое дислокацией.

Факт образования приповерхностного ансамбля дислокаций должен свидетельствовать о том, что напряжения, обусловленные несоответствием решеток, в основном срелаксировали и поэтому граничные напряжения не

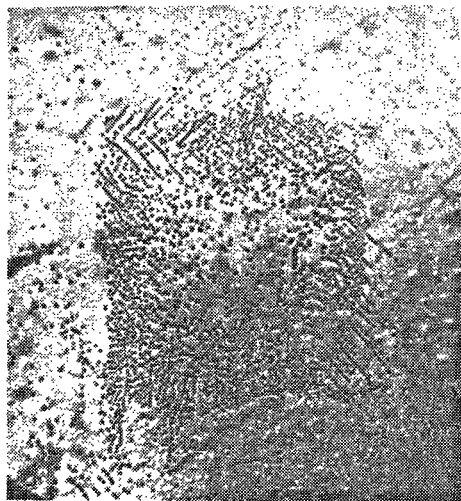


Рис. 3.2. Формирование дислокационной структуры в области контакта по плоскости (100) двух произвольно ориентированных щелочно-галогидных монокристаллов [56].

могут обнаружить дальноедействия, то есть дислокации должны формироваться не за пределами контактирующих крупинок, а, главным образом, в области контакта.

Изложенные представления о дислокациях в зоне плоского контакта экспериментально проверялись в опытах, проводившихся в следующей постановке [56]. На поверхности (100) естественного скола щелочно-галогидного монокристалла располагалась пластинка того же монокристалла (KCl, NaCl, LiF). Так приготовленный образец подвергался кратковременному отжигу при температуре  $T = 0,85 T_f$  ( $T_f$  — температура плавления). Формировавшаяся при этом дислокационная структура обнаруживалась техникой травления.

В описываемых опытах было установлено, что, как и ожидалось, дислокации локализованы лишь непосредственно в той области поверхности кристалла, по которой осуществляется контакт, обнаруживая при этом максимум плотности в области периферийной части контактной плоскости (рис. 3.2). Последнее обстоятельство естественно объясняется тем, что участки линий краевых дислокаций, выходящие на поверхность вдали от контура, ограничивающего контактную поверхность, могут аннигилировать и сохраняются лишь на периферии, вблизи контура.

Важная особенность обсуждаемых дислокационных ансамблей состоит в том, что, возникшие вследствие релаксации напряжений, они обнаруживают термическую устойчивость и ограниченную подвижность до тех пор, пока контакт не будет разделен, а с ним исчезнет и причина тех напряжений, которые обусловили появление граничных дислокаций.

Заметим, что винтовые дислокации, находящиеся в зоне контакта, могут, формируя двойные перегибы, определять поглощательную и эмиссионную способности границы по отношению к точечным дефектам, — обстоятельство в высокой степени важное для процесса спекания.

Представление о том, что плоскости, контактирующие в процессе припекания, атомно гладки, не соответствует истинному строению реальных поверхностей. На них всегда имеются ламели, области выкрашивания и др. При этом обе поверхности раскола по плоскости спайности не относятся друг к другу, как медаль к своему слепку. Тем более это относится к поверхностям кристалла, подвергавшегося тепловой обработке, так как при температуре припекания на таких поверхностях формируется рельеф [4]. Поскольку плоскость припекания не является атомно-гладкой, при высокой температуре возникают [5] полости, имеющие огранку ("отрицательные кристаллы"); наличие этих полостей приводит к уменьшению площади контакта между припекающимися частями кристалла.

Обсудим процесс формирования контакта, когда соприкасающиеся поверхности микроскопически шероховаты и процесс срачивания кристаллов происходит в области повышенных температур и при наличии небольшого прижимающего усилия. Совокупность экспериментальных закономерностей, установленных в опытах со щелочно-галогидными кристаллами, а также с поликристаллами железа, меди и алюминия [6–9] дает основание описывать процесс как происходящий в две стадии.

Первая стадия в основном заключается в пластическом смятии неровностей на контактирующих поверхностях, вследствие чего формируется истинная площадь контакта. При этом прочность контакта со временем

быстро возрастает по мере возрастания площади контакта. На этой стадии, характеризующейся быстрым нарастанием прочности со временем изотермического припекания, одновременно происходят два процесса: пластическое смятие неровностей на контактирующих поверхностях и процесс "структурной подстройки" в расположении атомов в области создавшегося истинного контакта [4, 10]. Оба эти процесса протекают практически одновременно. Площадь истинного контакта определяется смятием неровностей, которое со временем происходит с убывающей скоростью из-за уменьшения локального напряжения, а прочность определяется "структурной подстройкой", когда формируются атомные связи на контактирующих участках. В области различных давлений и температур припекания скорость нарастания прочности может определяться одним или другим из действующих процессов вследствие различной температурной зависимости их скорости.

Часто соприкасающиеся элементы шероховатости имеют геометрию типа нож—плоскость. Особенность этого элемента состоит в том, что при реализующейся схеме напряженного состояния, нож, будучи изготовленным из того же вещества, что и плоскость, деформируется в значительно меньшей степени. В опытах со щелочно-галогидными кристаллами тупой нож внедряется в плоскость, практически не искажая своей формы [11]. Дислокационные скопления, формирующиеся под ножом, со временем рассасываются диффузионным и термофлуктуационным механизмами (см. далее).

На второй стадии процесса формирования контакта происходит эволюция ансамбля пор, расположенных вдоль плоскости контакта [12]. Эти поры, одновременно с процессом залечивания, могут участвовать в процессе двумерной диффузионной коалесценции, когда перенос вещества осуществляется механизмом граничной диффузии. Процесс залечивания граничных пор приводит к их уменьшению и, следовательно, к увеличению площади контакта вдоль границы. Процесс коалесценции, происходящий в режиме сохранения суммарного объема пор ( $R_1$  и  $R_2$  — радиус пор), также приводит к увеличению площади истинного контакта, так как при  $R_1^3 + R_2^3 = R_3^3$  оказывается  $R_1^2 + R_2^2 > R_3^2$ . То есть диффузионное объединение пор приводит к уменьшению площади их сечения плоской границей.

Легко понять, что два обсуждаемых процесса, — залечивание пор и их коалесценция, в чистом виде происходят при различных температурах так, что при  $T < T^*$  главенствует процесс диффузионной коалесценции пор, а при  $T > T^*$  — процесс их залечивания. Граничная температура  $T^*$  определится из очевидного условия:  $J_1 = J_2 + J_3$ , где  $J_1$  — граничный поток вакансий, обеспечивающий коалесценцию пор,  $J_2$  и  $J_3$  — потоки вакансий с поверхностей пор и границы в стоки, находящиеся в объеме матрицы. Эти потоки зависят не только от коэффициентов объемной и граничной диффузии, но и от геометрических характеристик ансамбля пор (их радиус, двумерная плотность), и от расстояния между стоками вакансий в спекаемых кристаллах. Именно поэтому величина  $T^*$  зависит от всех перечисленных величин. Заметим, что, так как со временем двумерная плотность пор в границе уменьшается, может оказаться, что при постоянной температуре  $T < T^*$  через некоторое характерное время процесс коалесценции сменится процессом залечивания пор.

Изложенные соображения были экспериментально апробированы в опытах [12] по припеканию пластин никеля, соприкасавшихся шероховатыми поверхностями. Было установлено, что в области низких температур (600 – 900 °С) средний размер пор, расположенных вдоль контактной плоскости, со временем возрастает (коалесценция!), а в области высоких температур (1100 – 1300 °С) – уменьшается. В переходной области температур (900–1100 °С) в начале наблюдается тенденция к росту пор, но на последующих стадиях отжига залечивание оказывается преобладающим процессом и средний размер пор уменьшается. Многочисленные опыты свидетельствуют о том, что поверхностные загрязнения препятствуют формированию контакта. Тормозящее влияние примесей может быть ослаблено либо их частичным удалением, либо увеличением прижимающих усилий, либо ультразвуковым облучением, способствующим разрушению пленок загрязнений.

### § 3.2. Напряжения в зоне контакта

Зона контакта между двумя крупинками или крупинкой и плоскостью находится в сложнапряженном состоянии, которое определяется как внешней по отношению к крупинкам силой  $F$ , прижимающей их, так и силой капиллярного происхождения  $F_k$ , обусловленной тенденцией к уменьшению свободной поверхностной энергии крупинок. Эта тенденция может реализоваться, если между соприкасающимися крупинками образуется контакт на атомном уровне. Именно сила  $F_k$  вынуждает слиться две соприкоснувшиеся жидкие капли.

В этом параграфе обсуждены напряжения в контактной зоне применительно к простейшему случаю, когда соприкасающиеся крупинки имеют сферическую форму. Это упрощающее предположение приводит к формулам, которые имеют прозрачный физический смысл и легко сопоставимы с результатами модельных опытов по спеканию.

Рассмотрим вначале сжатие контактирующих сфер, обусловленное внешней прижимающей силой  $F$  (задача Герца). Под влиянием силы  $F$ , которая ориентирована в направлении прямой, соединяющей центры крупинок, вследствие упругой деформации в зоне контакта образуется контактный круг. Радиус этого круга  $x_0$  определяется величиной силы  $F$ , радиусами соприкасающихся сфер и упругими константами вещества, из которых сферы изготовлены. Последовательное рассмотрение сформулированной задачи [13] приводит к следующей связи между  $x_0$  и  $F$ :

$$x_0 = F^{1/3} [DR_1R_2/(R_1 + R_2)]^{1/3}, \quad D = (4/3)[(1 - \nu_1^2)/E_1 + (1 - \nu_2^2)/E_2], \quad (3.1)$$

где  $R_i$ ,  $E_i$ ,  $\nu_i$  ( $i=1, 2$ ) – радиус, модуль упругости и коэффициент Пуассона, относящиеся к каждой из соприкасающихся сфер. В практически важном случае, когда равновеликие сферы изготовлены из одного и того же вещества, формула (3.1) упрощается:

$$x_0 = F^{1/3} [(4/3)R(1 - \nu^2)/E]^{1/3} \sim R^{1/3}. \quad (3.2)$$

Под влиянием прижимающей силы  $F$  расстояние между центрами одинаковых сфер уменьшится на величину

$$h_0 = F^{2/3} [(16/9)(1 - \nu^2)^2/RE^2]^{1/3} \sim R^{-1/3}. \quad (3.3)$$

Для дальнейшего важно, что определяемая формулой (3.3) зависимость  $h_0 \sim F^{2/3}$  имеет место не только для сфер, но и для крупинок произвольной формы. Это следует из соображений подобия [13]. Действительно, если осуществить замену  $x_0^2 \rightarrow \kappa x_0^2$  и  $F \rightarrow \kappa^{3/2} F$ , то уравнение (3.2) остается неизменным. В уравнении же (3.3) справа появится дополнительный множитель  $\kappa$ . Для того чтобы уравнение (3.3) осталось неизменным, надо осуществить замену  $h_0$  на  $\kappa h_0$ . Отсюда и следует, что пропорциональность  $h_0 \sim F^{2/3}$  должна сохраниться.

В обсуждаемом упругом приближении сила  $F$  обуславливает следующий закон радиального распределения нормальных напряжений в контактной плоскости:

$$\sigma_{zz}(r) = (3F/2\pi x_0^2)(1 - r^2/x_0^2), \quad (3.4)$$

так что в центре контактной площади (при  $r = 0$ )  $\sigma_{zz}^{\max} = 3F/2\pi x_0^2$  (рис. 3.3, кривая 1). Заметим, что величина  $\sigma_{zz}^{\max}$  в полтора раза превосходит оценку среднего напряжения  $\bar{\sigma}_{zz} \approx F/\pi x_0^2$ .

В дальнейшем изложении для нас существенно знание распределения сдвиговых напряжений, которые могут повлиять на движение дислокаций в контактной зоне. Строгое решение задачи о распределении напряжений в области интересующего нас контакта приводит [14] к сложным выражениям, определяющим соответствующие компоненты тензора напряжений. Хорошим приближением, описывающим глубинное распределение сдвиговых напряжений под контактом шар-плоскость, является формула, которая определяет напряжение  $\sigma_{xz}$ , создаваемое в полуплоскости сосредоточенным усилием [13]:

$$\sigma_{xz} = -(3x^3 F/2\pi)(x^2 + z^2)^{-5/2}.$$

Последнюю формулу удобно переписать, выразив  $\sigma_{xz}$  через безразмерный параметр задачи  $\gamma = z/x$ :

$$\sigma_{xz} = -(3F\gamma^2/2\pi x^2)(1 + \gamma^2)^{-5/2}. \quad (3.5)$$

Необходимо подчеркнуть, что формула (3.5) оказывается достаточно точной в объеме подконтактного цилиндра на некотором расстоянии от плоскости контакта. Легко убедиться в том, что глубинная зависимость компоненты  $\sigma_{xz}$  описывается кривой с максимумом на безразмерном расстоянии от поверхности  $z/x = (2/3)^{1/2}$ .

В случае геометрии сфера-плоскость представляют интерес также те напряжения, которые поддерживаются вне контактного круга на поверхности плоскости. Как выясняется, в отличие от нормальных напряжений в пределах контактного круга, которые являются сжимающими, за контактным кругом действуют цилиндрически симметричные растягивающие напряжения, распределение которых описывает формула [15]

$$\sigma_{rr} = (1 - 2\nu)F/2\pi r^2. \quad (3.6)$$

Рассмотрим теперь сжатие контактирующих сфер не извне приложенной силой, а силой капиллярного происхождения  $F_k$ , являющейся внутренней по отношению к системе. Эта сила возникает в связи с тем, что сжатие в зоне контакта сопровождается исчезновением части свободной поверхности сфер и образованием вместо нее граничной поверхности. В этом процессе



имеет место уменьшение свободной поверхностной энергии системы и, следовательно, появление сжимающей силы оправдано. Изменение поверхностной энергии  $\Delta W_S = -S\Delta\alpha$ , где  $\Delta\alpha = 2\alpha - \alpha_{гр}$ , а  $S = \pi x_0^2$ . Величины  $\alpha$  и  $\alpha_{гр}$  соответственно поверхностные энергии вещества сфер и возникшей контактной границы. В случае аморфных сфер  $\alpha_{гр} = 0$ .

Так как при  $x_0 \ll R$  величина  $h \approx x^2/2R$ , то  $\Delta W_S = -2\pi R h \Delta\alpha$  и, следовательно,

$$F_K = -d(\Delta W_S)/dh = 2\pi R \Delta\alpha \sim R. \quad (3.7)$$

В связи с тем, что капиллярная сила  $F_K \sim R$ , а сила гравитационного происхождения  $F_g \sim R^3$ , может быть указано граничное значение  $R=R^*$  такое, что при  $R < R^*$  капиллярная сила превосходит гравитационную, а при  $R > R^*$  гравитационная превосходит капиллярную. Из условия  $F_K = F_g$  следует

$$R^* = [(3/2)(\Delta\alpha)/gd]^{1/2}, \quad (3.8)$$

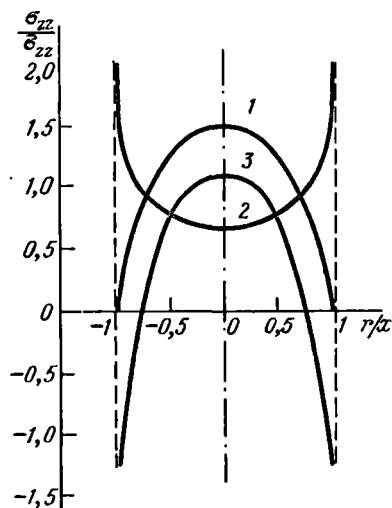
$g$  — ускорение свободного падения. При разумных значениях констант, фигурирующих в оценке  $R^*$  ( $\Delta\alpha = 2 \cdot 10^3$  эрг/см<sup>2</sup>,  $d = 10$  г/см<sup>3</sup>) оказывается,  $R^* = 0,5$  см.

Воспользовавшись полученной оценкой  $F_K$  и формулой (3.2), можно найти выражение, определяющее безразмерный радиус контактного круга, который образуется вследствие упругого деформирования под действием капиллярной силы:

$$(x/R) = [(3\pi/2)\Delta\alpha(1 - \nu^2)/E]^{1/3} R^{-1/3} \sim R^{-1/3}. \quad (3.9)$$

Если принять  $\Delta\alpha \approx 10^3$  эрг/см<sup>2</sup>,  $E = 5 \cdot 10^{11}$  эрг/см<sup>3</sup>, величины  $(x/R)$  оказываются следующими: при  $R \approx 10^{-6}$  см,  $(x/R) \approx 3 \cdot 10^{-1}$ , при  $R \approx 10^{-3}$  см,  $(x/R) \approx 3 \cdot 10^{-2}$ .

Распределение нормальных напряжений в плоскости контакта, создаваемых капиллярной силой  $F_K$ , определялось в [16] как разность между радиальной зависимостью нормальных напряжений в условиях герцевского сжатия внешней силой и радиальной зависимостью напряжений, которые



могут компенсировать герцевские. Физически это означает необходимость закрепления контакта по круговому контуру для удержания контакта после удаления внешней герцевской силы. Соответствующее построение выполнено на рис.3.3, где кривая 1 соответствует герцевской задаче и описывается формулой (3.4), кривая 2 соответствует напряжениям, удерживающим контур контакта перешейка. Их распределение описывается той же формулой, что и распределение напряжений, создаваемых ци-

Рис. 3.3. Распределение напряжений в плоскости диаметрального сечения контакта сфера — плоскость.

линдрическим штоком [14]:

$$\sigma'_{zz} = (F/2\pi x_0^2)(1 - r^2/x_0^2)^{-1}. \quad (3.10)$$

Кривая 3 на рис. 3.3, соответствующая капиллярным напряжениям, является результирующей и описывается формулой, которая следует из (3.4) и (3.10):

$$\sigma_{zz}^K = \sigma_{zz} - \sigma'_{zz} = (F_K/2\pi x_0^2)(2 - 3r^2/x_0^2)/(1 - r^2/x_0^2). \quad (3.11)$$

Воспользовавшись формулами (3.7) и (3.9), удобно (3.11) записать в форме зависимости  $\sigma_{zz}^K(x_0)$ :

$$\sigma_{zz}^K = \frac{2}{3\pi} \frac{Ex_0}{R(1 - \nu^2)} \frac{2 - 3r^2/x_0^2}{1 - r^2/x_0^2}. \quad (3.12)$$

Обсуждаемые напряжения имеют дипольный характер, при котором, в связи с отсутствием внешних по отношению к образцу сил, компенсация напряжений происходит в пределах образца.

Обратим внимание на одну существенную особенность распределения напряжений в контактной зоне, состоящую в том, что в непосредственной близости от поверхности перешейка нормальные напряжения распределены так же, как вблизи устья незавершенной трещины, и определяются формулой [18]

$$\sigma_{zz}^T \approx [\pi E(\Delta\alpha)/(1 - \nu^2)]^{1/2} (x - r)^{-1/2}, \quad (3.13)$$

где  $r$  — радиус закругления устья.

Возникающее в области устья распределение сдвиговых напряжений описывается соотношением

$$\sigma_\tau = \sigma_{zz}^T \sin \theta \cos(\theta/2), \quad (3.14)$$

где  $\theta$  — угол, отсчитываемый от плоскости трещины.

Гибриженное решение более общей задачи о распределении напряжений капиллярного происхождения в контактной зоне, где в связи с изогнутостью поверхности действуют растягивающие напряжения, можно найти [17], воспользовавшись известным в теории упругости решением задачи о распределении напряжений в цилиндре под действием опоясывающего давления. Но может быть создано муфтой, ширина которой существенно меньше длины цилиндра. Сдвиговые напряжения, которые собственно и могут определять дислокационные процессы в зоне контакта, достигают максимального значения вблизи поверхности цилиндра в месте приложения опоясывающей нагрузки и убывают по мере удаления от поверхности, к которой нагрузка приложена.

Обратимся к экспериментальным исследованиям капиллярного сжатия контактирующих крупинок. Реальность этого эффекта, который подобен начальной стадии слияния жидких капель, экспериментально была изучена в работе [19], где исследовалось формирование контакта между сферами из резины и желатина. В качестве объекта исследования были изучены сферы радиуса  $R = 2-2,5$  см. Велось наблюдение за зависимостью радиуса контактного круга от величины приложенной нагрузки. Типичные результаты этих опытов графически изображены на рис. 3.4, из которого следует,

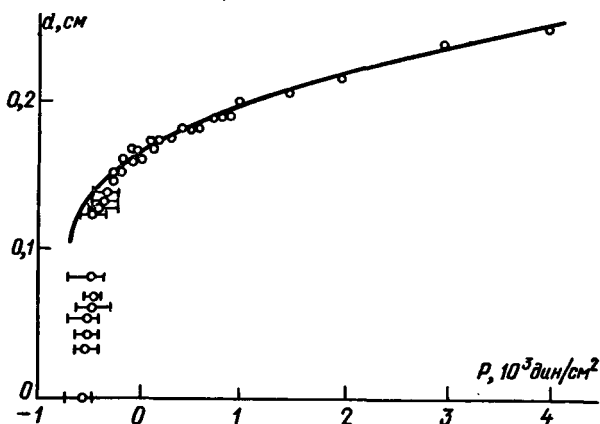


Рис. 3.4. Зависимость диаметра контактного круга от прижимающего давления по данным опытов с резиновыми сферами и пластинами [19].

что в области малых нагрузок зависимость диаметра контактного круга  $d(P)$  отклоняется в область больших значений  $d$ , чем те, которые следуют из герцевского расчета. Многими опытами было показано также, что для нарушения контакта, сформировавшегося под влиянием капиллярных сил, необходимо приложение нагрузки обратного знака. Соответствующие опыты были поставлены с кристаллическими образцами [20]. В этих опытах изучалось формирование контакта между иглой со сферическим острием и пластинкой. Авторы обнаружили необходимость приложения разрывающих усилий для нарушения контакта, созданного силами капиллярного происхождения. По данным о зависимости между силой, необходимой для нарушения контакта, и радиусом закругления иглы с использованием формулы (3.7) были найдены значения величины  $\Delta\alpha$ , оказавшиеся разумными.

Характер распределения напряжений в зоне контакта экспериментально изучался так же методом фотоупругости. В работе [21] была использована ранее обсуждавшаяся идея о возможности моделирования напряжений между двумя сферами как следствие приложения опоясывающих напряжений к цилиндру на участке, ширина которого значительно меньше длины цилиндра. В описанной постановке распределение напряжений в зоне контакта исследовалось в опытах, в которых сферы на этапе формирования контактного перешейка моделировались плоской моделью, изготовленной из оптически активного материала.

Более близкое к реальной ситуации моделирование было использовано в работе [22], где напряжения создавались не извне приложенной нагрузкой, а способом, более близко моделирующим внутренний характер капиллярных сил. Две круглые пластинки из фотоупругого материала извне приложенным усилием сжимались вдоль оси и в сжатом состоянии склеивались, а затем освобождались от сжимающей нагрузки. При таком приеме моделирования возникающие напряжения подобны капиллярным в том смысле, что оказываются следствием уменьшения свободной поверхности системы. При этом приеме моделирования отчетливо проявляется дипольный характер возникающих напряжений.

### § 3.3. Эффекты самоиндентирования и самопрессования

Контакт в геометрии сфера—плоскость, сфера—сфера может формироваться в режиме пластического деформирования под влиянием напряжений, обусловленных силой  $F_K$  капиллярного происхождения. В этом процессе без воздействия силы, внешней по отношению к системе, шарик как бы прижимается к плоскости, формируя контакт и приконтактное дислокационное скопление. В процессе формирования контакта осуществляется и упругое и пластическое деформирование в области контактной зоны. Закономерности упругого деформирования были рассмотрены в предыдущем параграфе. В этом параграфе будет обсуждена пластичность в зоне контакта. Здесь следует различать случай, когда пластичность себя обнаруживает лишь в пластическом смятии в зоне контакта, и случай, когда формирование контакта сопровождается пластическим течением крупинки как целого. Далее, обсуждая пластичность в зоне контакта, мы будем говорить об эффектах самоиндентирования и самопрессования соответственно.

Для того чтобы убедиться в возможности пластического деформирования под влиянием сил капиллярного происхождения (самоиндентирование), необходимо установить, что создаваемые ими напряжения могут оказаться достаточными для приведения в действие дислокационных источников, и указать конкретные механизмы размножения дислокаций.

Согласно широко известному утверждению [23], напряжения капиллярного происхождения, обусловленные искривленностью поверхности, не могут вызвать пластическое деформирование кристалла. Это утверждение основано на предположении о том, что характерный размер дислокационной петли не может превосходить линейный размер, определяющий локальную кривизну  $K$ . Так как напряжение капиллярного происхождения оценивается величиной  $\sigma_K \approx \alpha K$ , а минимальное напряжение, необходимое для формирования призматической петли из прямолинейного участка линии дислокации (продавливание),  $\sigma_1 \approx GbK$ , то требующееся для пластичности условие  $\sigma_K \geq \sigma_1$  приводит к заведомо невыполняющемуся требованию  $\alpha \geq Gb$ .

Изложенное соображение справедливо применительно к поре, где радиус кривизны поверхности и радиус петли, которая должна формироваться вблизи этой поверхности, близки. Оно, однако, оказывается несостоятельным применительно к области контакта между порошинками или между порошинкой и плоскостью в связи с тем, что в области контакта должна рождаться дислокационная петля, кривизна которой  $K_{\perp} \approx x^{-1}$  заведомо меньше, чем кривизна поверхности перешейка  $K_{\parallel} \approx r^{-1}$ , обуславливающая величину капиллярных напряжений. В этом случае из условия  $\sigma_K \geq \sigma_1$  следует требование  $\alpha \geq GbK_{\perp}/K_{\parallel} = Gbr/x$ , которое при  $r \ll x$  может иметь место. Так как капиллярные напряжения  $\bar{\sigma}_K \approx F_K/\pi x^2 \sim x^{-2}$ , а напряжения, необходимые для продавливания дислокаций,  $\sigma_1 \approx Gb/x \sim x^{-1}$ , то всегда может быть указано значение  $x$ , ниже которого напряжения достаточны для пластичности. Наличие капиллярных напряжений в зоне контакта, таким образом, может обусловить пластическое деформирование [24].

Обсудим вопрос о возможном механизме генерирования дислокаций. Легко убедиться в том, что напряжения, возникающие в контактной области, заведомо недостаточны для гомогенного зарождения дислокаций,

так как оно может происходить при напряжении, близком к теоретической прочности. Возможность локальных перенапряжений [25] за счет шероховатости контактной плоскости представляется маловероятной.

Возможный механизм возникновения дислокаций в зоне контакта был указан в работе [26]. Он заключается в развитии жизнеспособных термофлуктуационных "выбросов" дислокационных полупетель, которые, развиваясь на контуре перешейка, приводят к образованию замкнутой дислокационной петли радиусом, равным примерно  $x$ . Термофлуктуационное зарождение полупетель, облегченное наличием капиллярных напряжений, вообще говоря, не исключено (см. далее).

Более реальной представляется другая ситуация, когда в зоне контакта имеются дислокации "биографического" происхождения. Под влиянием напряжений, имеющихся в образце, дислокационные линии могут деформироваться так, что прямолинейный участок будет, искривляясь, превращаться в геликоид, который в конечном счете может расстаться на замкнутые призматические петли. Подчеркнем, что этот процесс предполагает не рождение дислокаций, а удлинение дислокационных линий и поэтому является непороговым, не требующим термической флуктуации. Его интенсивность определяется величиной капиллярных напряжений.

Обсудим подробнее роль дислокаций "биографического" происхождения. Допустим, что в контактной зоне имеется клубок дислокаций и вдоль дислокационной линии распределены стопоры так, что средний размер дислокационного сегмента равен  $l$ .

В поле внешних контактных напряжений дислокационные сегменты (участок между двумя стопорами) будут прогибаться. Учитывая это, все сегменты по их длинам следует разделить на две группы: подкритическую и надкритическую. Критическую длину сегмента определим соотношением  $l_{кр} = 2Gb/\sigma_L$ , где  $\sigma_L$  — напряжение на глубине залегания дислокации  $L$ . Подкритические сегменты ( $l \leq l_{кр}$ ) могут лишь искривляться, принимая форму дуги окружности, радиус которой  $r$  не зависит от длины сегмента и определяется локальным значением  $\sigma_L$ , так что  $r = l_{кр}/2$ .

Сопутствующее этому искривлению движение дислокационных сегментов и приводит к деформации в зоне контакта. Деформацию такого происхождения можно назвать "дислокационной упругостью", так как прекращение действия напряжений должно привести к восстановлению прямолинейной формы сегмента и, следовательно, к деформации обратного знака.

Надкритические сегменты ( $l > l_{кр}$ ) могут стать очагами генерирования дислокаций по механизму Франка—Рида (консервативное скольжение) или Бардина—Херринга (диффузионное восхождение). Очевидно, если в зоне контакта имеется хотя бы один надкритический сегмент, он может обеспечить весь ресурс деформирования, необходимый для возникновения начального контакта. Следует заметить, что дислокационная петля, развивающаяся из надкритического сегмента, встретив на пути стопоры, может превратиться в совокупность подкритических сегментов.

Развитие контакта может определить другая ситуация, когда развивающийся сегмент не будет застопорен случайными препятствиями, а, деформируясь, выйдет на подконтактный цилиндр скольжения и в дальнейшем сможет формироваться в виде геликоида, скользящего по поверхности цилиндра, где сдвиговые напряжения максимальны.

На том этапе процесса, когда контактных напряжений недостаточно для возбуждения работы источников, дислокации могут лишь прогибаться, так что любой из сегментов обретает форму дуги окружности радиусом  $r$ .

В случае, когда контактная область окажется бездислокационной, развитие пластичности в зоне контакта может происходить лишь гомогенным зарождением дислокаций. Расчеты, проводившиеся применительно к проблеме потери когерентности частиц выделений второй фазы [57], показывают, что гомогенное зарождение дислокаций вблизи включений возможно лишь, когда напряжения на поверхности включений достигнут величины теоретической прочности кристалла-матрицы  $\sigma^T$ . Расчет, выполненный в [58], свидетельствует о том, что при  $R \leq 6 \cdot 10^{-5}$  см (контакт сфера — плоскость) или при  $R \leq 2,4 \cdot 10^{-4}$  см (контакт сфера-сфера) пластичность в контактной зоне может развиваться гомогенным зарождением дислокаций. Этот случай особенно важен применительно к ультрадисперсным порошкам, поскольку они, как известно, в основном бездислокационны.

Формирование межзубельных дислокационных петель в зоне контакта означает унос массы из этой зоны. Подчеркнем, что вследствие сохранения объема вещества формирование межзубельных петель предполагает образование и петель вакансионного типа (рис. 3.5). Их слияние и образует пустоту, необходимую для сближения контактирующих крупинки или плоскости.

Ресурс пластичности при самоиндентировании должен быть ограничен в связи с тем, что по мере роста площади контакта при постоянном значении  $F_K$  падают контактные напряжения, достигая при этом некоторого предельного значения, при котором источники дислокаций в контакте теряют способность генерировать. Обращая внимание на эту причину ограничения ресурса, предполагается, что действующие релаксационные механизмы успевают рассасывать приконтактные дислокационные скопления, которые могли бы обусловить появление напряжений, противобудующих капиллярным. В этом предположении определяется лишь верхний предел ресурса пластичности в режиме самоиндентирования, который далее мы будем характеризовать величиной  $(x/R)_{c1}$ . Существует нижний предел ресурса самоиндентирования, который достигается в условиях, когда исключены релаксационные механизмы, определяющие рассасывание приконтактных дислокационных скоплений. Этот предел мы будем характеризовать величиной  $(x/R)_{c2}$ .

Оценим вначале величину  $(x/R)_{c1}$ . Эмиссия одной дислокационной петли в зоне контакта обуславливает приближение центра сферы к контактной плоскости на расстояние, равное вектору Бюргерса. Работа, соответствующая обсуждаемому процессу,  $W_K = F_K b$ . Формирующаяся при этом петля, имеющая радиус  $x$ , определяет прирост упругой энергии системы на величину  $W_y = [Gb^2 x / 2\pi (1 - \nu)] \ln(4x/b - 1)$ . Условие  $W_K = W_y$  приводит к трансцендентному уравнению, определяющему искомую оценку:

$$\left(\frac{x}{R}\right)_{c1} \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)\Delta\alpha} = \left[ \ln \frac{4R}{b} \left(\frac{x}{R}\right)_{c1} \right]^{-1} \quad (3.15)$$

Из (3.15) следует, что степень выраженности эффекта самоиндентирования в единицах  $(x/R)_{c1}$  увеличивается с уменьшением радиуса сферы. Существование размерной зависимости  $(x/R)_{c1}(R)$  является естествен-

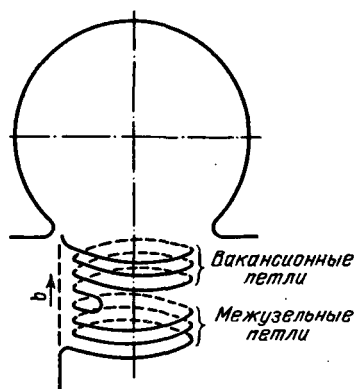


Рис. 3.5. Схема формирования вакансионных и межузельных петель в зоне контакта сферы – плоскость.

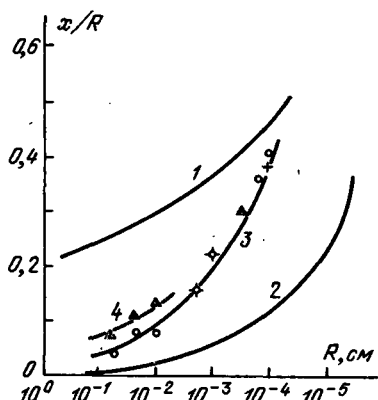


Рис. 3.6. Эффект самоинdentирования в геометрии сфера – плоскость [28]: 1 – верхний предел эффекта; 2 – нижний предел эффекта; 3 – опыты с серебряными шариками при их догреве до  $T = 670^\circ\text{C}$ ; 4 – опыты с серебряными шариками при их догреве до  $T = 300^\circ\text{C}$ .

ным следствием того обстоятельства, что рождение призматической петли, безотносительно к ее размеру, приближает центр сферы к плоскости контакта на одну и ту же величину (вектора Бюргерса), а связанная с петлей упругая энергия уменьшается с уменьшением радиуса петли. Это уменьшение обусловлено логарифмическим множителем в формуле, определяющей  $W_y$ .

Зависимость  $(x/R)_{c1}(R)$ , найденная графическим решением уравнения (3.15) при значениях констант  $\Delta\alpha \approx 10^3$  эрг/см<sup>2</sup>,  $G \approx 5 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>,  $b \approx 3 \cdot 10^{-8}$  см и  $\nu \approx 0,3$ , представлена на рис. 3.6 для пар сфера–плоскость.

Для того чтобы оценить величину  $(x/R)_{c2}$ , обсудим характеристики дислокационного скопления, формирующегося в приконтактной области в процессе самоинdentирования. Для простоты и определенности далее будем считать, что в тело крупинки вдоль избранного направления могут внедряться межузельные призматические дислокационные петли, лежащие в плоскости, параллельной поверхности кристалла. Их появление приводит к опусканию центра крупинки и соответственно к росту контактной хорды. Именно эта модель выше и учитывалась при оценке верхнего предела ресурса самоинdentирования.

Реальная структура приконтактного дислокационного скопления заметно отличается от принятой нами идеализированной, в частности, вследствие наличия кроме завершенных круговых петель также полупетель, замкнутых на поверхности кристалла. Принятая идеализация, однако, оправдана возможностью проследить основные особенности поведения скопления [27, 28].

Численные оценки показывают, что напряжения на контуре цилиндра скольжения в области, где рождаются дислокационные петли, с достаточной точностью могут быть описаны как напряжения, возникающие от сосредоточенной силы, действующей в центре площади контакта (см. (3.6)).

В поле этих напряжений могут перемещаться дислокационные петли до расстояния  $L^1$ , на котором  $\sigma_{z=L} = \sigma_c$  ( $\sigma_c$  – порог по отношению к скольжению дислокаций). Из последнего условия, учтя (3.5), можно оценить при  $\gamma > 1$  длину дислокационного скопления, формирующегося в области контактного перешейка:

$$L_c = x_c(F_k/\pi x_c^2 \sigma_c)^{1/3} = x_c(2R\Delta\alpha/x_c^2 \sigma_c)^{1/3}, \quad (3.16)$$

где  $x_c$  – радиус контактного круга, сформировавшегося на стадии смятия.

Образовавшееся дислокационное скопление является источником "обратных" напряжений, которые "запрут" процесс при условии, если их величина станет равной величине максимальных сдвиговых напряжений, возникающих вблизи контакта, где  $\gamma \approx 1$  (см. (3.6)) и запрещающих рождение новых дислокаций. Приравнявая эту величину величине обратных напряжений [29]

$$\sigma_{обр} \approx [Gb/2\pi(1-\nu)l_1] \ln N_1, \quad (3.17)$$

(где  $N_1$  – число дислокаций в скоплении,  $l_1$  – расстояние между дислокациями в предположении эквидистантного их расположения), легко получить оценку величины  $l_1$ :

$$l_1 \approx [2^{5/2} Gbx^2/3(1-\nu)F_k] \ln N_1 \sim Gb/\sigma_k, \quad (3.18)$$

и величины  $N_1$ :

$$N_1 = 3^{4/3}(1-\nu)F_k^{4/3}/(2\pi)^{1/3} 2^{5/2} x^{5/3} \sigma_c^{1/3} Gb \ln N_1. \quad (3.19)$$

При рождении в зоне контакта  $N_1$  межузельных дислокационных петель, образующих запершееся подконтактное скопление, центр сферы приблизится к поверхности кристалла подложки на величину  $h = N_1 b$ . Учтя значение  $N_1$  согласно (3.19) и известную связь  $h = x^2/2R$ , легко получить формулу

$$(x/R)_{c2} = [(3^{4/3} \pi/\sqrt{2})(\Delta\alpha)^{4/3}(1-\nu)/\sigma_c^{1/3} G \ln N_1]^{3/11} R^{-4/11} \sim R^{-4/11}, \quad (3.20)$$

в которой учтено, что  $F_k = 2\pi R \Delta\alpha$ . Зависимость  $(x/R)_{c2}(R)$  изображена на рис. 3.6 (кривая 2). Существенное отличие между кривыми  $(x/R)_{c1}$  и  $(x/R)_{c2}$  естественно объясняется ролью релаксации подконтактного дислокационного скопления в проявлении эффекта самоиндентирования.

Существуют опыты, результаты которых могут быть истолкованы, как свидетельствующие в пользу реальности и собственно эффекта пластического самоиндентирования и характера размерной зависимости величин

1) Строго говоря, сместившись на расстояние, где внешнее напряжение равно пороговому, дислокации могут немного продолжить свое движение в надпороговом режиме, в области, где внешнее напряжение меньше порогового. Это движение обусловлено взаимодействием полей упругих напряжений вокруг каждой дислокации в скоплении и будет продолжаться до тех пор, пока не наступит состояние равновесия дислокационного скопления как ансамбля. В равновесном ("запертом") состоянии результирующее напряжение, действующее на любую дислокацию и являющееся суммой внешнего напряжения и напряжения взаимодействия с другими дислокациями ансамбля, должно быть меньше или равно  $\sigma_c$ .



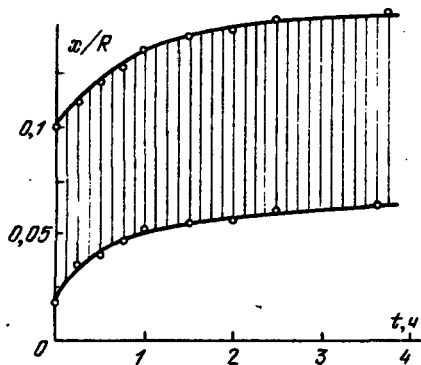


Рис. 3.7. Данные опытов по припеканию ансамбля монокристаллических сфер к монокристаллической пластине [59].

$(x/R)_c$ . В [59] эти опыты описаны. Ансамбль большого количества (около 500) хаотически ориентированных идентичных монокристаллических медных сфер припекался к монокристаллической пластинке в течение различного времени — от секунд до часов. Степень припекания определялась по радиусу контактного круга, который измерялся после механического удаления сферы. Оказалось (рис. 3.7), что на самой начальной стадии формируются контактные площадки, самые малые из которых заведомо больше, чем те, которые могли бы сформироваться непороговыми механизмами переноса массы. Оказалось также, что величина  $x/R$  существенно меняется от сферы к сфере. Это, во-первых, может быть следствием ориентационной зависимости межфазной энергии, определяющей эффективное значение прижимающей силы  $F_k$ , и, во-вторых, ориентационной зависимости условий легкого скольжения сформировавшихся и движущихся подконтактных дислокаций. Заметим, что начальная пластическая стадия неявно содержится в результатах всех опытов по определению  $(x/R)(t) | T = \text{const}$ , предпринимавшихся с целью изучить непороговые механизмы массопереноса, обнаруживающих себя на более поздней стадии.

На рис. 3.6 собраны [28] экспериментальные данные о величинах  $(x/R)_c$ , полученных различными авторами, изучавшими начальную стадию пластического формирования контакта [31–33]. Эти данные располагаются между кривыми  $(x/R)_{c1}(t)$  и  $(x/R)_{c2}(t)$ , качественно повторяя их ход. Промежуточное положение экспериментальной кривой согласуется с физическим смыслом отражаемого ею эффекта. Вообще говоря, можно предположить, что в формирование контакта, наблюдавшееся в [31–33], внес вклад диффузионный массоперенос, например поверхностные диффузионные потоки. Подробный анализ этой возможности свидетельствует [28] о том, что определяющей все же является роль пластичности.

Убедительное доказательство определяющей роли пластического массопереноса могло бы следовать из опытов, выполненных при существенно более низкой температуре, при которой диффузионный массоперенос практически заторможен. Здесь, однако, возникает значительная трудность, состоящая в том, что при более низких температурах практически не формируется контакт на атомном уровне, что является необходимым условием для возникновения капиллярной силы.

Обратимся к вопросу о кинетике формирования контакта в процессе самоидентирования. Следует различать две стадии процесса: первая (быстрая) стадия, которая завершается формированием "запертого" подконтактного дислокационного скопления, и вторая (медленная), в течение которой новые дислокационные петли в области контакта могут рождаться

лишь вследствие разрядки скопления, сформировавшегося на первой стадии. Разумеется, разделение на стадии условно, так как четкой временной границы между ними нет.

Кинетику формирования контакта на обсуждаемой первой (быстрой) стадии можно описать следующим образом. Если учесть, что призматические дислокационные петли по направлению от контакта движутся упорядочено на некотором расстоянии  $l_{\perp}$  друг от друга со скоростью  $v_{\perp}$  в  $n$  направлениях легкого скольжения и что с каждой петлей связан вынос объема  $V_{\perp} = \pi x^2 b$ , то можно записать очевидное уравнение:

$$dV_{\kappa}/dt = n v_{\perp} V_{\perp} / l_{\perp}, \quad (3.21)$$

где  $V_{\kappa}$  — объем вещества, выносимого дислокациями из области контакта. Так как  $dV = 2\pi R h dh$ ,  $h \approx x^2/2R$ , то

$$\dot{\epsilon} = \dot{h}/R = n v_{\perp} b / R l_{\perp} \quad \text{или} \quad \dot{x} = 2 v_{\perp} b R / x l_{\perp}.$$

После интегрирования этого уравнения получим

$$x^2 - x_0^2 \approx 4 v_{\perp} b R n (t - t_0) / l_{\perp}. \quad (3.22)$$

В области повышенных температур, при которых термоактивируемые процессы оказываются реальными, могут себя обнаружить механизмы, "отпирающие" скомпенсированные скопления, если, разумеется, еще не превзойден ресурс самоиндентирования. Действие отпирающих механизмов, — характерная особенность второй стадии процесса самоиндентирования. Среди возможных "отпирающих" механизмов мы обсудим два — диффузионный и термофлуктуационный.

Предположим вначале, что "отпирающим" является механизм диффузионного растворения межузельных призматических петель. Так как растворению подвержены все петли скопления и так как сокращение диаметра петли пропорционально времени растворения — совокупность петель скопления примет форму клина так, что головная дислокация стягивается в точку и исчезает. Ее исчезновение и является актом "отпирания" скопления, когда оно может сместиться на расстояние, примерно равное  $l_{\perp}$ .

Выполним расчет кинетики роста контактного перешейка в предположении, что скорость процесса ограничивается диффузионным растворением межузельных петель [24].

Скорость растворения дислокационной петли, радиус которой  $x_1$ , можно описать уравнением [34]

$$\dot{x}_1 = - \frac{2\pi D_a}{b \ln(8x_1/b)} \left[ \frac{Gb(x_1/b + q)\omega}{4\pi(1-\nu)x_1 kT} + \frac{\Delta c_v}{c_{v0}} \right], \quad (3.23)$$

где  $q \approx 2 - 3$  и учитывает энергию ядра дислокации,  $(\Delta c_v)/c_{v0}$  — пересыщение вакансиями, которое поддерживается вдали от петли и определяет их поток к растворяющейся петле.

В формуле (3.23) первым слагаемым в скобках учтено сжатие петли капиллярными силами, обусловленными ее искривленностью, а вторым слагаемым — сжатие осмотическими силами, которые обусловлены возможным пересыщением вакансиями. Вообще говоря, в различных условиях

эксперимента ведущая роль в процессе сжатия петли может принадлежать либо капиллярным, либо осмотическим силам.

Рассмотрим ситуацию, когда определяющими являются капиллярные силы, реальную в условиях процесса припекания, происходящего в течение длительного времени. Поток вещества из подконтактной зоны в область перешейка можно определить соотношением

$$\dot{V} = 2\pi N_{\perp} n b x_{\perp} \dot{x}_{\perp}.$$

Учтя это соотношение и геометрию контактного перешейка, где  $\dot{V} = \pi x^3 \dot{x}/R$ , а также формулу, определяющую  $N_{\perp}$  (см. (3.19)), легко получить кинетическое уравнение

$$\dot{x} = \psi \omega n D_0 R F_{\kappa}^{4/3} / \sigma_c^{1/3} k T x^{14/3} \ln N_{\perp}, \quad \psi = 3^{4/3} / (2\pi)^{1/3} 2^{5/2} \approx 0,5.$$

После интегрирования последнего уравнения имеем

$$x^{17/3} - x_0^{17/3} = A(T, R)(t - t_0), \quad (3.24)$$

$$A(T, R) = (17 \psi / 6) \omega D_0 R^{7/3} (\Delta\alpha)^{4/3} / \sigma_c^{1/3} k T \ln N_{\perp}.$$

Обратимся к обсуждению термофлуктуационного механизма "отпирания" подконтактного скопления дислокационных петель [35]. Он заключается в подпороговом движении дислокационных петель, которое обусловлено или термофлуктуационным образованием двойных перегибов, или термофлуктуационным срывом дислокаций со стопоров. Последующее разбегание перегибов приводит к смещению дислокаций на величину вектора Бюргерса в сторону действия внешнего напряжения (рис. 3.8).

Флуктуационные "выбросы" дислокационной линии в обе стороны по отношению к направлению движения, разумеется, возникают на всех дислокациях скопления. Однако, выживают те выбросы, которые могут привести к движению дислокаций в направлении задаваемом внешней нагрузкой (т.е. по направлению от контакта). Реальным является скольжение лидирующей дислокации, замыкающей скопление. Ее уход от скопления приводит к нарушению равновесия в нем и как следствие — к движению всех дислокаций скопления от контакта. Это приводит к уменьшению в контакте обратного напряжения, создаваемого скоплением, и к возможности рождения новых дислокаций. В этом случае процесс спекания будет продолжаться за счет термофлуктуационного подпорогового "расползания" скопления дислокаций под контактной плоскостью.

Так как дислокации в процессе термофлуктуационного движения уходят все дальше от контакта в область резко спадающего внешнего напряжения, то вероятности образования выбросов изгибов дислокаций по и против внешнего напряжения постепенно уравниваются и движение дислока-

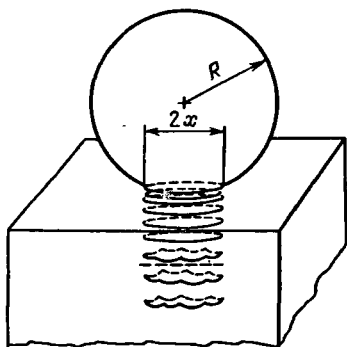


Рис. 3.8. Схема реализации термофлуктуационного механизма "отпирания" подконтактных дислокационных скоплений.

ции замедляется. В обсуждаемом случае кинетика процесса формирования контакта описывается [35] формулой типа (3.22) с тем отличием, что величине  $l_{\perp}$  надо придавать смысл расстояния между дислокациями в голове разряжающегося скопления.

Обратимся к эффекту самопрессования. Обсуждая эффект самоиндентирования, мы предполагали, что формирующееся приконтактное дислокационное скопление заведомо короче размера сферической крупинки и "рассасывание" скопления межузельных петель может осуществляться диффузионным механизмом путем выноса атомов либо к внутренним стокам, либо на свободную поверхность контактного перешейка. Мыслима, однако, ситуация, когда длина дислокационного скопления, запрещающая генерирование новых петель, превосходит линейный размер порошинки:  $L_c > 2R$ . Из записанного условия следует, что дислокации, формирующиеся в контактной зоне под влиянием капиллярных напряжений, могут выходить за пределы крупинки. Это означает, что в ансамбле соприкасающихся порошинок может происходить процесс самопрессования. От самоиндентирования он отличается тем, что дислокационные скопления в объеме порошинок не "запираются", т.е. порошинка деформируется как целое, а процесс прекратится, когда будет исчерпан ресурс самоиндентирования.

Оценим тот максимальный размер крупинки  $R_{\max}$ , до которого может происходить переход стадии пластического смятия (самоиндентирование) в стадию самопрессования [27]. Для этого воспользуемся записанным выше неравенством и соотношением (3.16). Входящую в них величину  $x_c$  можно оценить, пользуясь следующими соображениями. После достижения  $x_c$  должно иметь место равенство между сдвиговыми напряжениями, действующими в области источника дислокаций,  $\sigma_S \approx F_K/\pi x_c$  и обратным напряжением, обусловленным дислокационным скоплением,  $\sigma_{обр}$  (см. (3.17)). Величина  $N_{\perp}$  применительно к геометрии сфера-плоскость может быть выражена очевидной оценкой  $N_{\perp} \approx h/b = x^2/2Rb$ . Из условия  $\sigma_S = \sigma_{обр}$  следует оценка  $x_c$ :

$$x_c/R = \varphi(\Delta\alpha/R\sigma_S)^{4/11}(\sigma_S/G)^{3/11}, \quad \varphi \approx [8(2)^{1/3}(1-\nu)\pi/\ln N_{\perp}]^{3/11} \approx 1.$$

Зная  $x_c$ , легко получим оценку  $R_{\max}$ :

$$R_{\max} \approx (\Delta\alpha/G)(G/\sigma_S)^{12/15}.$$

При  $\Delta\alpha \approx 10^3$  эрг/см<sup>2</sup>,  $G \approx 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>,  $G/\sigma_S \approx 10^4$  получим  $R_{\max} \approx 10^{-5}$  см. В совокупности дисперсных порошков этот эффект себя может обнаружить в самопроизвольном сжатии, которое проявляется в хорошо известном эффекте комкования ультрадисперсных порошков.

Легко убедиться, что в дисперсных порошках при  $R \approx 10^{-6}$  см объемная дилата-

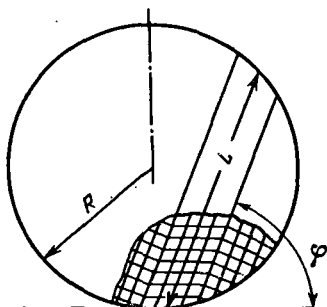
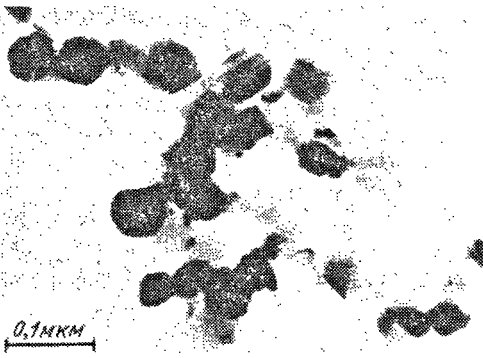


Рис. 3.9. Схема зарождения в зоне контакта двойниковой пророслойки [36].

Рис. 3.10. Двойники в спекающихся крупинках кобальта [37].



ция при самопрессовании оказывается около  $10^{-1}$ , что соответствует исчезновению значительной части пустоты, локализованной в ансамбле порошинок.

Сделаем несколько замечаний, характеризующих обсуждаемый процесс. В совокупности порошков он, вообще говоря,

должен быть менее выраженным, чем в паре контактирующих свободных порошинок. Это обусловлено тем обстоятельством, что при координационном числе порядка нескольких единиц могут оказаться такие контакты, где вследствие неблагоприятной ориентации соответствующих плоскостей эффект пластичности не будет иметь места. Кроме того, этот эффект может быть заторможен и в том случае, если выход дислокаций блокирован контактом с другой частицей. Напомним также, что, как и эффект самоиндентирования, самопрессование предполагает формирование контакта между соприкасающимися частицами на атомном уровне.

Пластичность в зоне контакта, вообще говоря, может осуществляться не только механизмом движения дислокаций, но и механизмом двойникового-вания, когда зарождение очага пластичности обусловлено появлением двойникующих дислокаций [36].

Критическое напряжение, которое должно быть превзойдено для того, чтобы зарождение двойниковой прослойки одноатомной ширины (дефект упаковки) стало возможным, определяется очевидной оценкой  $\sigma_{дв} \approx w/a$ , где  $w$  — удельная энергия дефекта упаковки,  $a$  — межатомное расстояние. Если источником напряжений является капиллярная сила, действующая в зоне контакта, то среднее значение капиллярных напряжений в контактной плоскости  $\sigma_k \approx 2\pi \Delta\alpha R/x^2$  и предельное значение  $(x/R)_{дв}$ , до которого может зарождаться двойниковая прослойка, определится условием

$$(x/R)_{дв} \leq (2\Delta\alpha/wR)^{1/2}. \quad (3.25)$$

При значениях констант, фигурирующих в формуле (3.25) ( $a \approx 3 \cdot 10^{-8}$  см,  $\Delta\alpha \approx 10^3$  эрг/см<sup>2</sup>,  $R \approx 10^{-3}$  см,  $w \approx 50$  эрг/см<sup>2</sup>), предельное значение  $(x/R)_{дв} \approx 3 \cdot 10^{-2}$ .

Если длина зародившейся двойниковой прослойки окажется меньше размера порошинки, прослойка будет "упругой" [30] в том смысле, что по мере убыли напряжения, зародившего ее, прослойка будет укорачиваться и исчезнет. Если же двойниковая прослойка пройдет сквозь порошинку и выйдет на ее свободную поверхность, то в дальнейшем она может лишь расширяться.

Условие, при котором зародившаяся двойниковая прослойка выйдет на поверхность крупинки радиусом  $R_{дв}$ , следует из требования, чтобы капиллярные напряжения  $\sigma_k$  превосходили  $\sigma_{дв}$  не только в области контакта,

где зарождается двойник, но и в месте выхода двойниковой прослойки на поверхность порошинки (рис. 3.9):  $\sigma_k(L)|_L = 2R \sin \varphi \geq w/a$ , где  $L$  — расстояние от точки контакта.

Из последнего условия, если учесть закон спада напряжения  $\sigma_k(L)$ , можно получить оценку  $R_{дв}$ :  $R_{дв} \leq a \Delta \alpha / w \sin^2 \varphi$ . Подставляя значения уже определявшихся констант, получим оценку  $R_{дв} \approx 10^{-6}$  см. Заметим, что в [37] обсуждается возможность формирования в объеме порошинки двойника под влиянием упругой волны, возникающей при выделении энергии в зоне контакта. В этом случае двойниковые прослойки могут оказаться изолированными от собственного контакта. В контактирующих крупинках серебра, золота [38] и кобальта [37] отчетливо наблюдалось формирование двойников при спекании и в непосредственной близости контакта, и вдали от него (рис. 3.10).

### § 3.4. Розетки спекания

Наглядным свидетельством пластичности в зоне контакта является образование в ней скопления дислокаций. В случае правильной геометрии контактной зоны (например, сфера — минимальная плоскость) это скопление принимает симметричные очертания, форму своеобразной розетки, названной в работе [39] "розетка спекания".

Впервые формирование дислокационного скопления в зоне контакта наблюдалось в работе [40] в опыте по припеканию бесформенной крупинки  $\text{CaF}_2$  к поверхности одноименного монокристалла. Связь между дислокационной картиной, кристаллографией кристалла и распределением напряжений в контактной области была установлена в работе [39], где изучалось припекание шариков  $\text{LiF}$  к плоскости монокристалла  $\text{LiF}$  (рис. 3.11).

Систематическое исследование дислокационных розеток спекания в опытах с металлами было выполнено в многочисленных работах В. Шатта [41–45], в которых изучалось припекание монокристаллических медных сфер к поверхности (111) монокристалла меди, на которой методом селективного травления легко обнаружить дислокации. При изучении распределения дислокаций в контактной зоне в обсуждаемых работах использовалась не только техника травления, но и рентгеновская техника съемок по

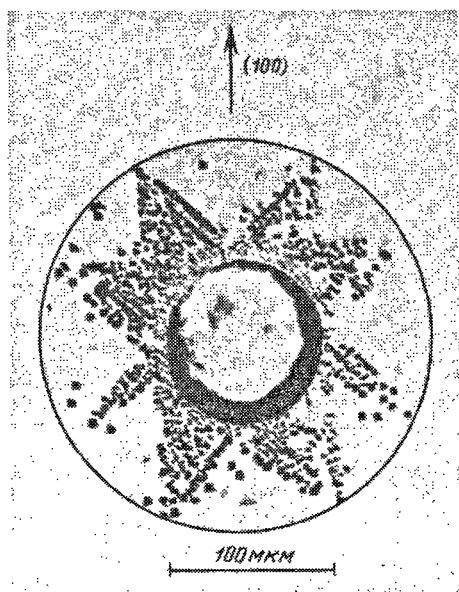


Рис. 3.11. Розетка спекания шарика  $\text{LiF}$  с плоскостью (100) монокристалла  $\text{LiF}$  [39].

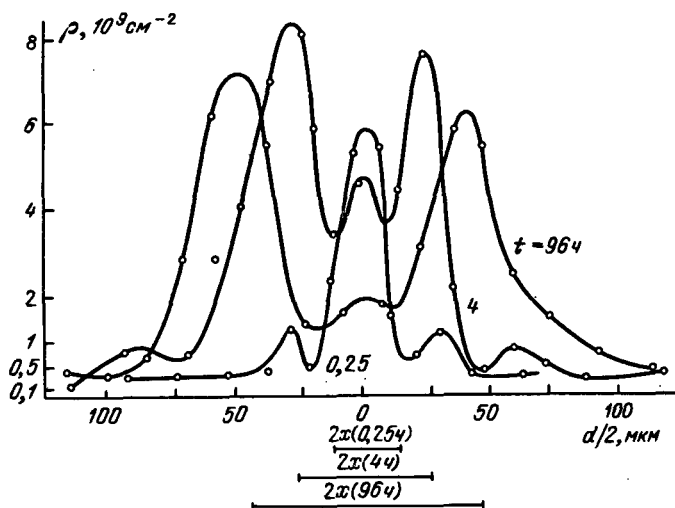


Рис. 3.12. Эволюция распределения дислокаций на поверхности в зоне контакта сфера – плоскость (медь) [42–45]:  $d$  – диаметр дислокационной розетки.

Косселю. На соответствующих рентгенограммах ширина рентгеновской линии пропорциональна локальной плотности дислокаций. Характер распределения дислокаций в контактной зоне и эволюция этого распределения иллюстрируются рис. 3.12. Последовательным сошлифовыванием в работе [45] установлено и глубинное распределение дислокаций под контактом (рис. 3.13, 3.14).

В опытах с медными образцами сфера-плоскость была обнаружена временная зависимость диаметра дислокационной розетки спекания на поверхности пластинки (рис. 3.15). Возможны две причины увеличения размеров розетки со временем. Одна из них состоит в том, что в процессе припекания шарика генерируются новые дислокации. При этом напряжение на контуре розетки в любой момент времени соответствует пороговому напряжению  $\sigma_c$ , которое в достаточно чистых кристаллах может соответствовать порогу Пайерлса. Вторая причина может быть обусловлена термоактивационным расползанием дислокаций, в частности, в результате взаимо-

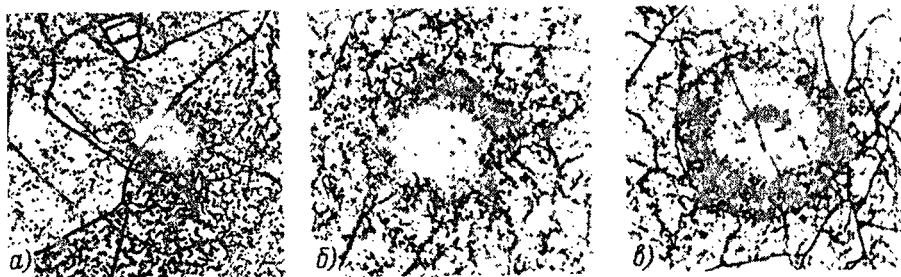


Рис. 3.13. Эволюция дислокационной розетки в месте контакта сфера – плоскость (медь) при  $T = 1000^\circ \text{C}$  [45]: а)  $t = 15$  мин; б) 30 мин; в) 8 ч.

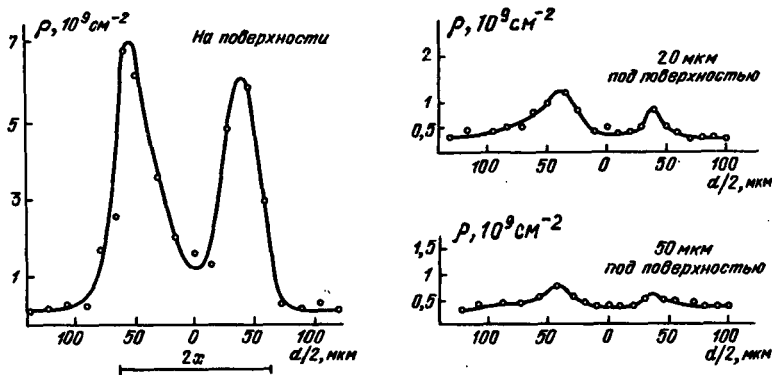


Рис. 3.14. Распределение дислокаций в зоне контакта сфера – плоскость на поверхности и под контактом [45]:  $d$  – диаметр дислокационной розетки.

действия их полей напряжений. Для того чтобы определить истинную причину, надо установить формальную связь между линейными размерами шейки припекания и розетки ( $d$  – диаметр розетки). Оценить эту связь легко, предположив, что в осуществляющемся поле напряжений на контуре розетки напряжения пороговые. Распределение сдвиговых напряжений вокруг шейки в плоскостях, нормальных к поверхности контакта, можно описать формулой (3.5) при  $z \gg x$ . На контуре розетки должно выполняться условие

$$\sigma_c = (3F_{\kappa}/2\pi x^2)(x/z)_{z=d/2}^3 = 12F_{\kappa}x/\pi d^3 \quad (3.26)$$

и, следовательно,  $d^3 \approx 12F_{\kappa}x/\pi\sigma_c \sim x$ .

В действительности, однако, следующая из расчета линейная зависимость  $d^3 \sim x$  (рис. 3.15) не соблюдается,  $d$  растет быстрее [59]. Это означает, что контур розетки опережает контур пороговых напряжений, то есть розетка расширяется не только по причине, связанной с полем напряжений, задаваемым капиллярной силой, которая действует в зоне перешейка, а и вследствие взаимодействия полей дислокаций.

Видимо, пластичность в режиме генерирования и последующего скольжения дислокаций завершается, главным образом, в начальный момент формирования контакта. В пользу этого утверждения косвенно свидетель-

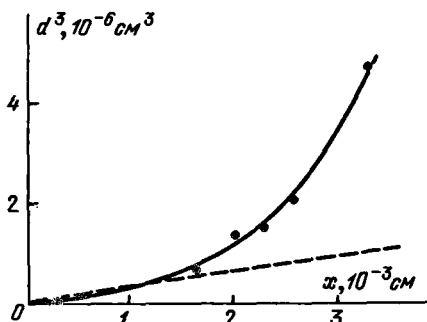


Рис. 3.15. Зависимость диаметра дислокационной розетки от диаметра контакта по данным о припекании медного шарика к медной пластинке [59].



ствуется следующее обстоятельство. По данным об исходном значении  $x/R$  можно оценить плотность дислокаций, которые были генерированы вследствие пластического внедрения шарика в пластинку. Суммарная протяженность сформированных дислокационных линий  $\mathcal{L} = k l_p$ , где  $k = h/b$  — число петель, вдавленных в пластинку;  $l_p$  — средний периметр петли;  $b$  — длина вектора Бюргера. Плотность дислокаций, очевидно, определяется формулой  $\rho = \mathcal{L}/V$ , где  $V = \pi d^2 H/12$  — объем дислоцированной области под шариком, которая предположительно имеет форму конуса с высотой  $H$ . Так как  $h = x^2/2R$ , то на основании предыдущих оценок  $\rho \approx 6x^3/bd^2RH$ . При значениях констант, определяющих  $\rho$  ( $x = 3 \cdot 10^3$  см,  $d \approx 10^2$  см,  $R \approx 3 \cdot 10^2$  см,  $H \approx 2 \cdot 10^3$  см,  $b \approx 3 \cdot 10^8$  см), плотность дислокаций оказывается равной  $\rho = 10^9$  см<sup>-2</sup>, что близко к экспериментально наблюдаемой величине [43].

Приведенные соображения и полуколичественные оценки являются основанием для того, чтобы интерпретировать "розетки спекания", обнаружившиеся в опытах с моделью, как следствие "укола" поверхности кристалла кристаллическим шариком, который внедряется в нее под действием капиллярной силы.

Обратим внимание на то, что из соотношения (3.26), применяемого к только что сформировавшейся дислокационной розетке ( $t \approx 0$ ), следует разумная оценка порогового напряжения

$$\sigma_c \approx (12F_K x / \pi d^3)_{t=0} = (24 x R \Delta\alpha / d^3)_{t=0}.$$

При  $x \approx 3 \cdot 10^3$  см,  $R \approx 3 \cdot 10^2$  см,  $\Delta\alpha \approx 10^3$  эрг/см<sup>2</sup>,  $d \approx 10^2$  см оказывается,  $\sigma_c \approx 5 \cdot 10^6$  дин/см<sup>2</sup>, что близко к известным в литературе данным о пороговых напряжениях в меди при высоких температурах.

В связи с существованием двух различных причин, вызывающих напряжения в контакте: силы капиллярного поджатия и несоответствия соприкасающихся решеток — вообще говоря, следует различать два типа "розеток", созданных напряжениями различных происхождений. Прямые опыты, в которых две разновидности "розеток" наблюдались раздельно, описаны в [56]. Подчеркнем, что капиллярные напряжения способны создавать дислокационную розетку на самом начальном этапе спекания при малых значениях  $x$ , когда капиллярные напряжения  $\sigma_K \sim x^{-2}$  велики.

Факт образования повышенной плотности дислокаций в контактной зоне в условиях самопроизвольного спекания является эффектом принципиально важным, так как дислокационное скопление, вообще говоря, может повлиять и на механизм, и на кинетику переноса массы в контактной зоне [41—45].

Обсуждая возможное участие дислокаций розетки в переносе массы в контактной зоне, необходимо иметь в виду, что и плотность, и характер распределения дислокаций в розетке в основном определяются их ролью в качестве компенсаторов контактных напряжений. Это значит, что дислокации должны обладать ограниченной подвижностью. Она может обнаружиться если контактные напряжения уменьшаются, в частности, в связи с ростом контактной хорды. В работах В. Шатта было обнаружено, что дислокационные скопления в области розетки действительно обладают повышенной устойчивостью.

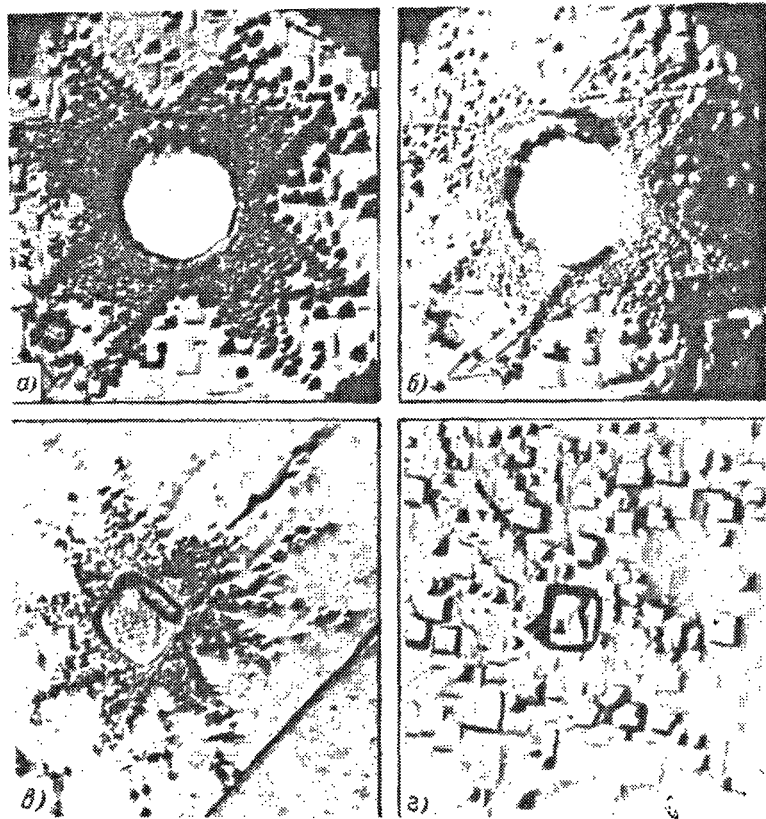


Рис. 3.16. Поведение дислокационной розетки в процессе отжига при сохранении создавшего ее шарика (а, б) и при удалении его (в, з) [56].

Связь существования и устойчивости дислокационной розетки с фактом наличия контактных напряжений отчетливо иллюстрируется опытом [46, 56], в котором было показано, что удаление крупинки с поверхности пластинки приводит к тому, что ранее устойчивая розетка при очередном отжиге исчезает вследствие аннигиляции дислокаций и выхода дислокационных полупетель на поверхность кристалла (рис. 3.16). Возможная роль дислокаций розетки в последующем формировании контактного перешейка существенно определяется тем обстоятельством, что формирование подконтактных дислокационных скоплений происходит вследствие вдавливания вещества в объем порошинки, и, следовательно, возникающие дислокации носят характер межзельных петель. На кинетику диффузионного массопереноса межзельные петли существенного влияния оказать не могут. В зоне контакта их плотность  $\rho_M$  существенно превосходит плотность вакансионных петель  $\rho_V$ . Как известно [47], скорость диффузионной ползучести  $\dot{\epsilon}$ , определяемой переносом вещества между межзельными и вакансионными петлями, с их плотностями связана зависимостью  $\dot{\epsilon} \sim \rho_V \rho_M / (\rho_V + \rho_M)$ . Так как в нашем случае  $\rho_M \gg \rho_V$ , то  $\dot{\epsilon} \sim \rho_V$  и, следова-

тельно, от межзельных дислокаций, формирующих розетку, величина  $\dot{\epsilon}$  практически не должна зависеть.

Межзельные петли могут обнаружить себя в процессе расширения контактного перешейка. Действительно, вогнутая поверхность контактного перешейка, вблизи которой имеются избыточные вакансии, обусловленные кривизной поверхности перешейка, может явиться стоком для межзельных атомов, рождающихся при растворении межзельных петель, внедренных при самоиндентировании. Очевидно, эти атомы не могут поглощаться контактной границей, так как в этом случае должно было бы происходить восстановление контактного смятия, происшедшего самопроизвольно, под влиянием контактных напряжений. Сделанное замечание означает, что растворение межзельных петель может приводить лишь к расширению контактного перешейка, которое не сопровождается изменением расстояния между центрами контактирующих частиц. В макроскопическом эксперименте это явление себя может обнаружить по падению электросопротивления, увеличению механической прочности, однако, дилатометрический эффект должен отсутствовать.

Легко установить формальную связь между количественной мерой самоиндентирования и изменением диаметра контактного перешейка, формирующегося между двумя контактными сферами, вследствие растворения межзельных петель. Простой геометрический расчет показывает, что отношение радиуса контактного круга после растворения петель к радиусу после самоиндентирования приблизительно равно 1,3.

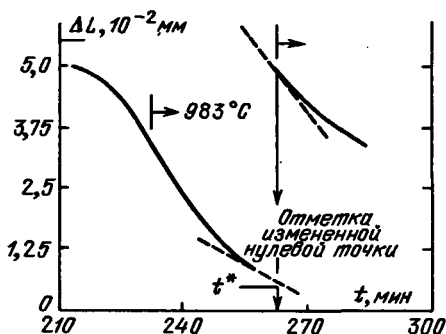
### § 3.5. Формирование контакта при наличии прижимающего усилия

В зависимости от напряжений, создаваемых в зоне контакта внешней прижимающей силой  $F_1$ , и структура этой зоны и кинетика процесса припекания могут определяться различными механизмами высокотемпературного деформирования. Рассмотрим в этом смысле дислокационный механизм.

Дислокационные процессы, происходящие в контакте на ранней стадии, рассмотрены в § 3.3, где показано, что контакт должен расти, подчиняясь закону  $\dot{x} \sim F_1^{4/3}$  (см. (3.24)). В его выполнимости можно убедиться по данным дилатометрических опытов, в которых скачкообразно увеличивалась нагрузка на дилатометрический шток. Результаты таких опытов [48], выполненных с прессовками из порошинок сферической формы, изображены на рис. 3.17. Так как  $\dot{x} = \dot{h}R/x$ , то в момент скачкообразного изменения прижимающего усилия должно выполняться условие  $\dot{\epsilon}_1/\dot{\epsilon}_2 = (F_1/F_2)^{4/3}$ . В описываемых опытах (рис. 3.17)  $F_1 = 1,44 \cdot 10^5$  дин,  $F_2 = 2,43 \cdot 10^5$  дин и, таким образом,  $\dot{\epsilon}_1/\dot{\epsilon}_2 = 0,6$ , что близко к экспериментальным данным. Индексы 1 и 2 относятся к моментам до и после нагрузки. Скачкообразный прирост нагрузки на контакт должен не только изменять характер зависимости  $\dot{x}(x)$ , но и сопровождаться скачкообразным приростом усадки  $\Delta \epsilon$ , в связи с тем, что с ростом нагрузки скачкообразно должно увеличиться число дислокаций в скоплении в контакте.

Формирование контакта при наличии прижимающего усилия, вообще говоря, может быть описано формулами § 3.3, в которых силе  $F_K$  следует придать смысл внешней силы  $F$ . Так как величина  $F_K$  является констан-

Рис. 3.17. Временная зависимость усадки прессовки из порошка, полученного распылением меди, при скачкообразном изменении нагрузки на прессовку [48]:  $t^*$  — момент скачкообразного увеличения нагрузки.



той системы, не зависящей от времени, замена  $F_k$  на  $F$  должна, не меняя общих закономерностей, изменить ресурс пластичности.

Процесс формирования контакта при наличии прижимающего усилия приближенно может быть описан в предположении, что перенос массы осуществляется в режиме пластично-вязкого течения и описывается законом

$$\dot{\epsilon} \approx \kappa \sigma^n, \quad (3.27)$$

который при  $n = 1$  переходит в закон вязкого ньютоновского течения, а при  $n = 4,5$  — в закон дислокационного течения, скорость которого ограничивается диффузионным восхождением дислокаций согласно модели Виртмана. Полагая для оценки  $\sigma \approx F/\pi x^2(t)$  и учитывая, что  $\dot{\epsilon} = \dot{x}x/R$ , легко получить

$$x^{2(n+1)} - x_0^{2(n+1)} \approx 4(n+1)R^2\kappa(F/\pi)^n(t - t_0).$$

При малых прижимающих усилиях, когда  $n = 1$  (ньютоновский режим), полученная формула преобразуется к виду

$$x^4 - x_0^4 = 8R^2F(t - t_0)/\pi\eta, \quad (3.28)$$

где  $\eta = \kappa^{-1}$  — вязкость, зависящая от структуры приконтактной зоны. Заметим, что, когда прижимающее усилие обусловлено капиллярной силой  $F_k = 2\pi R\Delta\alpha$ , закон  $x^4 \sim t$  преобразуется в закон  $x^2 \sim t$ , полученный Френкелем при описании слияния вязких сфер. Действительно:  $x^4 \approx 8R^2Ft/\pi\eta \approx 8Rx^2\sigma t/\eta$ , то есть  $x^2 \approx 8Rot/\eta \approx \alpha t/\eta$ .

В связи с тем, что диффузионная вязкость кристалла и плотность расположенных в нем дислокаций связаны зависимостью  $\eta \sim \rho^{-1}$ , естественно возникает мысль о том, что, искусственно увеличивая плотность дислокаций в порошковых прессовках, можно добиться существенного уменьшения вязкости и, как следствие этого, активизации (ускорения) процесса спекания. В действительности, однако, такая возможность существенно ограничена процессом аннигиляции и полигонизации дислокаций, уменьшающих число активно действующих источников и стоков вакансий. Так как с увеличением начальной плотности дислокаций и соответственно уменьшением расстояния между ними процессы аннигиляции и полигонизации идут активнее, должна существовать некоторая предельная плотность дислокаций  $\rho^*$ , выше которой увеличивать  $\rho$ , с целью понижения вязкости, практически лишено смысла.

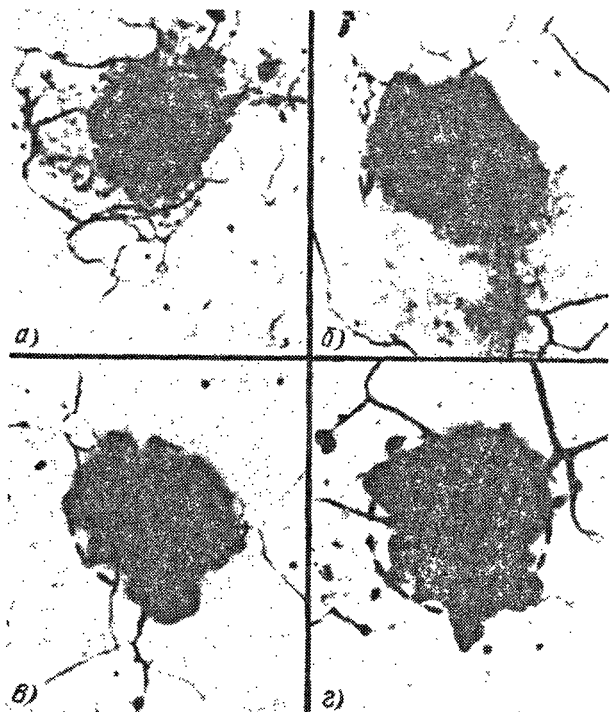


Рис. 3.18. Следы припекания медных полусфер к медной пластинке. Временная последовательность (а-г) [49].  $\times 90$ .

Грубую оценку верхнего предела  $\rho^*$  можно получить, приравнивая капиллярные напряжения  $\sigma_k \approx F_k / \pi x^2$ , вынуждающие вязкое течение, и напряжения  $\sigma_1 \approx G b \rho^{1/2}$ , которые определяют сближение аннигилирующих и полигонизирующихся дислокаций. Оказывается  $\rho^* \approx (2\Delta\alpha/bGR)^2 (R/x)^4$ . При  $\Delta\alpha \approx 10^3$  эрг/см<sup>2</sup>,  $G \approx 10^{12}$  эрг/см<sup>3</sup>,  $b \approx 3 \cdot 10^{-8}$  см,  $R/x \approx 10$  и  $R \approx 10^{-3}$  см получаем  $\rho^* \approx 10^8$  см<sup>-2</sup>.

Обратимся к экспериментальным работам. В работе [49] изучалось припекание медных полусфер радиусом  $R = 1,5 - 4$  мм, к поверхности полированной медной пластинки в интервале температур от 700 до 1000 °С. Прижимающее усилие в этих опытах определялось весом полусфер, т.е.  $F = (2\pi/3)R^3gd$ . В описываемых опытах площадь припекания определялась по следу, оставшемуся на пластинке после отрыва от нее припекшихся полусфер (рис. 3.18), и выполнялся закон  $x^4 \sim t$ , т.е. в соотношении (3.27)  $n = 1$ . Этот результат согласуется с малостью напряжений, возникших в контактной зоне в описываемых опытах ( $\sigma \approx 10^6$  дин/см<sup>2</sup>).

Значения  $\eta$ , найденные с помощью соотношения (3.28), могут быть использованы для оценки характерного размера блока, имеющего смысл расстояния между источниками и стоками вакансий, определяющих процесс вязкого течения:  $l_6 \approx (D_a \omega \eta / kT)^{1/2} \approx 10^{-4} - 10^{-3}$  см. В приведенной оценке использованы значения  $\eta$ , полученные в опытах по припеканию по-

лусфер, и значения  $D_a$ , следующие из прямых измерений с применением радиоактивных изотопов. Приводимые значения  $l_6$  близки к величинам, найденным в прямых измерениях с помощью прецизионной рентгеновской методики.

Излагавшиеся ранее соображения о возможной роли дислокаций в приконтактной зоне отчетливо иллюстрируются опытами, описанными в [50], в которых изучалась начальная стадия процесса припекания медных монокристаллических сфер радиусом  $R = 2,5 \cdot 10^{-2}$  см к монокристаллической медной пластинке, поверхность которой имела ориентацию (111). Предварительно фиксированные места пластины, где затем располагались сферы, были деформированы внедрением стальных штоков. Таким образом, создавались области с аномально высокой плотностью дислокаций от  $\rho \approx 10^7$  см<sup>-2</sup> до  $\rho = 10^{11}$  см<sup>-2</sup>. Припекание сфер производилось при  $T = 900$  °С. Как оказалось, искусственное увеличение плотности дислокаций в приконтактной зоне на 4 порядка определяло увеличение отношения  $x/R$  не более чем на 15%. В условиях обсуждаемых опытов [50] при  $R/x \approx 10$ , оказывается  $\rho^* \approx 10^6$  см<sup>-2</sup>.

### § 3.6. Электрические эффекты в зоне контакта.

#### Электронское спекание

Обсудим особенности формирования контакта между металлическими порошинками в режиме импульсного пропускания тока сквозь них, когда зона контакта является областью резкого локального повышения плотности тока. Это повышение может обусловить многие эффекты, из которых обратим внимание на два: интенсивное энерговыделение в зоне контакта и увлечение дислокаций "электронным ветром". Рассмотрим каждый из этих эффектов, существенных для проблемы "электронское спекание".

Если энергии, выделяющейся в контактной зоне, оказывается достаточно для появления жидкой фазы, — механизм формирования контакта заключается в "сваривании" порошинок жидкостью. Эта тривиальная возможность, разумеется, весьма существенна для формирования контакта. Она может, однако, не осуществиться, и выделяющаяся энергия обусловит появление локальной неоднородно разогретой контактной области, температурный градиент в которой определит значительный градиент напряжений. В поле этого градиента могут формироваться и перемещаться дислокационные петли, унося вещество из контактной зоны [52]<sup>1</sup>). Максимальный дилатометрический эффект в режиме импульсного пропускания тока через контакт определяется тем объемом вещества, которое может быть вынесено дислокационными петлями до формирования "запершегося" дислокационного скопления.

Оценим величину упругих напряжений в зоне контакта и выясним их достаточность для того, чтобы обеспечить действие дислокационного механизма транспорта вещества. Так как размер начального контакта зна-

<sup>1</sup>) Диффузионное формирование контакта в обсуждаемых условиях представляется маловероятным в связи с малой длительностью теплового импульса.

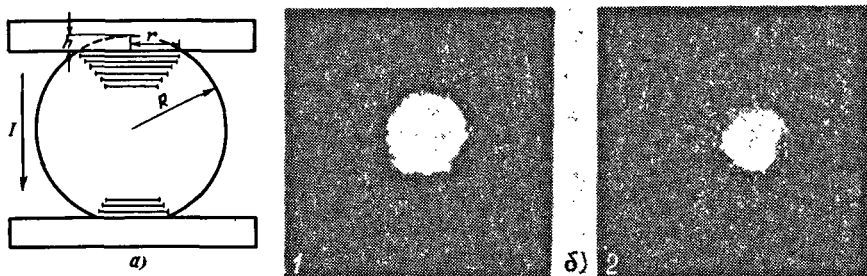


Рис. 3.19. а) Схема опытов по обнаружению электронного ветра. б) Контактные области, формирующиеся по (1) и против (2) тока [54].

чительно меньше размера порошинки, можно воспользоваться решением задачи о напряжениях, создаваемых точечными источниками тепла в большом кристалле [53]. Распределение сдвиговых напряжений в обсуждаемых условиях описывается соотношением

$$\sigma_{\tau} = \sigma_{rr} - \sigma_{\varphi\varphi} = A [2/(r+z) - r^{-1}], \quad (3.29)$$

где  $A = (1 + \nu) G \gamma q / 2 \pi \kappa$ ,  $\gamma$  — коэффициент теплового расширения,  $\kappa$  — коэффициент теплопроводности,  $q$  — мощность источника тепла, которая с током  $I$ , проходящим через контакт, связана соотношением  $q \approx \rho_e I^2 / 2x$ ,  $\rho_e$  — удельное сопротивление. Наибольшее значение напряжения принимают на поверхности исходного контакта ( $z = 0$ )  $\sigma_{\tau}^{\max} \approx A/r$ . При значениях констант в (3.29) ( $G \approx 5 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>,  $\gamma \approx 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>,  $\kappa \approx 10^7$  эрг/(с · см · К),  $r \approx x \approx 10^6$  см,  $q \approx 10^6$  эрг/с) оказывается  $\sigma_{\tau}^{\max} \approx 5 \cdot 10^9$  дин/см<sup>2</sup>, что заведомо больше критических напряжений сдвига и достаточно для развития пластичности в зоне контакта.

Заметим, что обсуждаемый дислокационный механизм формирования контакта между порошинками будет реальным, если скорость пластической деформации существенно превосходит скорость распространения теплового фронта. Это условие заведомо выполняется для металлов, обладающих, как известно, высокой температуропроводностью.

Радиус контактного круга, рассчитанный по схеме, изложенной в § 3.3 и с использованием закона распределения напряжений согласно (3.29), оказывается следующим:

$$x = \psi^2, \quad \psi = [GR(1 + \nu) / 4\pi x_0 \sigma_c \ln N_{\perp}]^{1/2} \gamma \rho_e / \kappa. \quad (3.30)$$

Проверка приведенного соотношения, выполненная в опытах с образцами "сфера — плоскость", изготовленными из меди, вольфрама и висмута, свидетельствует о разумности изложенных представлений о формировании контакта, вследствие направленного движения дислокаций в поле градиента термических напряжений, существующего в импульсном режиме.

При больших плотностях тока дислокации могут двигаться, увлекаемые электронным ветром [54, 55]. Очевидно, этот эффект должен быть пороговым по току. Сила электронного увлечения, действующая на единичную длину дислокаций,  $F_e$  и пороговое напряжение  $\sigma_c$  для движения дислокации связаны соотношением  $F_e = b \sigma_c$ . Так как сила  $F_e$  и плот-

ность тока  $j$  связаны известной оценкой [51]:  $F_e \approx bP_F j/e$ , где  $P_F$  — фермиевский импульс электрона,  $e$  — элементарный заряд, то пороговая плотность тока окажется следующей:

$$j^* \approx e\sigma_c/P_F.$$

При  $P_F = 1,5 \cdot 10^{-19}$  г · см/с,  $\sigma_c = 10^6 - 10^7$  дин/см<sup>2</sup>,  $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$  СГСЭ, получим  $j^* \approx 5 \cdot 10^6$  А/см<sup>2</sup>. В зоне контакта при  $x \approx 10^{-4}$  см такая плотность тока возникает при сравнительно небольшом токе  $I = 10^2$  А.

Реальность эффекта электронного увлечения дислокаций, обнаруживаемого по росту площади контакта между сферой и плоскостью, была установлена в опытах с образцами, составленными из двух пластинок меди, между которыми зажат медный шарик  $R = 2 \cdot 10^{-2}$  см (рис. 3.19, а). Ток, пропускаемый через описанный образец, будет на одном из полюсов (1) способствовать формированию контакта, а другом (2) тормозить его рост. Экспериментально этот эффект отчетливо наблюдается (рис. 3.19, б).

Элементарный расчет [54] приводит к формуле

$$x_1^2 - x_2^2 = (2P_F/\pi e\sigma) I \sim I, \quad (3.31)$$

справедливость которой подтверждена опытами с медью, золотом и вольфрамом [55]. Из опытов следует разумное отношение:  $\sigma/P_F = 10^{25}$  см<sup>-2</sup> · с<sup>-1</sup>, что соответствует  $\sigma \approx 10^6 - 10^7$  дин/см<sup>2</sup> и  $P_F \sim 10^{-19}$  г · см/с.



## ПРИПЕКАНИЕ РАЗНОРОДНЫХ ТЕЛ

Взаимное припекание разнородных растворимых твердых тел — процесс существенно более сложный, чем припекание однородных тел, так как одновременно с дислокационными эффектами и самодиффузией, обуславливающей перенос массы в область приконтактного перешейка, должно происходить диффузионное выравнивание концентраций разноименных атомов в пределах образца. В весьма распространенном случае, когда самодиффузия и взаимная диффузия осуществляются с помощью одного и того же вакансионного механизма, оба процесса оказываются взаимосвязанными. На разных этапах припекания эта взаимосвязь может себя обнаружить по различным эффектам, влияющим на кинетику собственно припекания, т.е. развития площади контактного перешейка.

В отличие от системы "две соприкасающиеся одноименные крупинки", которая удалена от состояния термодинамического равновесия лишь по одному признаку — наличию избыточной свободной поверхности, система "две соприкасающиеся разноименные крупинки" неравновесна еще и потому, что имеется градиент концентрации атомов различных сортов и, следовательно, релаксационные процессы в такой системе будут определяться двумя причинами, проявляющимися в сложном взаимодействии. В обсуждаемой системе могут обнаружить себя многие эффекты, сопутствующие диффузионной гомогенизации и являющиеся этапами на пути к предельной равновесной структуре, которая в изотропном приближении должна иметь форму сферы, в пределах которой  $\nabla c = 0$ .

В пористых телах, где кроме непосредственного контакта между разнородными и взаимно растворимыми металлами имеется свободная поверхность, кинетика процесса диффузионной гомогенизации осложняется возможностью осуществления нескольких различных диффузионных механизмов, таких как объемная диффузия, поверхностная диффузия, диффузия через газовую фазу. Весьма существенным для процесса припекания является зарождение и развитие диффузионной пористости, сопутствующее процессу диффузионной гомогенизации; наличие свободных поверхностей влияет и на этот процесс.

С целью проследить основные физические процессы, сопутствующие взаимному припеканию разнородных тел, ниже рассматривается припекание тел правильной формы (сферических крупинок, проволоки) в двух предельных случаях: контактирующие тела взаимно нерастворимы и, таким образом, взаимная диффузия исключена; контактирующие тела растворимы неограниченно и, таким образом, осложнения, связанные с формированием фаз в диффузионной зоне, не рассматриваются.

#### § 4.1. Припекание взаимно нерастворимых тел

Рассмотрим [1] взаимное припекание двух равновеликих крупинок из нерастворимых веществ, имея в виду лишь тенденцию к уменьшению свободной поверхностной энергии и оставляя в стороне возможную пластичность в области контакта. Увеличение площади контакта на атомном уровне между двумя крупинками веществ  $A$  и  $B$  энергетически целесообразно при условии, если возникающая новая граница  $A - B$  имеет поверхностную энергию меньшую, чем сумма поверхностных энергий двух поверхностей веществ  $A$  и  $B$ , равных по площади возникшей границе  $A - B$  и исчезающих при ее образовании:

$$\alpha_{AB} < \alpha_A + \alpha_B, \quad (4.1)$$

где соответственно удельные поверхностные энергии  $\alpha_A$  и  $\alpha_B$ ,  $\alpha_{AB}$  — удельная поверхностная энергия на границе веществ  $A$  и  $B$ . Невыполнимость условия (4.1) означает принципиальную невозможность припекания взаимно нерастворимых тел, ее термодинамическую неоправданность.

Механизм и кинетика припекания оказываются существенно различными в двух случаях, которые определяются условиями

$$\alpha_{AB} < |\alpha_A - \alpha_B|, \quad (4.2)$$

$$\alpha_{AB} > |\alpha_A - \alpha_B|, \quad (4.3)$$

не противоречащими условию (4.1).

В случае, когда выполняется соотношение (4.2), в системе, состоящей из двух разнородных крупинок, энергетически целесообразно покрытие поверхности крупинки вещества с большей поверхностной энергией веществом с меньшей поверхностной энергией (рис. 4.1). Первый этап припекания в случае, когда  $\alpha_B > \alpha_A + \alpha_{AB}$ , должен заключаться в том, что крупинка вещества  $B$  покроется слоем атомов сорта  $A$ . На этом этапе форма контактирующих крупинок будет оставаться практически неизменной (рис. 4.1, а). Поверхность вещества  $B$  может покрываться атомами сорта  $A$  как с помощью механизма поверхностной гетеродиффузии, так и переносом вещества через газовую фазу. Предполагая, что наполнение атомов сорта  $A$  на поверхность сферической крупинки вещества  $B$  осуществляется с помощью механизма поверхностной гетеродиффузии, легко оценить длительность первого этапа с помощью очевидной оценки:

$$\tau_1 \approx (\pi R)^2 / D_{S\Gamma}, \quad (4.4)$$

где  $\pi R$  — путь, который должны пройти диффундирующие атомы, а  $D_{S\Gamma}$  — коэффициент поверхностной гетеродиффузии. При  $R \approx 10^{-3}$  см и  $D_{S\Gamma} \approx 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с длительность первого этапа будет иметь значение  $\tau_1 \approx 1$  с.

Следующий этап обсуждаемого процесса заключается в увеличении контактной площади между крупинкой  $A$  и крупинкой  $B$ , покрытой слоем  $A$ , которое сопровождается уменьшением общей поверхности и соответственно свободной поверхностной энергии. Кинетика этого этапа близка к кинетике припекания двух однородных сферических крупинок, с тем, однако, отличием, что область перешейка будет заполняться веществом в основном поступающим не от двух, а от одной порошинки. На этом этапе формируется неоднородная частица, имеющая форму вытянутого тела

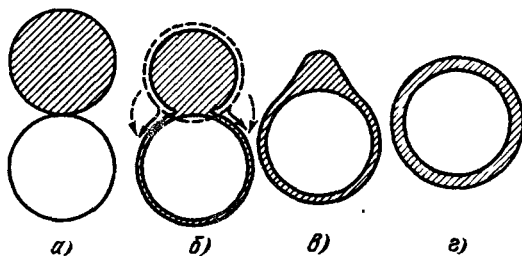


Рис. 4.1. Схематическое изображение этапов припекания крупинки из взаимно нерастворимых веществ при выполнении условия (4.2).

вращения, внутри которого находится сферическая крупинка вещества  $B$  (рис. 4.1,  $в$ ). Длительность этого этапа (см. (2.12)) при  $x \approx R$  по порядку величины определяется соотношением

$$\tau_2 \sim kTR^3 / \alpha_A \omega D_A, \quad (4.5)$$

$D_A$  — парциальный коэффициент диффузии вещества  $A$ ,  $\bar{R}$  — линейный размер порядка радиуса крупинки.

Слияние сферических крупинок из двух взаимно нерастворимых веществ, естественно, должно завершиться образованием сферического тела, ядром которого является сферическая крупинка вещества  $B$  (рис. 4.1,  $г$ ). Длительность этого заключительного этапа можно оценить [1], предположив, что исходная форма тела — эллипсоид вращения с малой полуосью  $a$  и большой полуосью  $b$ . Так как концентрация вакансий вблизи экватора больше, чем у полюсов эллипсоида, то возникает направленный поток вакансий от экватора к полюсам, или, что то же, атомов от полюсов к экватору. Характерное время  $\tau_3$  этого третьего этапа слияния сферических крупинок по порядку также определяется соотношением типа (4.5), которое следует из решения задачи о сфероидизации слабо неизомерного включения или полости [2]. В рассматриваемом случае процесс припекания может осуществляться с помощью не только диффузионного механизма, но и механизма переноса вещества через газовую фазу.

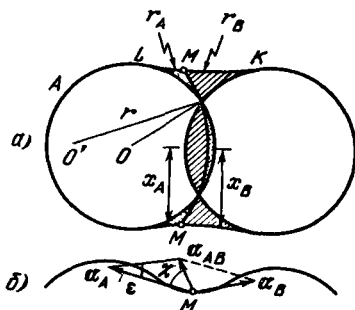
В случае, когда нижняя граница величины  $\alpha_{AB}$  задается условием (4.3), процесс припекания будет существенно отличаться от описанного выше. Как и в предыдущем случае, процесс припекания обусловлен уменьшением свободной поверхностной энергии системы и сопровождается сближением центров крупинки, которые вначале соприкасались в точке. Образующийся перешеек между крупинками заполняется веществом этих крупинок  $A$  и  $B$ .

Распределение веществ сорта  $A$  и сорта  $B$  в области перешейка определяется границей, имеющей форму участка сферы, радиус которой  $r$  следует из условия механического равновесия контактирующих крупинки (рис. 4.2). Учитывая, что внутри сферической крупинки радиуса  $R$  действует капиллярное давление  $\sim \alpha/R$ , условие равновесия можно записать в виде

$$(\alpha_A - \alpha_B)/R = \alpha_{AB}/r. \quad (4.6)$$

Так как в рассматриваемом случае выполняется условие (4.3), то  $r > R$ , и, таким образом, сближение центров, сопровождающееся возникновением перешейка, может осуществляться.

Рис. 4.2. Схема распределения масс в области контактного перешейка при спекании двух крупинок из взаимно нерастворимых веществ при выполнении условия (4.3) [1].



Перенос вещества в область перешейка, как и в случае припекания однородных крупинок, обусловлен наличием искривленных участков свободной поверхности перешейка. Вблизи поверхности на участках компонентов  $A$  и  $B$  будут действовать отрицательные давления

$$P_A = \alpha_A (r_A^{-1} - x_A^{-1}), \quad P_B = \alpha_B (r_B^{-1} - x_B^{-1})$$

( $x_A$  и  $x_B$  — средние расстояния от участков поверхности перешейка, ограничивающих вещества  $A$  и  $B$ , соответственно до прямой, соединяющей центры сферических крупинок,  $r_A$  и  $r_B$  — радиусы кривизны соответствующих участков поверхности в плоскости экваториального сечения крупинок). Эти давления обуславливают появление градиента химического потенциала вакансий и соответствующего потока массы.

Сферическая поверхность, разделяющая компоненты, будет по окружности пересекать поверхность перешейка (рис. 4.2, точка  $M$ ). Вдоль этой окружности должны уравниваться силы поверхностного натяжения. Условие равновесия можно записать в виде уравнений

$$\sin \chi / \alpha_A = \sin (\chi - \epsilon) / \alpha_B = \sin \epsilon / \alpha_{AB}, \quad (4.7 \text{ а})$$

или

$$\sin \epsilon = \alpha_{AB} \sin \chi / \alpha_A, \quad \cos \chi = (\alpha_A^2 - \alpha_B^2 - \alpha_{AB}^2) / 2\alpha_B \alpha_{AB}. \quad (4.7 \text{ б})$$

Из записанных условий равновесия следует принципиально важное качественное следствие, согласно которому в рассматриваемом случае процесс припекания (заполнение веществом перешейка и соответственно сближение центров) на некотором этапе должен остановиться. Действительно, профиль поверхности перешейка  $LMK$  (рис. 4.2,  $a$ ) при его перемещении вследствие притока к перешейку вещества должен сохраняться таким, чтобы параллелограмм сил, приложенных к точке  $M$  (рис. 4.2,  $б$ ), оставался неизменным в соответствии с условиями (4.7 а) и (4.7 б). Очевидно, что с некоторого момента должно начаться спрямление профиля поверхности, которое должно привести к нарушению условий равновесия; последнее означает, что перемещение поверхности перешейка, а значит, и процесс припекания должны остановиться. Последовательное решение рассматриваемой задачи [1] приводит к следующим предельным значениям  $x_A^*$  и  $x_B^*$ :

$$x_A^* = R (\chi - \epsilon) g^{-1} \{1 - Rr^{-1} [2g^{-1} (1 + Rr^{-1})]^{1/2}\}^{-1},$$

$$x_B^* = R (\pi - \chi) g^{-1} \{1 - Rr^{-1} [2g^{-1} (1 + Rr^{-1})]^{1/2}\}^{-1}, \quad \text{где } g = 2,33. \quad (4.8)$$

Изложенные соображения относятся к случаю, когда обе контактирующие крупинки в процессе припекания могут одновременно деформироваться с помощью диффузионного механизма. Между тем практически полная взаимная нерастворимость часто реализуется в случае веществ, температуры плавления которых существенно отличаются и, следовательно, существенно отличаются диффузионные подвижности атомов. При этом форма тугоплавкой крупинки в процессе припекания будет оставаться неизменной.

Сравнивая рассмотренные случаи припекания вследствие обволакивания и вследствие взаимного вдавливания крупинок, обратим внимание на то, что в обоих случаях процесс идет до тех пор, пока его развитие сопровождается уменьшением свободной поверхностной энергии. В первом случае, однако, это приводит к полному слиянию, а во втором термодинамическая целесообразность процесса исчерпывается до достижения полного слияния крупинок.

#### § 4.2. Взаимная диффузия и эффекты, обусловленные неравенством парциальных коэффициентов диффузии

В этом параграфе описаны эффекты, которые сопутствуют диффузионной гомогенизации в двухкомпонентных системах и могут обнаружить себя при спекании модельных образцов и порошковых смесей из порошков взаимно растворимых веществ.

Принципиальная особенность процесса диффузионной гомогенизации, определяющая эти эффекты, состоит в том, что компоненты (атомы) формирующегося в процессе взаимной диффузии твердого раствора имеют различные парциальные коэффициенты диффузии  $D_A$  и  $D_B$ . При  $D_A > D_B$  поток атомов сорта  $A$  через поверхность исходного контакта будет больше, чем встречный поток атомов сорта  $B$ . С величинами соответствующих парциальных коэффициентов плотности этих потоков связаны соотношениями

$$J_A = -D_A (\nabla c_A)/\omega, \quad J_B = -D_B (\nabla c_B)/\omega, \quad c_A + c_B = 1 \quad (4.9)$$

(расстояние отсчитывается в направлении нормали к поверхности контакта).

Вследствие неравенства плотностей потоков  $J_A$  и  $J_B$  при вакансионном механизме диффузии в диффузионной зоне со стороны вещества  $A$  будут возникать избыточные вакансии. Мощность такого источника вакансий пропорциональна  $(J_A - J_B)$ . Непрерывное действие обсуждаемого источника вакансий должно было бы приводить к накоплению атомарных вакансий, и относительное пересыщение решетки вакансиями должно было бы все время возрастать. В действительности, однако, в диффузионной зоне должны существовать стоки, препятствующие прогрессивному накоплению избыточных атомарных вакансий. Избыточные вакансии должны либо уходить за пределы образца (внешний сток), либо коагулируя, образовывать макроскопические поры (внутренние стоки), либо поглощаться дислокациями, имеющимися в образце или возникающими в процессе взаимной диффузии. Роль внешнего стока в начальной стадии процесса диффузии может играть несовершенная граница исходного контакта. Поглощение вакансий

дислокациями сопровождается перемещением дислокаций  $n$ , в конечном счете, оказывается эквивалентным выходу вакансий за пределы образца.

Имея в виду диффузионный образец, составленный из двух взаимно растворимых металлов, скорость  $v$  относительного смещения плоскости исходного контакта можно вычислить, предполагая, что пикнометрическая плотность диффузионной пары неизменна. Формулы, определяющие связь между средним (химическим) коэффициентом диффузии  $\bar{D}$ , скоростью смещения инертных меток  $v$  и парциальными коэффициентами диффузии компонентов, имеют следующий вид [3]:

$$v = (D_A - D_B) \nabla c_B = (D_B - D_A) \nabla c_A, \quad \bar{D} = D_A c_B + D_B c_A, \\ c_A + c_B = 1. \quad (4.10)$$

Экспериментально эффект смещения начальной границы контакта, впервые обнаруженный в [4], наблюдался на большом количестве металлических систем [5] и в литературе получил название эффекта Киркендалла. Этот эффект может быть описан как течение вещества в диффузионной зоне (ползучесть) вследствие поглощения избыточных вакансий дислокациями и их движения механизмом непорогового, диффузионного восхождения. В роли стоков избыточных вакансий могут оказаться не дислокации, а различные внутренние неоднородности структуры (границы включений, микротрещины). В этом случае объединяясь, вакансии будут образовывать макроскопические поры. Это явление получило название эффекта Френкеля.

Легко понять, что, так как при общем источнике вакансий эффекты смещения границы и формирования пор определяются действием различных стоков, — они должны быть конкурирующими, так что проявление одного из них тормозит (ослабляет) проявление другого: уход части вакансий в поры обусловит меньшее смещение меченой плоскости в диффузионной зоне. Именно это обстоятельство послужило основанием для экспериментального разделения эффектов [6, 7] в опыте, в котором порообразование, приводящее к разбуханию, запрещалось давлением всестороннего сжатия.

Для процесса спекания смесей порошков взаимно растворимых веществ порообразование имеет первостепенное значение. Остановимся на нем подробнее. Вначале в изотропном приближении обсудим вопрос о принципиальной возможности гомогенного появления зародышей, способных явиться устойчивыми стоками избыточных вакансий, т.е. центрами зарождения пор.

Для нахождения радиуса критического зародыша сферической формы вычислим изменение свободной энергии  $\mathcal{F}$  пересыщенного раствора вакансий в решетке, обусловленное появлением поры, радиус которой  $R$ . Очевидно,

$$\Delta \mathcal{F} = 4\pi R^2 \alpha - (4/3)\pi R^3 \Delta f, \quad (4.11)$$

где  $\Delta f = (\mu_v - \mu_{v0})/\omega$  — изменение свободной энергии раствора при выпадении из него поры единичного объема,  $\mu_v$  и  $\mu_{v0}$  — химические потенциалы вакансий в растворах с концентрацией  $c_v$  и  $c_{v0}$  соответственно. Так как  $\mu_v = kT \ln c_v + \text{const}$ , то

$$\Delta f = (kT/\omega) \ln (c_v/c_{v0}) \approx (kT/\omega) \Delta c_v/c_{v0}.$$

и, следовательно,

$$\Delta \mathcal{F} = 4\pi R^2 \alpha - (4\pi R^3 / 3\omega) kT \Delta c_v / c_{v0}.$$

Из условия  $d(\Delta \mathcal{F})/dR = 0$  следует выражение, определяющее критический радиус зародыша:

$$R_{кр} = \delta (\Delta c_v / c_{v0})^{-1}, \quad \delta = 2\alpha\omega / kT, \quad (4.12)$$

где  $\Delta c_v / c_{v0}$  — локальное пересыщение вакансиями. Приведенная оценка  $R_{кр}$  означает, что гомогенное зарождение жизнеспособного зародыша предполагает флуктуационное объединение  $N \approx (R_{кр} / a)^3$  вакансий. Так как в диффузионной зоне  $\Delta c_v / c_{v0} \approx 10^{-2}$  [27], то при  $\alpha \approx 10^3$  эрг/см<sup>2</sup>,  $a \approx 3 \cdot 10^{-8}$  см,  $kT \approx 10^{-13}$  эрг, величина  $R_{кр} \approx 5 \cdot 10^{-5}$  см и, следовательно,  $N \approx 6 \cdot 10^9$ . Вероятность такого события исчезающе мала, равносильна его практической невозможности.

Невозможность спонтанного зарождения пор означает, что определяющую роль в их зарождении должны играть различного рода трещины и микрополости либо имеющиеся в образце вследствие его предыстории, либо возникшие в процессе релаксации диффузионных напряжений механизмом пластического деформирования.

Один из возможных механизмов образования зародышей микротрещинки может заключаться в слиянии дислокаций, поджатых к затормозившему их стопору напряжением  $\sigma_T$  (механизм Стро) [8,9]. Клиновидная трещина может быть представлена как сверхдислокация с вектором Бюргерса  $nb$  ( $n$  — число дислокаций, объединившихся в трещину). Как показывает расчет, выполненный в [28], в предположении, что диффузионное рассасывание дислокационного скопления не происходит, характерный линейный размер устойчивости трещины определяется оценкой  $r^* \approx \sigma_T^2 L^2 / 4G\alpha$ , а число дислокаций, объединившихся в трещину,  $n^* \approx \sigma_T L / Gb$ , где  $L$  — длина скопления.

В связи с тем, что обсуждаемый процесс происходит при высокой температуре, возникающая трещина в изотропном кристалле будет диффузионно преобразовывать свою форму к цилиндрической (рис. 4.3). Этот процесс должен сопровождаться частичной потерей объема трещины, т.е. ее залечиванием. Сформировавшаяся при этом цилиндрическая полость в матрице будет иметь радиус, верхнюю границу которого  $R_M$  можно оценить, предполагая, что в процессе преобразования формы площадь сечения трещины не меняется. Легко получить соответствующую оценку:

$$R_M \approx (\sigma_T^3 L^3 / \alpha G^2)^{1/2}. \quad (4.13)$$

При значениях величин, определяющих  $R_M$ , а именно:  $\sigma_T \approx 10^9$  дин/см<sup>2</sup>,  $L \approx 10^2$  см,  $G \approx 5 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>,  $\alpha \approx 10^3$  эрг/см<sup>2</sup>, его значение оказывается

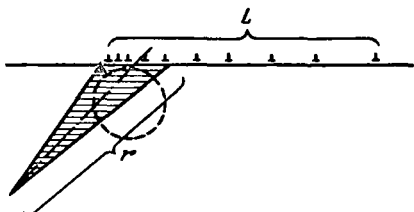


Рис. 4.3. Схема появления трещины у препятствия (треугольник) дислокациям, движущимся вдоль плоскости скольжения. Штриховой линией указана преобразованная форма трещины.

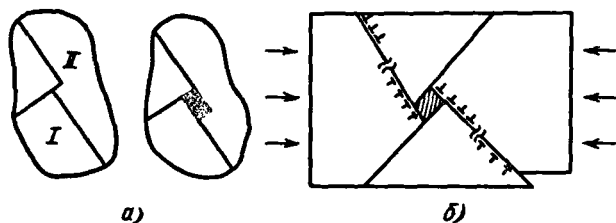


Рис. 4.4. Зарождение поры в процессе граничного проскальзывания: а) схема; б) перемещение дислокаций в плоскостях скольжения.

близким к  $10^3$  см. Полость с таким радиусом кривизны заведомо будет жизнеспособной в поле пересыщения вакансиями  $\Delta c_v/c_{v0} \approx 10^{-2}$ , определяющим размер критического зародыша  $R^* \approx 10^{-5}$  см. Трещина может образоваться в процессе граничного проскальзывания соседних зерен (рис. 4.4), либо вблизи инородного включения при пластическом деформировании под действием тангенциальных напряжений.

Временную зависимость суммарного объема пор, возникающих в диффузионной зоне, в предположении, что разность потоков приводит только к порообразованию, т.е. дислокационные стоки запрещены, можно легко оценить [10]. Суммарный объем пор (в расчете на единичную поверхность контакта) в сделанном предположении равен объему всех вакансий, пришедших в вещество  $A$ :

$$V_n(t) = \int_0^t (D_A - D_B) \nabla c_B |_{x=0} dt. \quad (4.14)$$

Приближенно можно считать  $\nabla c_B |_{x=0} \approx (1/2)(\tilde{D}t)^{-1/2}$  и, таким образом,

$$V_n(t) \approx (D_A - D_B) \tilde{D}^{-1/2} t^{1/2}. \quad (4.15)$$

Приведенные оценки временной зависимости смещения исходной плоскости контакта (4.10) и временной зависимости объема пор (4.15) справедливы в предельных случаях, когда проявляется лишь один из эффектов.

В отличие от идеализированного случая, когда проявляется лишь эффект Киркендалла и пикнометрическая плотность образца остается неизменной, проявление эффекта Френкеля вследствие образования пор должно сопровождаться уменьшением пикнометрической плотности. На рис. 4.5 схематически изображены особенности обсужденных эффектов.

Для максимального проявления эффекта Френкеля в исходных образцах должно быть большое количество центров конденсации избыточных вакансий в виде различного рода дефектных мест [11]. Поэтому в реальных телах, и в частности в порошковых объектах, эффект Френкеля проявляется весьма полно. Заметим, что в смесях порошков порообразование вследствие конденсации избыточных вакансий может и не обнаруживаться, так как область максимального пересыщения вакансиями от контактной поверхности расположена на расстоянии около  $10^{-4} - 10^{-5}$  см (см. [27]), т.е. больше размера порошинок.

Для проблемы взаимного припекания твердых тел существенным является то, что диффузионная гомогенизация сопровождается уменьшением



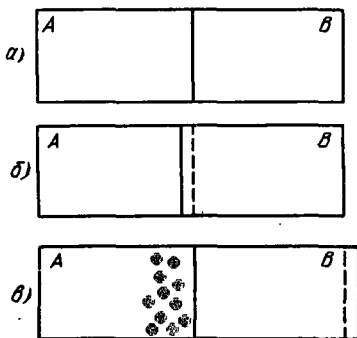


Рис. 4.5. Схематическое изображение эффектов Киркендалла (б) и Френкеля (в).

пикнометрической плотности образца, т.е. его разбуханием. Дилатометрически разбухание слоистых образцов наблюдалось экспериментально. В частности, в [12] изучалось изменение линейного размера образцов, составленных из  $p$  чередующихся тонких пластинок меди и никеля. Дилатометрические измерения производились в направлении, перпендикулярном к плоскости контакта между пластинками, т.е. совпадающем с направлением диффузионного потока. В согласии с соотношением (4.15), из которого следует, что величина  $\Delta L/L_0$  со временем должна изменяться по закону

$$(\Delta L)/L_0 = (p - 1)(D_A^{1/2} - D_B^{1/2}) t^{1/2}/L_0, \quad (4.16)$$

в координатах  $(\Delta L)/L_0 - t^{1/2}$  результаты этих опытов изображаются в виде прямых, наклон которых с температурой растет. Отклонение от прямолинейности начинается тогда, когда длина диффузионного пути становится сравнимой с толщиной пластинок.

Направление преимущественного потока вакансий может быть поставлено во взаимосвязь с термодинамическими характеристиками контактирующих веществ. Оценка изменения величины свободной энергии  $\Delta \mathcal{F}$  в связи с образованием твердого раствора вследствие направленного перемещения  $n$  атомов сорта  $A$  в вещество сорта  $B$  приводит [13] к выражению

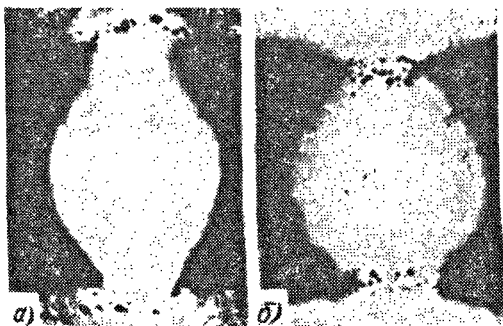
$$\Delta \mathcal{F}/n \approx (q_{Ai} - q_{Bi})/Nz, \quad (4.17)$$

где  $q_{Ai}$  и  $q_{Bi}$  — теплоты испарения компонент,  $z$  — координационное число,  $N/n \gg 1$ ,  $N$  — число атомов в системе.

Из (4.17) следует, что преимущественный диффузионный поток должен осуществляться из компонента, обладающего меньшей скрытой теплотой испарения. Выполнимость этого термодинамического критерия подтверждается результатами опытов (рис. 4.6) со многими системами [14] (Cu — Ni, Co — Fe, Co — Ni, Cu — Pt и др.).

Заметим, что сформулированный критерий получен для случая, когда взаимно диффундирующие компоненты имеют одинаковые решетки. Он также является сугубо термодинамическим в том смысле, что при проведении расчета не учтено возможное отличие диффузионной подвижности компонентов. Направление преимущественного потока могло бы оказаться противоположным тому, которое следует из термодинамического критерия, если бы за счет предэкспоненциального множителя в выражении для коэффициента диффузии оказалось, что  $D_{A \rightarrow B} \ll D_{B \rightarrow A}$ . Однако, как показывают опыты со многими парами изоморфных металлов, это неравенство, как правило, не имеет места. Заметим также, что локализация пор в диффузионной зоне может оказаться иной, чем предсказываемая термодинамическим критерием, в связи с существенным отличием упругих констант веществ диффузионной пары [17].

Рис. 4.6. Пористость в диффузионной зоне и изменение формы сечения проволок [14]: а) Cu - Pt; б) Co - Ni. X 70.



Обратимся к эффекту обращения преимущественного потока вакансий, важного для проблемы спекания реальных пористых структур. Образование макроскопических пор в одном из компонентов диффузионной пары

феноменологически может быть представлено как следствие преимущественного потока вакансий  $J_v$  из одного компонента пары в другой, так что  $J_v = J_{A \rightarrow B} - J_{B \rightarrow A}$ .

Легко представить себе, что если контактирующие образцы пары будут характеризоваться различной степенью структурной неравновесности [15, 16], величина и даже направление преимущественного потока вакансий могут быть изменены. Феноменологически этот эффект может быть описан следующим образом. Известно, что коэффициент диффузии является величиной в высокой степени структурно чувствительной и его эффективное значение может значительно превосходить равновесную величину из-за наличия нерегулярных смещений атомов из положения равновесия, дислокаций, сетки границ раздела между элементами структуры, макроскопических дефектов типа пор, трещин и др. В неравновесных системах может измениться не только величина коэффициента диффузии, но и определяющий механизм диффузионного перемещения атомов. Так, например, основной перенос массы в объектах с весьма развитой сетью границ раздела между элементами структуры может определяться механизмом граничной, а не объемной диффузии.

В образцах с различной степенью структурной неравновесности соответственно различно будут изменены парциальные коэффициенты диффузии, и вследствие этого может оказаться, что разность потоков  $J_{A \rightarrow B}$  и  $J_{B \rightarrow A}$ , т.е. величина направленного потока вакансий, изменится. При этом может измениться и направление потока. Обсуждаемый эффект может быть описан и как следствие суперпозиции двух направленных потоков вакансий, из коих один обусловлен процессом диффузионной гомогенизации, а другой — отличием в структурном состоянии компонентов диффузионной пары. Так как во время диффузионного отжига структурное состояние образцов, составляющих пару, вследствие залечивания искажений уравнивается, уменьшается и степень выраженности эффекта [15, 16].

Эффект обращения преимущественного потока вакансий иллюстрируется фотографиями, приведенными на рис. 4.7, где изображены структуры диффузионной зоны в образцах медь — никель, составленных из образцов с различной исходной степенью дефектности. Описанные явления должны наблюдаться в дефектных системах вне зависимости от происхождения дефектов. Так, вопреки наблюдениям в "равновесных" системах



Рис. 4.7. Структуры медно-никелевых образцов после отжига [15]: а) Cu (литой) – Ni (литой); б) Cu (литой) – Ni (гальванический); в) Cu (гальванический) – Ni (литой).  $T = 1000^\circ\text{C}$ ,  $t = 20$  ч,  $\times 130$ .

Co – Fe и Co – Ni, где поры возникают в Fe и Ni, диффузионная пористость возникает в кобальте, на который осаждены из молекулярного пучка никель или железо [16].

Эффект обращения преимущественного потока вакансий – одно из проявлений специфических особенностей процесса диффузионной гомогенизации в объектах с развитой сеткой границ между элементами структуры и свободных поверхностей, граничащих с газовой фазой. В частности, такими объектами являются пористые металлокерамические изделия, при обжиге которых зависимость потока вакансий от структурного состояния контактирующих крупинок может существенно повлиять на кинетику уплотнения.

### § 4.3. Диффузионная гомогенизация в сферических крупинках

Постановка такой задачи представляется естественной, так как в смеси порошков различных веществ каждая из порошинок оказывается в положении диффузионно поглощающей растворимое в ней вещество порошинки иного вещества. Закономерности этого процесса, заведомо отличающиеся от закономерностей диффузионной гомогенизации в полупространстве, удобно рассмотреть на примере гомогенизации крупинки сферической формы. Это тем более важно, так как возникающее в этом процессе распределение напряжений может определить закономерности порообразования.

Рассмотрим задачу о диффузионной гомогенизации в сферических образцах применительно к двум различным граничным условиям, определяющим на поверхности наличие источника конечной или бесконечной мощности соответственно. Приводимые ниже формулы получены в предположении, что коэффициент химической диффузии является константой системы в двухкомпонентной порошковой смеси.

Вначале рассмотрим случай источника бесконечной мощности, который следующим образом может осуществляться в смеси порошков взаимно растворимых веществ  $A$  и  $B$ . Вещество сорта  $A$ , диффундируя по поверхности крупинок вещества сорта  $B$ , будет их обволакивать, покрывая слоем, из которого происходит диффузионный поток  $A$  в  $B$ . Так как мощность потока  $A$  в  $B$  со временем будет убывать по закону  $\sim t^{-1/2}$ , наступит время,

начиная с которого слой  $A$  на поверхности крупинки  $B$  станет достаточно толстым, чтобы быть фазой и, следовательно, источником бесконечной мощности.

Второй закон Фика применительно к сфере записывается в виде

$$\partial c / \partial t = \tilde{D} (\partial^2 c / \partial r^2 + 2r^{-1} \partial c / \partial r), \quad t > 0, \quad 0 < r < R. \quad (4.18)$$

В случае поверхностного источника бесконечной мощности уравнение (4.18) должно быть решено с учетом условий

$$c(r, 0) = 0, \quad c(R, t) = c_0, \quad \partial c(0, t) / \partial r = 0. \quad (4.19)$$

Последнее условие является условием регулярности.

Решение уравнения (4.18) имеет вид

$$\frac{c(r, t)}{c_0} = \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \frac{R}{r} \sin \frac{\pi n r}{R} \exp \left( - \frac{\pi^2 n^2 \tilde{D} t}{R^2} \right). \quad (4.20)$$

Это решение удобно представить графически (рис. 4.8) в координатах  $c/c_0$  и  $1 - r/R$  при различных значениях безразмерного времени  $\tau = \tilde{D} t / R^2$  [18, 19]. Для сравнения на рис. 4.8 при тех же значениях безразмерного времени  $\tau$  и в тех же координатах нанесены расчетные концентрационные кривые для случая, когда диффузия осуществляется в плоскопараллельную пластинку шириной  $2R$ . Из рис. 4.8 следует, что с ростом  $\tau$  увеличивается разница между кривыми распределения для плоского и сферического случаев; при этом оказывается, что продвижение изоконцентрационного фронта в сфере происходит быстрее, чем в плоском образце. Подчеркнем, что этот эффект чисто геометрический.

Рассмотрим случай, когда на поверхности сферы имеется источник конечной мощности, сосредоточенный в слое толщиной  $h \ll R$ , начальная концентрация диффундирующего вещества в котором  $c_0$ . Со временем диффузионного отжига концентрация  $c$  в этом слое будет убывать. После завершения гомогенизации в сфере образуется однородный раствор с концентрацией  $\bar{c}$ . В такой постановке задачи, близкой ко многим реальным ситуациям, осуществляющимся, в частности, при спекании смесей разнородных порошков, уравнение (4.18) должно решаться при следующих начальных и граничных условиях:

при  $t = 0$   $c = 0$  ( $r \leq R - h$ ) и  $c = c_0$  ( $R > r > R - h$ ),

при  $t > 0$   $\partial c / \partial r = 0$  ( $r = 0$  и  $r = R$ ).

Из результатов соответствующего машинного расчета [20, 21] следует, что гомогенизация в пределах сферы практически завершается за время  $t \approx 3 \cdot 10^{-1} R^2 / \tilde{D}$ .

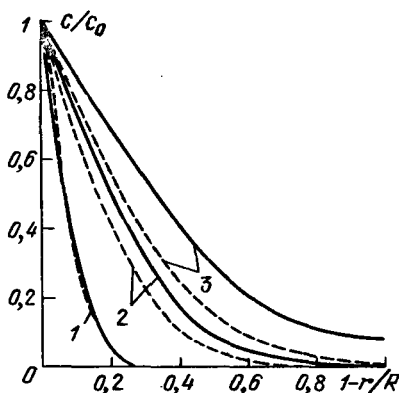


Рис. 4.8. Концентрационные профили в плоском (штриховые линии) и в сферическом (сплошные линии) образцах: 1 —  $\tau = 0,005$ ; 2 —  $\tau = 0,03$ ; 3 —  $\tau = 0,08$ .

#### § 4.4. Распределение напряжений и вакансий в диффузионной зоне сферического образца

Обратимся к вопросу о распределении напряжений и вакансий в сферическом образце, формирующемся в процессе диффузионной гомогенизации. Следует различать два случая.

Первый осуществляется, когда диффундирующее вещество проникает в образец из газовой фазы, или, наоборот, из образца, изготовленного из твердого раствора, летучая компонента испаряется в газовую фазу. Тот же случай осуществляется и тогда, когда источником диффундирующих атомов является тонкослойное покрытие, которое практически не может фактом своего существования оказывать влияние на распределение напряжений в образце. В этом случае наличие источника диффундирующих атомов не влияет на величину и распределение напряжений в образце. Эти напряжения будут определяться лишь фактом формирования диффузионной зоны, которая здесь является однослойной.

Второй случай осуществляется, когда источником диффундирующих атомов является слей — оболочка ( $h \leq R$ ), в которой расположено ядро образца, при условии, что вдоль поверхности раздела оболочки и ядра произошла сварка. В этом случае наличие оболочки может повлиять на напряжения в ядре. Формирующаяся диффузионная зона — двухслойная.

Обсудим вначале изменение со временем напряжений в диффузионной зоне, формирующейся вследствие поступления атомов из газовой фазы при условии, что характерная ширина диффузионной зоны  $\lambda_{\text{диф}} \ll R$ . Далее, мы будем предполагать, что локальные напряжения в диффузионной зоне  $\sigma$  не превосходят предела упругости  $\sigma_{\text{упр}}$ . Физически это предположение означает, что в тех участках диффузионной зоны, где  $\sigma$  достигает предела упругости, напряжения должны релаксировать механизмом пластического течения. Распределение напряжений в интересующем нас случае может быть записано по аналогии с распределением напряжений в неоднородно нагретой сфере.

Как об этом свидетельствует расчет [22, 23], напряжение на данном расстоянии от центра сферы  $r$  пропорционально разности между напряжениями, усредненными по объему всей сферы, и напряжениями, усредненными по объему сферы радиуса  $r$ . Обсуждаемые напряжения в диффузионной зоне вызовут вне зоны в центральной части сферы однородные напряжения, которые оказываются растягивающими или сжимающими в зависимости от характера напряжений в диффузионной зоне.

Анализ [24] формулы, определяющей  $\sigma_r$ , показывает, что в пределах диффузионной зоны нормальные напряжения возрастают от нулевого значения на поверхности образца до значения  $\sigma_r^{\text{max}}$  на границе диффузионная зона — ядро. Эта величина не превосходит следующую предельную оценку

$$\sigma_r^{\text{max}} \leq 2\lambda_{\text{диф}} \sigma_{\text{упр}} (1 - \nu) R^{-1}. \quad (4.21)$$

При  $\lambda_{\text{диф}} \ll R$  величина  $\sigma_r^{\text{max}} \ll \sigma_{\text{упр}}$  и, следовательно, нормальные напряжения в ядре не могут обусловить пластическое течение вещества.

Обратимся к обсуждению тангенциальных напряжений. Для простоты будем полагать, что в пределах диффузионной зоны тангенциальные напряжения, имеющие определенный знак, являются однородными, не завися-

шими от координаты. Это предположение оправдывается тем, что напряжения в диффузионной зоне близки к пределу упругости.

Распределение тангенциальных напряжений во всем образце должно быть найдено с учетом сделанных замечаний о напряжениях в собственно диффузионной зоне и с учетом необходимости компенсации этих напряжений в пределах всего образца. Последнее замечание означает, что за пределами диффузионной зоны тангенциальные напряжения будут иметь знак, противоположный тому, какой они имеют в пределах собственно диффузионной зоны. В ядре образца знаки тангенциальных и нормальных напряжений совпадают.

Из условия компенсации напряжений в диффузионной зоне и ядре образца легко получить оценку тангенциальных напряжений в ядре в предположении, что они не зависят от координаты:

$$\sigma_r \approx 3 \lambda_{\text{диф}} a_{\text{упр}} / R. \quad (4.22)$$

Эта величина близка к величине нормальных напряжений в ядре (см. формулу (4.21)). Далее, при оценке пересыщения ядра образца вакансиями будем предполагать наличие сферически симметричных напряжений, величина которых определяется оценкой (4.22). Изложенное о нормальных и тангенциальных напряжениях в образце сферической формы схематически изображено на рис. 4.9.

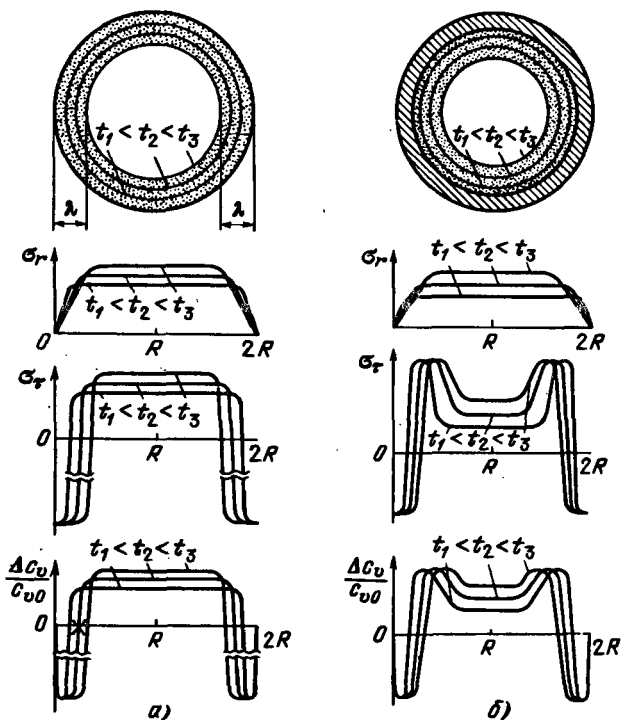


Рис. 4.9. Схемы распределения нормальных и тангенциальных напряжений и концентраций вакансий в сферическом образце при наличии однослойной (а) и двухслойной (б) диффузионных зон, меняющиеся со временем  $t$ .

Рассмотрим распределение избыточных вакансий в диффузионной зоне и ядре. Имея в виду, что в упругой области величина пересыщения вакансиями  $|\Delta c_v/c_{v0}| = \omega |\sigma|/kT$ , характер пространственного распределения и эволюцию пересыщения схематически можно изобразить так, как это сделано на нижнем графике рис. 4.9, а. При определении хода этих кривых учтено, что поверхность образца является стоком бесконечной мощности и поэтому на собственно поверхности  $\Delta c_v/c_{v0} = 0$ . Приповерхностное падение пересыщения происходит в слое, толщина которого порядка длины свободного пробега вакансии до ее исчезновения в стоке.

Обсудим теперь характер распределения напряжений в образцах, где источник диффундирующих атомов имеет форму слоя, толщина которого достаточна для того, чтобы сформировалась двухслойная (обращенная и в ядро, и в покрытие) диффузионная зона. В центре образца расположено вещество ядра, практически не принявшее участие в диффузии.

Подробный расчет распределения напряжений в этом случае сложен, однако для качественного предсказания возможных диффузионных эффектов оказывается вполне достаточным знание хода зависимостей  $\sigma_r(r)$  и  $\sigma_\tau(r)$ . Соответствующие кривые представлены на рис. 4.9, б; при построении кривых учтено, что тангенциальные напряжения должны компенсироваться в пределах образца. Нижний график изображает ход зависимости  $\Delta c_v(r)/c_{v0}$ . Отличительная особенность характера распределения тангенциальных напряжений в данном случае состоит в наличии слоя диффузионной зоны, где производная  $d\sigma_\tau/dr$  меняет знак. Это обстоятельство обусловлено необходимостью компенсировать тангенциальные напряжения, возникшие в слое диффузионной зоны, который богат внешними компонентами, и в прилегающем к нему слое, который богат внутренними компонентами. На рис. 4.9, б указано также распределение вакансий, обусловленное распределением напряжений.

#### § 4.5. Порообразование в образцах замкнутой формы

Осуществляющиеся распределения напряжений и вакансий в образцах замкнутой формы могут обусловить некоторые особенности процесса порообразования. Иными могут оказаться и локализация пор, и степень активности процесса порообразования по сравнению с активностью в плоскопараллельных образцах, где внешние границы не закреплены.

Если в ядре действуют растягивающие напряжения и концентрация вакансий повышена, то вне диффузионной зоны могут возникнуть поры — источники атомов. Эти атомы будут поглощаться хаотически распределенными в пространстве межузельными дислокационными петлями, которые, расширяясь, обусловят возможность диффузионного разбухания ядра под влиянием растягивающих напряжений. Появление и рост пор в обсуждаемом случае внешне подобны эффекту Френкеля, однако осуществляющемуся вне диффузионной зоны. Это явление тем более интересно, что по указанной причине поры могут формироваться в том компоненте диффузионной пары, в котором в случае образца "бутербродного" типа поры не возникают.

В процессе диффузионного отжига возникшие поры могут оказаться в условиях, когда оправданным окажется их залечивание. Это явление мо-

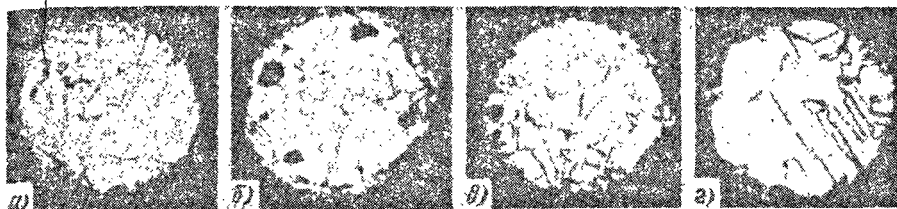


Рис. 4.10. Последовательность микроструктур никелевых проволок, отжигавшихся в парах меди: а)  $t = 8$  ч; б)  $t = 15$  ч; в)  $t = 23$  ч; г)  $t = 39$  ч.  $T = 1050^\circ\text{C}$ ,  $\times 80$ .

жет иметь место в связи с тем, что со временем, по мере перемещения границы диффузионной зоны, в участке образца, где зародилась пора, пересыщение вакансиями сменится их недосыщением. Это соображение иллюстрируется на нижнем графике рис. 4.9, а. Крестиком на оси размеров обозначено место возникновения, а затем залечивания поры. При времени  $t_1$  это место находится в зоне, где имеется пересыщение, а при  $t_2 > t_1$  в этой зоне наступает недосыщение вакансиями. При сжимающих напряжениях в ядре установится соответствующее напряжениям недосыщение вакансиями, которое со временем будет изменяться в меру изменения величины сжимающих напряжений.

Экспериментально порообразование в образцах замкнутой формы изучалось в нескольких работах. В [24] исследовались образцы в форме тонких ( $R \approx 10^{-2}$  см) поликристаллических проволок никеля, отжигавшихся в парах меди. Основное наблюдение, которое было сделано в этих опытах, иллюстрируется последовательностью микроструктур поверхности сечения проволоки в направлении, перпендикулярном ее оси (рис. 4.10), и состоит в том, что в никелевой сердцевине вблизи диффузионной зоны и вдали от нее на некотором этапе изотермического отжига зарождаются и растут поры. Со временем их рост прекращается и сменяется залечиванием вплоть до полного исчезновения.

Ранее появление полостей в никеле, окруженном медью, наблюдалось в [13], где изучалась гомогенизация в совокупности семи соприкасающихся проволок — центральной никелевой и шести периферийных медных (рис. 4.11). Появление пор в никеле в образцах Cu—Ni является естественным следствием наличия растягивающих напряжений, обусловленных гео-

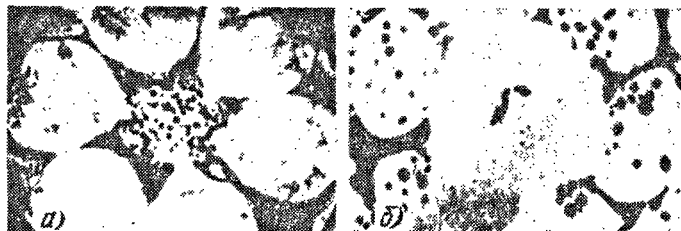


Рис. 4.11. Взаимное припекание совокупности медных и никелевых проволок [13]. Из меди изготовлены проволоки: а) центральная; б) периферийная.  $T = 1040^\circ\text{C}$ ,  $t = 24$  ч.



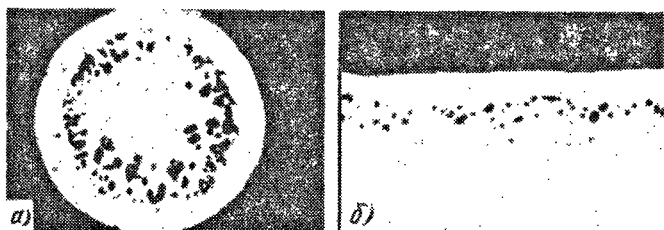


Рис. 4.12. Микроструктуры медно-никелевых образцов: а) сферический с медной сердцевиной; б) слоистый после отжига.  $T = 950^\circ \text{C}$ ,  $t = 25 \text{ ч}$ ,  $\times 70$ .

метрии образца. Напомним, что в плоскопараллельных образцах Cu-Ni в процессе диффузии поры формируются в меди.

Опыты по диффузии никеля в медь производились [24] с медными шариками ( $R \approx 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}$ ), покрытыми слоем никеля из гальванической ванны. Для того, чтобы иметь возможность убедиться в реальности эффектов, обусловленных замкнутостью образца, одновременно со сферическим отжигался и плоскопараллельный образец. В этих опытах было установлено, что порообразование в меди в образцах сферической формы идет существенно более активно, чем в плоскопараллельном образце (рис. 4.12). Выяснилось, что в сферическом образце одиночные поры растут более быстро, чем в плоском, и общий объем пор  $V_{\text{п}}$  оказывается большим. За полное время диффузионного отжига ( $T = 950^\circ \text{C}$ ,  $t = 25 \text{ ч}$ ) на единичную длину диффузионного фронта в плоскопараллельном образце объем пор  $V_{\text{п}} = 1,34 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{см}$ , а в сферическом  $V_{\text{п}} = 5,7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{см}$ . Этот результат является следствием наличия растягивающих напряжений, которые в сферическом образце превосходят аналогичные в плоскопараллельном.

Заметим, что в таком сферическом образце поры являются преимущественным стоком вакансий (по сравнению с дислокациями), так как уход вакансий в пору в большей мере способствует релаксации сферически симметричных растягивающих напряжений. В этом смысле описываемые опыты можно рассматривать как происходящие под отрицательным гидростатическим давлением. Они приводят к результату, противоположному ранее наблюдавшемуся в опытах, проводившихся с использованием истинного гидростатического давления, которое, как известно, затрудняет порообразование (§ 4.2).

Вопользовавшись отличием временных зависимостей размера пор в сферическом и плоскопараллельном образцах, можно получить оценки  $\Delta c_v/c_{v0}$  в двух обсуждаемых случаях. В [24] показано, что в плоских образцах эта величина приблизительно равна  $7 \cdot 10^{-3}$ , а в сферических —  $10^{-2}$ . Соответствующие растягивающие напряжения можно оценить с помощью соотношения  $\sigma_r \approx kT \Delta c_v / \omega c_{v0}$ . Они оказываются следующими: в плоских образцах  $4 \cdot 10^7 \text{ дин}/\text{см}^2$ , в сферических  $6,5 \cdot 10^7 \text{ дин}/\text{см}^2$ .

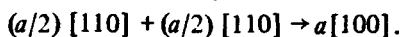
Порообразование в образцах замкнутой формы может явиться следствием релаксации напряжений, возникающих при формировании интерметаллида, удельный объем которого отличается от удельного объема компонентов диффузионной пары. Так как в этом случае скачок объема может оказаться значительным (около  $10^{-1}$ ), релаксация соответствующих

напряжений может явиться причиной появления макроскопических разрывов, трещин и локальных отслаиваний интерметаллида от сердцевины.

Дислокационный механизм зарождения полостей в образцах замкнутой формы исследовался в опытах [25], где изучалась диффузия КВг из газовой фазы в монокристалл КСl в форме цилиндра, ось которого совпадала с направлением [100]. В этих опытах наблюдалось формирование четырех прямолинейных цепочек пор, параллельных оси цилиндра. Заметим, что поры возникают в КСl, а не в КВг, как это имеет место в плоскопараллельных образцах. Касательные напряжения, которые могут определить перемещение дислокаций, приводящих к образованию трещин, со временем преобразующихся в поры, определяются соотношением

$$\sigma_{xy} = 2^{-1}(\sigma_r - \sigma_\tau) \cdot \sin 2\varphi \sim \sin 2\varphi.$$

Угол  $\varphi$  отсчитывается от оси  $x$ . На рис. 4.13 изображены контуры равных напряжений  $\sigma_{xy}$  для цилиндра щелочно-галогидного монокристалла применительно к системе координат, оси которой ориентированы в направлениях [110]. Дислокации, которые движутся к поверхности образца вдоль пересекающихся направлений, участвуют в реакции типа



Накопление образующихся при этом сидячих дислокаций типа  $a[100]$  и приводит, в соответствии с механизмом Коттрелла [26], к образованию трещин, которые со временем диффузионно преобразуются в ограниченные полости.

Описанный в дислокационных терминах процесс образования четырех линейных групп пор имеет простой физический смысл. Если представить себе диффузионную зону в форме обода, натянутого на цилиндр, то действующие в нем сжимающие напряжения должны привести к образованию складок вследствие локального отслаивания обода от матрицы. В соответствии с симметрией кристалла КСl на поверхности цилиндра должны возникнуть четыре такие складки, под которыми — пустота. Именно это и наблюдается в опыте.

Данные о суммарном объеме пор в КСl свидетельствуют о том, что зарождение и развитие трещин не приводит к полной релаксации напряжений, значительная часть которых сохраняется в образце в виде несрелаксированных упругих напряжений в объеме образца.

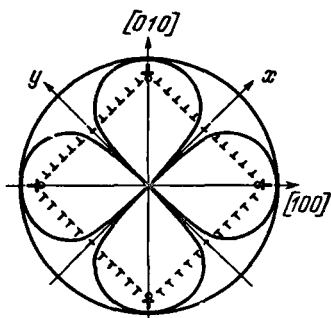


Рис. 4.13. Схема возникновения полостей и контуры равных напряжений в цилиндрическом монокристаллическом образце щелочно-галогидного кристалла в процессе диффузионной гомогенизации. Значком  $\perp$  изображены сидячие дислокации.

Описанный процесс порообразования вследствие релаксации напряжений в образцах замкнутой формы должен обнаруживаться во многих явлениях, в частности в явлениях разбухания ("роста") прессовок в процессе спекания смесей порошков различных веществ.

#### § 4.6. Припекание взаимно растворимых твердых тел

Обсуждавшиеся ранее применительно к контакту одноименных твердых тел дислокационные эффекты, которые обнаруживаются на самой ранней стадии формирования контакта, вообще говоря, должны иметь место и в контакте взаимно растворимых тел, когда он уже сформировался, а взаимная диффузия еще не произошла. Такая ситуация как правило имеет место, так как формирование контакта происходит при температуре более низкой, чем та, при которой обнаруживается диффузионная гомогенизация. Имея в виду это соображение, далее будем рассматривать те процессы, которые происходят после исчерпывания ресурса дислокационной пластичности в контакте, и иные, обеспечивающие его формирование.

В процессе припекания одноименных твердых тел навстречу потоку вакансий от изогнутой поверхности направлен поток атомов одного сорта. При этом диффузионное перемещение атомов осуществляется лишь под влиянием градиента химического потенциала, обусловленного градиентом концентрации вакансий. При припекании взаимно растворимых тел диффузионное перемещение атомов осуществляется в сложном поле распределения химического потенциала, где взаимно налагаются градиенты, обусловленные неравновесным распределением вакансий и атомов разного сорта. Кинетика перемещения атомов в приконтактной области осложняется еще и тем, что кроме процессов, происходящих в диффузионной зоне разноименных твердых тел, контактирующих вдоль плоской поверхности (гомогенизация вследствие объемной диффузии, порообразование), в случае наличия поверхности диффузионная пара — газовая среда могут играть значительную роль диффузия по свободной поверхности компонентов, перенос вещества через газовую фазу и др.

Из общих соображений следует, что процессы взаимной диффузии и самодиффузии, одновременно осуществляющиеся с помощью вакансионного механизма, не могут быть независимыми [13] и их взаимосвязь, видимо, должна проявить себя в опытах по припеканию разнородных тел. Эту взаимосвязь можно проследить, если качественно сравнить эффекты, наблю-

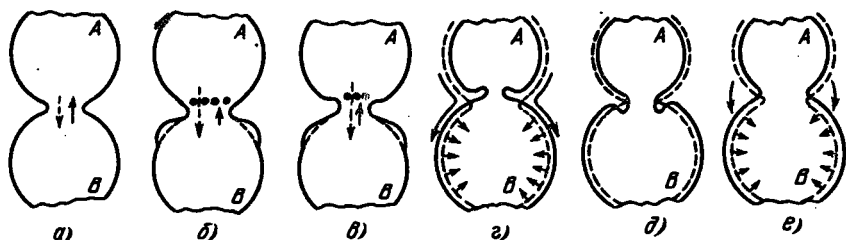


Рис. 4.14. Схематическое изображение процессов при спекании крупинок из взаимно растворимых веществ при различных механизмах переноса вещества.

дающиеся в приконтактной зоне при припекании разноименных и одноименных частиц (шариков). На рис. 4.14 изображены возможные схемы изменения профиля контактного перешейка между двумя сферическими крупинками из взаимно растворимых веществ: пунктиром для сравнения нанесены контуры припекающихся одноименных крупинок.

В предельном случае, когда парциальные коэффициенты взаимной диффузии близки ( $D_A \approx D_B$ ), контуры припекающихся крупинок могут практически не искажаться, контактная область остается беспористой и лишь площадь контакта может возрастать медленнее, чем в случае одноименных крупинок (рис. 4.14, а). Замедление процесса припекания является следствием конкуренции процессов самодиффузии (перенос вещества в область приконтактного перешейка) и взаимной диффузии (гомогенизация в приконтактной области), которые осуществляются с помощью одного механизма. Равновесные вакансии, концентрация которых однозначно определяется температурой, в рассматриваемом случае, в отличие от случая одноименных крупинок, "обслуживают" два потока. Случай, когда  $D_A = D_B$ , реализуется в системе Cu-Ag [29], где длительное изотермическое припекание не сопровождается развитием пористости.

Заметим, что при близких парциальных коэффициентах диффузии кинетика припекания может отличаться от описанной, если поверхностные энергии веществ припекающихся крупинок окажутся существенно различными. В случае, если  $\alpha_A < \alpha_B + \alpha_{AB}$ , вследствие поверхностной диффузии крупинка  $B$  может покрыться слоем вещества  $A$ , и в результате площадь фронта диффузии  $B$  в  $A$  будет пропорциональна  $x^2$ , а  $A$  в  $B$  — пропорциональна  $R^2$ .

Взаимная конкуренция потоков самодиффузии и гетеродиффузии в процессе припекания разноименных тел экспериментально прослежена в следующем эксперименте [29]. На поверхность медной проволоки диаметром  $1,25 \cdot 10^{-2}$  см электролитически наносился слой молибдена 0,4 мкм, на который затем наносился медный слой до достижения проволокой диаметра  $1,6 \cdot 10^{-2}$  см. Тонкий слой молибдена существенно препятствует потоку объемной диффузии. При припекании такой проволоки к равной по диаметру проволоке из никеля, при прочих равных условиях, диаметр контактного перешейка оказывался существенно (в четыре раза) большим, чем в случае, когда к никелевой припекалась медная проволока без молибденовой прослойки.

В общем случае, когда  $D_A > D_B$ , в приконтактной области будут наблюдаться явления, принципиально несвойственные паре одноименных крупинок. Одно из этих явлений — возникновение диффузионной пористости. В работе [14], где металлографически изучались образцы, составленные из проволочек, расположенных между двумя металлическими пластинками из другого металла, пористость диффузионного происхождения наблюдалась в приконтактной области в большом количестве систем; при этом поры располагались либо в теле проволоки, либо в пластинке в соответствии с термодинамическим критерием, изложенным в предыдущем параграфе. Как это изображено на рис. 4.14, б и в, порообразованию в теле крупинки  $A$  может сопутствовать появление наростов на крупинке  $B$  и впадин на крупинке  $A$ , расположенных вблизи приконтактной области симметрично относительно линии, соединяющей центры крупинок. Оба эти явления,



Рис. 4.15. Образование системы канавок в процессе припекания железных и никелевых проволок [29].  $T = 1100^\circ \text{C}$ ,  $t = 10 \text{ ч}$ .  $\times 300$ .

естественно, объясняются неравенством встречных потоков атомов сорта  $A$  и сорта  $B$ , т.е. наличием преимущественного потока вакансий.

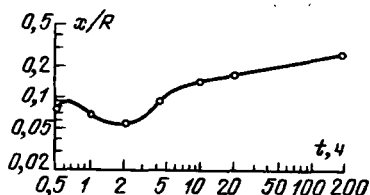
Преимущественный поток вакансий из крупинки вещества  $B$  в крупинку вещества  $A$  имеет своим следствием не только образование пористости. В связи с малостью линейных размеров крупинки  $A$  значительная часть избыточных вакансий может конденсироваться не только на неоднородностях внутри крупинки, но и на ее внешней поверхности, и в результате линейный размер крупинки в приконтактной области уменьшается (рис. 4.14, в).

На далекой стадии припекания неравенство встречных потоков атомов может привести к существенному изменению формы и размеров крупинок  $A$  и  $B$ . Рис. 4.6 отчетливо иллюстрирует изменение формы крупинок [14]. Платиновая проволока, расположенная между двумя медными пластинками и имевшая вначале круговое сечение, приобрела в сечении форму эллипса; при этом экваториальный размер остался неизменным, а приконтактные участки утолщились в результате преимущественной диффузии меди в платину. Выход вакансий на поверхность крупинки  $A$  может приводить к образованию не только двух симметрично расположенных впадин, но и системы канавок (рис. 4.15), которые со временем сглаживаются с помощью механизма поверхностной диффузии<sup>1)</sup>, вследствие чего и может наступить изменение формы крупинки.

Описываемые явления приводят к тому, что, в отличие от наблюдающейся монотонной зависимости ширины контактного перешейка от времени в случае припекания двух одноименных крупинок, при припекании разноименных крупинок ширина контактного перешейка со временем изменяется не монотонно. Соответствующая зависимость  $x/R(t)$ , полученная в опытах по припеканию проволок  $\text{Au-Ni}$ , изображена на рис. 4.16. На начальной стадии процесса отношение  $x/R$  убывает. Со временем изотермического опыта это отношение начинает возрастать и на далеких стадиях зависимость  $x(t)$  становится близкой к закону  $x^5 \sim t$ . Такой ход зависимости естественно объясняется тем, что на начальной стадии, когда имеются значительные градиенты концентрации атомов, происходят описанные выше процессы, сопутствующие диффузионной гомогенизации, в частности образование впадин в приконтактной области. На далеких стадиях, когда вследствие

<sup>1)</sup> Канавки на поверхности могут образовываться на различного рода неоднородностях, в частности, в месте пересечения поверхности с межзеренными границами или границами между мозаичными блоками. Сглаживание такой канавки может начаться после того, как соответствующая граница вследствие процесса рекристаллизации сместится. Подробно об этом см. [30].

Рис. 4.16. Временная зависимость отношения полудлины контактной хорды к радиусу припекающихся проволок Au и Ni [29].  $T=900^\circ\text{C}$ .



взаимной диффузии в приконтактной области образовался практически однородный твердый раствор, основными становятся самодиффузионные процессы, которые, как и в случае одноименных крупинок, обусловлены наличием вогнутой приконтактной поверхности.

Взаимное припекание разнородных крупинок при неизменном их суммарном объеме сопровождается уменьшением объема крупинки сорта  $A$  и увеличением объема крупинки сорта  $B$ . В опытах, выполненных с контактирующими проволоками из золота и никеля [29], было показано, что со временем диаметр никелевой проволоки возрастает, а золотой — убывает, подчиняясь закону  $\Delta d/d \sim t^{1/2}$ .

Изменение площади контактирующих проволок впервые подробно изучалось в [13], где в качестве объекта использовалась совокупность семи проволок равного диаметра, из которых либо одна центральная была медной, а шесть периферийных — никелевыми, либо наоборот — периферийные — медные, а центральная — никелевая (рис. 4.11). На приводимых фотографиях отчетливо видны изъязвление порами и уменьшение диаметра медных проволок вне зависимости от взаимного расположения проволок и рост диаметра никелевых проволок.

В описываемых опытах было установлено, что изменение геометрии контактирующих проволок на начальной стадии отжига ( $T = 1040^\circ\text{C}$ ) сопровождается увеличением расстояния между центрами периферийных проволок ( $\Delta l_{ц} = 2,6 \cdot 10^{-2}$  см при  $t = 0$  и  $\Delta l_{ц} = 3 \cdot 10^{-2}$  см при  $t = 34$  ч), при этом ранее контактировавшие периферийные медные проволоки часто оказываются разобращенными. Таким образом, пикнометрическая плотность всего образца уменьшается, т.е. имеет место его "рост" (разбухание).

Существенную роль в процессе припекания крупинок из разнородных взаимно растворимых веществ может играть поверхностная диффузия (рис. 4.14,  $z$ ). В случае взаимно растворимых веществ поверхностная диффузия будет сопровождаться уходом вещества, диффундирующего по поверхности в объем. Диффузия веществ по поверхности может в значительной мере способствовать развитию канавок в приконтактном перешейке, утоняя его.

Роль поверхностной диффузии отчетливо была прослежена в опытах с образцами, составленными из никелевых и железных проволок. На микрофотографиях совокупности взаимно припекающихся проволок (рис. 4.17) отчетливо видно, что никелевые проволоки покрыты слоем, обогащенным железом. Этот слой образовался вследствие диффузии железа по поверхности никелевых проволок и последующей диффузии в их объем.

На ранней стадии описываемый процесс не способствует ни росту приконтактного перешейка, ни уменьшению расстояния между контактирующими разнородными крупинками. Он, однако, сопровождается увеличени-

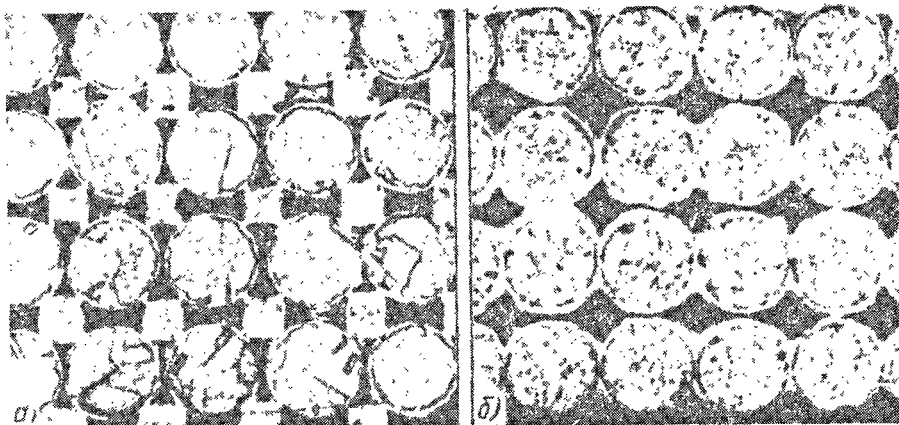


Рис. 4.17. Последовательные стадии (а, б) взаимного припекания совокупности никелевых и железных проволок [29].  $\times 70$ .

ем размеров крупинки, по поверхности которой осуществляется диффузия, и уменьшением размеров крупинки, вещество которой диффундирует; на далекой стадии это уменьшение размера может приводить к исчезновению крупинки (рис. 4.17).

Явления, обусловленные поверхностной диффузией, могут маскировать те, которые обусловлены объемной диффузией через контактный перешеек. При взаимной диффузии в системе Fe-Ni пористость диффузионного происхождения формируется в объеме железа; при этом, однако, приконтактные канавки формируются не со стороны железных, а со стороны никелевых проволок. Такое "обращение" эффекта (схематически показано на рис. 4.14, д) произошло потому, что вблизи приконтактной области на поверхности никеля появился слой, обогащенный железом, пришедшим в эту область с помощью механизма поверхностной диффузии. Так как железо из приповерхностного слоя диффундирует в никель быстрее, чем никель в этот слой, приконтактная область на никелевой стороне обогащается вакансиями, которые, коагулируя, образуют канавки. На более поздних стадиях, когда слой, обогащенный железом, распространится на всю поверхность никелевой проволоки, диффузионная пористость будет развиваться во всем этом слое.

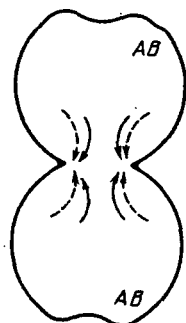
#### § 4.7. Взаимное припекание твердых растворов

Обсудим спекание крупинок из однородных твердых растворов. Формально этот процесс, как и в случае крупинок, состоящих из атомов одного сорта, может быть описан как направленный поток вакансий от вогнутой поверхности контактного перешейка. Однако в случае, когда вещество крупинок состоит из атомов двух или более сортов, наличие направленного потока вакансий приводит к росту контактного перешейка и к сопутствующему явлению, которое далее будем называть диффузионной сегрегацией. Рассмотрим это явление на наиболее простом примере взаимного припе-

Рис. 4.18. Схема появления эффекта диффузионной сегрегации.

кания крупинок из сплава, являющегося двухкомпонентным неупорядоченным твердым раствором замещения.

В случае двухкомпонентного неупорядоченного твердого раствора между парциальными коэффициентами самодиффузии атомов сорта  $A$  ( $D_A^S$ ) и сорта  $B$  ( $D_B^S$ ), концентрацией  $c$  атомов сорта  $A$ , концентрацией вакансий  $c_v$  и коэффициентом самодиффузии вакансий  $D_v$  имеет место соотношение



$$D_v c_v = c D_A^S + (1 - c) D_B^S. \quad (4.23)$$

Это соотношение является записью следующего очевидного утверждения: вероятность элементарного акта самодиффузионного перемещения одного из атомов твердого раствора (независимо от сорта атома) равна вероятности элементарного акта самодиффузионного перемещения вакансии. В (4.23) учтено, что  $c_v \ll c$ .

В направлении, противоположном потоку вакансий  $J_v$ , будут направлены потоки  $J_A$  атомов сорта  $A$  и  $J_B$  сорта  $B$  так, что

$$J_A + J_B - J_v = 0. \quad (4.24)$$

В общем случае парциальные коэффициенты самодиффузии компонентов раствора не равны и потоки атомов сорта  $A$  и  $B$  будут также различными. Предположив, для определенности, что  $D_A^S > D_B^S$ , мы приходим к заключению, что область, примыкающая к поверхности контактного перешейка, к которому направлен поток атомов, будет обогащаться атомами сорта  $A$  (рис. 4.18). В этом и заключается явление диффузионной сегрегации<sup>1)</sup> в случае, когда припекаются две крупинки из однородных сплавов.

В более общей постановке эффект диффузионной сегрегации может рассматриваться как следствие релаксации напряжений, при которой происходит восходящая диффузия по Горскому [31]. В этом процессе локально напряженная область обогащается примесью, способствующей понижению уровня напряжений. В реальной порошковой прессовке имеются источники локальных напряжений, обусловленные не только искривленностью поверхности контактных перешейков, но и напряжениями в собственно контактах, где также должно происходить обогащение сегрегирующей примесью [32, 33]. Причиной сегрегационного обогащения могут быть и неоднородные напряжения, возникшие при прессовании, и др.

Обсуждаемый эффект является диффузионным и имеет место лишь тогда, когда есть причина, поддерживающая градиент концентрации вакансий, а подвижность компонентов раствора характеризуется различными коэффициентами самодиффузии. В одноосно-нагруженном поликристаллическом образце вследствие эффекта диффузионной сегрегации границы, раз-

<sup>1)</sup> Эффект диффузионной сегрегации применительно к явлению диффузионной ползучести поликристаллических твердых растворов был предсказан в [34].



личным образом ориентированные по отношению к направлению нагружения, будут обогащаться атомами разных сортов. После снятия нагрузки возникшая неоднородность в распределении компонентов раствора будет сглаживаться диффузионным путем.

В интересующем нас случае двух припекающихся крупинок преимущественный поток атомов сорта  $A$  к поверхности перешейка, приводящий к увеличению  $\nabla c$ , будет сопровождаться увеличением радиуса кривизны этой поверхности и соответственно уменьшением величины  $\nabla c_v$ , обуславливающей этот поток. При некотором критическом значении радиуса кривизны  $r^*$  преимущественный поток атомов  $A$  прекратится и дальнейший рост радиуса кривизны поверхности перешейка будет сопровождаться диффузионным рассасыванием сегрегационной области, обогащенной компонентом  $A$ .

В отличие от поверхности контактного перешейка, эффект сегрегации на поверхности замкнутой залечивающейся поры должен возрасти, так как со временем ее радиус убывает, а не растет, как в случае поверхности перешейка.

Величину критического радиуса  $r^*$  можно легко оценить, предположив, что раствор идеален, т.е. что энергия смешения

$$U_0 = U_{AB} - (U_{AA} + U_{BB})/2 = 0,$$

где  $U_{AB}$ ,  $U_{AA}$ ,  $U_{BB}$  — потенциальные энергии взаимодействия разноименных атомов и одноименных атомов сорта  $A$  и сорта  $B$ , находящихся в непосредственном соседстве.

Преимущественный поток атомов сорта  $A$  прекратится, когда у поверхности контактного перешейка градиенты химического потенциала вакансий  $\nabla \mu_v$  и атомов сорта  $A$   $\nabla \mu_A$  будут равны, но противоположны по направлению:

$$\nabla \mu_v = -\nabla \mu_A. \quad (4.25)$$

При соблюдении этого условия потоки атомов сорта  $A$  и  $B$  будут равны. Так как  $\mu = kT \ln c + \text{const}$ , то

$$\nabla \mu_v = kT \nabla c_v / c_{v0}, \quad \nabla \mu_A = kT (\nabla c) / c. \quad (4.26)$$

Из (4.25) и (4.26) следует

$$|\nabla c_v| = (\nabla c) c_{v0} / c. \quad (4.27)$$

Так как  $\nabla c_v \approx 2c_{v0} \alpha \omega / kTr^2$ ,  $\nabla c \approx \Delta c / r$ , то согласно (4.27) получается

$$r^* \approx 2\alpha \omega c / kT \Delta c. \quad (4.28)$$

Решение этой задачи в предположении, что  $U_0 \neq 0$  [35], приводит к соотношению

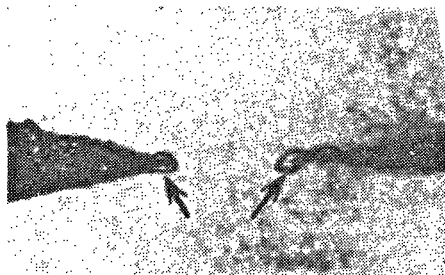
$$r^* = 2\alpha \omega c / \Delta c [kT + 2c(1 - c) U_0],$$

которое совпадает с (4.28) при  $U_0 = 0$ . Так как  $x^2 / 4R = r$ , то, учитывая (4.28), имеем

$$x^* = 2(Rr^*)^{1/2} = 2(2\alpha \omega c R / kT \Delta c)^{1/2}. \quad (4.29)$$

Оценим меру среднего сегрегационного обогащения  $(\overline{\Delta c})/c$  в случае, когда появление сегрегационной области обусловлено кривизной поверх-

Рис. 4.19. Диффузионная сегрегация в сплаве Cu + 8 ат.% In после припекания ( $T = 690^\circ\text{C}$ ,  $t = 16$  ч) и последующего старения ( $T = 485^\circ\text{C}$ ,  $t = 12$  ч) [35]. Стрелками указаны области сегрегации.  $\times 1500$ .



ности, сопрягающей контактирующие сферы [33]. В непосредственной близости к поверхности  $\sigma_{\max} \approx \alpha/r_0$  и, следовательно,

$$(\Delta c)/c|_{\max} \approx \alpha \delta \omega / r k T,$$

где  $\delta \omega$  — разница атомных объемов сегрегирующего атома в напряженной и ненапряженной областях. С удалением от цилиндрической поверхности перешейка напряжения убывают по закону

$$\sigma(r) = \sigma_{\max} (r_0/r)^2, \quad \Delta c(r)/c_0 = (\Delta c)/c|_{\max} (r_0/r)^2.$$

Полагая, что экспериментально обнаружить сегрегацию можно на расстоянии  $r^* = n r_0$ , значение  $\overline{\Delta c}/c_0$ , усредненное по объему перешейка, можно записать в форме

$$\overline{\Delta c}/c_0 = V^{-1} \int_{r_0}^{r^*} [\Delta c(r)/c_0] dV.$$

Учтя, что объем сегрегационной области единичной длины  $V(r) = \pi(r^2 - r_0^2)$ , после интегрирования получим

$$\overline{\Delta c}/c_0 = (\Delta c)/c|_{\max} \ln [n/(n^2 - 1)].$$

При  $n = 3$ ,  $r_0 \approx 10^{-7}$  см,  $\alpha \approx 10^3$  эрг/см<sup>2</sup>,  $\delta \omega \approx 10^{-24}$  см,  $kT = 10^{-13}$  эрг, оказывается, что  $\overline{\Delta c}/c_0 \approx 10^{-2}$ .

Существование эффекта диффузионной сегрегации и справедливость полученных оценок экспериментально убедительно доказаны в работе [35], где изучалось взаимное припекание тонких проволок из однородных твердых растворов Cu-In и Cu-Ag. В [35] диффузионная сегрегация наблюдалась благодаря одному из следующих приемов. Химический состав проволок и температуру их припекания выбирали так, чтобы при обогащении сегрегирующим компонентом области вблизи приконтактного перешейка сплав переходил в область расслоения, когда появляется жидкая фаза, существенно отличающаяся по химическому составу от основной массы проволоки. При быстром охлаждении образца фиксировался состав приконтактной области, находившейся в жидком состоянии. Этот прием был применен, в частности, при изучении припекания проволок из сплава Ag + 10% Cu.

Другой прием заключался в следующем. После высокотемпературного отжига, когда осуществлялось диффузионное обогащение приконтактной области одним из компонентов, образец подвергался отжигу при более низкой температуре, когда сплав, возникший вследствие эффекта сегрега-

ции, является пересыщенным сегрегирующим компонентом и претерпевает распад, благодаря чему область обогащения становится видимой (рис. 4.19).

Заметим, что в процессе припекания частиц из однородных сплавов приконтактная область может обогащаться одним из компонентов с помощью механизма поверхностной диффузии или механизма переноса вещества через газовую фазу вследствие различия парциальных давлений упругостей пара компонентов.

#### § 4.8. Припекание с участием жидкой фазы

Взаимное припекание твердых тел может происходить в условиях, когда в месте контакта между ними появляется жидкая фаза. Жидкая фаза может появиться при температуре, совпадающей с температурой плавления легкоплавкого компонента или же вследствие так называемого контактного плавления, которое происходит при температуре более низкой, чем температура плавления легкоплавкого компонента.

Нетривиальным и важным для проблемы спекания является случай, когда относительный объем легкоплавкого вещества мал по сравнению с объемом тугоплавкого. В этом случае в контактной области между одноименными тугоплавкими крупинками появляется прослойка расплава, в котором вещество тугоплавких крупинок может быть частично или полностью растворимо.

Кинетика припекания, вне зависимости от механизма появления жидкой фазы в приконтактной области соприкасающихся крупинок, в существенных чертах зависит от закономерностей распространения жидкости по поверхности крупинок. Принципиально, в отсутствие внешних сил, в частности силы тяжести, возможны два различных механизма распространения вещества расплава на твердой поверхности: поверхностная диффузия (миграция) и фазовое растекание. В случае, когда определяющим является механизм поверхностной диффузии, атомы из жидкой капли распространяются по твердой поверхности, подчиняясь закону  $L \approx (D_S t)^{1/2} \sim t^{1/2}$ . В реальных условиях спекания более существенным является механизм фазового растекания.

Под растеканием следует понимать вязкое течение постепенно утоншающего слоя жидкости, обусловленное лишь уменьшением поверхностной энергии системы и не связанное с действием сил тяжести. Растекание происходит при условии смачивания поверхности растекающейся жидкостью. В случае идеально гладкой поверхности твердого тела полное смачивание возможно, если

$$\alpha_{S0} > \alpha_{L0} + \alpha_{SL}, \quad (4.30)$$

где  $\alpha_{S0}$ ,  $\alpha_{SL}$ ,  $\alpha_{L0}$  — соответственно поверхностные энергии твердого тела на границе с вакуумом, твердого тела на границе с жидкостью и жидкости на границе с вакуумом<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Заметим, что условие смачивания (4.30), как правило, выполняется на границе одноименных жидкой и твердой фаз. Это следует и из расчетов [36], и из экспериментов. В частности, в [37] наблюдалось наполнение жидкого переохлажденного ментола на поверхность ментоловой иглы.

Каждая твердая поверхность отнюдь не идеально гладкая: она обладает определенным микрорельефом, который влияет и на условия, при которых растекание становится возможным, и на кинетику растекания.

Следует различать [38] краевой угол  $\theta_L$ , получающийся в измерениях, при которых остается незаметным микрорельеф поверхности, и краевой угол  $\theta_0$ , который обнаруживается в тонких измерениях на шероховатой смачиваемой поверхности. Отличие между величинами  $\theta_L$  и  $\theta_0$  определяется величиной шероховатости поверхности<sup>1)</sup>  $k$ , являющейся отношением площади истинной поверхности к той, которая была бы при идеальной гладкости.

В [38] была установлена связь между величинами  $\theta_L$ ,  $\theta_0$  и  $k$  в виде  $\cos \theta_L / \cos \theta_0 = k > 1$ . Из записанного неравенства следует, что, если шероховатость настолько велика, что  $k \cos \theta_0 \geq 1$ , то жидкость будет растекаться по шероховатой поверхности и в том случае, если бы на идеально гладкой поверхности растекание не имело места.

Влияние шероховатости на смачивание и растекание объясняет многие явления. В частности, известно [39], что масла, хорошо растекающиеся по поверхности стали, которая покрыта параллельными бороздами в результате механической обработки, не растекаются по полированной поверхности стали. В порошковых объектах, для которых заведомо выполняется условие  $k \gg 1$ , число пар веществ, где имеет место смачивание и растекание, должно быть большим.

Представляет интерес задача о кинетике растекания [40]. Временная зависимость радиуса растекающейся капли  $r$  может быть определена, если приравнять силу  $F_1$ , растягивающую каплю, силе вязкого сопротивления  $F_2$ . Очевидно,

$$F_1 = 2\pi r(\alpha_{S0} - \alpha_{SL} - \alpha_{L0}) = 2\pi r \Delta\alpha.$$

Величину  $F_2$  можно приближенно оценить, считая, что растекающаяся капля массы  $m$  в любой момент времени имеет форму цилиндра высотой  $h(t)$  и радиуса  $r(t)$ . В предположении, что растекание капли осуществляется в режиме квазистационарного ньютоновского течения с постоянным по толщине слоя градиентом скорости, сила  $F_2$  определится уравнением

$$F_2 = (4\pi^2 d \eta / 3m) r^4 dr/dt,$$

где  $d$  и  $\eta$  — соответственно плотность и вязкость вещества капли. Из условия  $F_1 = F_2$ , после интегрирования, получаем  $r^4 = r_0^4 + 6m \Delta\alpha t / \pi \eta d$ . Таким образом, в случае, когда распространение капли на поверхности происходит вследствие растекания, прирост радиуса зависит от массы капли.

Оба механизма распространения вещества расплава на металлической поверхности экспериментально отчетливо наблюдались [40] на примере капли ртути, расположенной на полированной поверхности цинка, свободной от окисной пленки. В [40] показана зависимость скорости процесса

<sup>1)</sup> Имеется в виду микрошероховатость, характерный линейный размер которой  $\lambda$  (расстояние между гребешками и их высота) мал по сравнению с параметрами, характеризующими геометрическую форму поверхности жидкости. В качестве такого параметра может быть взята, в частности, капиллярная постоянная  $H = (\alpha/dg)^{1/2}$  ( $d$  — плотность расплава,  $g$  — ускорение свободного падения). Таким образом,  $\lambda \ll H \approx 0,3$  см.

растекания жидкой капли от ее массы и выполнимость законов  $t^{1/2}$  и  $t^{1/4}$  в случаях поверхностной диффузии и растекания соответственно.

Как уже указывалось, жидкая фаза в месте контакта разнородных твердых частиц может появиться вследствие контактного плавления. Эффект контактного плавления является естественным следствием стремления системы к уменьшению свободной поверхностной энергии и наблюдается, когда между поверхностной энергией на границе соприкосновения твердых тел ( $\alpha_{AB}$ ) и поверхностными энергиями на границах твердые вещества—жидкий расплав, появившийся в месте контакта ( $\alpha_{AL}, \alpha_{BL}$ ), имеет место неравенство

$$\alpha_{AL} + \alpha_{BL} < \alpha_{AB}. \quad (4.31)$$

Выполнимость этого неравенства зависит от констант, определяющих диаграмму равновесия соответствующей системы (от теплоты плавления компонентов, энергии смешения в твердой и жидкой фазах, скачка энтропии при плавлении компонентов системы и др.). Оно, в частности, должно выполняться в системах, описываемых диаграммами эвтектического типа и с точкой равных концентраций в минимуме [36]. Как это следует из расчетов [36], в системах, где наблюдается контактное плавление, одновременно с неравенством (4.31) выполняются и следующие неравенства:

$$\alpha_{AL} + \alpha_{LO} < \alpha_{AO}, \quad \alpha_{BL} + \alpha_{LO} < \alpha_{BO},$$

которые означают, что расплав, появляющийся в месте контакта твердых частиц, смачивает эти частицы и растекается по их поверхности.

Экспериментально контактное плавление наблюдалось на большом количестве металлических [41] и неметаллических систем [42]. При этом были установлены следующие особенности процесса.

1. Появление жидкости прекращается в момент нарушения контакта между частицами пары.

2. Жидкий расплав из приконтактной области растекается по поверхности твердых крупинок.

3. В приконтактной области твердые крупинки частично растворяются в жидком расплаве в соответствии с контурами диаграммы равновесия.

4. В изотермических условиях происходит увеличение толщины жидкой прослойки между образцами контактной пары.

5. Если твердые частицы содержат трещины, жидкий расплав проникает в них. Трещины при этом расширяются и твердая частица может стать подобной губке, напитавшейся жидкостью. Заметим, что на заключительной стадии процесса припекания жидкая фаза будет отсутствовать, если соотношение между начальными массами твердых частиц таково, что, в соответствии с контурами диаграммы равновесия, при полном взаимном растворении может образоваться раствор, концентрации меньшей, чем предельная при температуре опыта.

Применительно к проблеме спекания сферических частиц эффект контактного плавления подробно исследовался в работе [43], где изучалось сближение центров между сферами двух эвтектических пар Bi—Cd (температура плавления эвтектики  $T_3 = 144^\circ\text{C}$ ) и Bi—Sn ( $T_3 = 139^\circ\text{C}$ ). Процесс сближения центров при контактном плавлении кинематографировался (рис. 4.20).

Рис. 4.20. Последовательные стадии контактного плавления монокристаллических шариков Cd (слева) и Bi (справа) [43].  $T_3 = 144^\circ\text{C}$ ,  $\tau_0 = 200$  с.  $\times 17,5$ .

Обсудим кинетику процесса контактного плавления. Скорость сближения центров сфер  $v_{\text{ц}} = dL/dt$  может ограничиваться либо процессом отрыва атомов от твердых частиц и их перехода в расплав (граничная кинетика), либо диффузионным транспортом в объеме жидкой прослойки. Известно, что граничная кинетика будет определять скорость процесса до толщины прослойки, при которой ее диффузионное сопротивление превзойдет граничное сопротивление, которое удобно характеризовать величиной коэффициента граничного потока  $\beta$ .

Критическая толщина жидкой прослойки  $\lambda^*$  может быть оценена, если известны плотности граничного  $J_{\text{гр}}$  и диффузионно-го  $J_{\text{диф}}$  потоков

$$J_{\text{гр}} = \beta \Delta c_i, \quad J_{\text{диф}} = D_L \nabla c_i / \omega \approx \\ \approx D_L \Delta c_i / \lambda \omega \quad (i = A, B).$$

Из условия  $J_{\text{гр}} = J_{\text{диф}}$  следует

$$\lambda^* \approx D_L / \beta \omega, \quad (4.32)$$

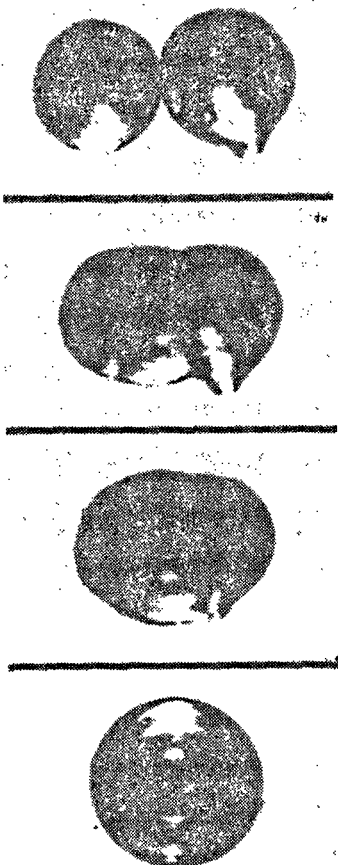
где  $D_L$  — коэффициент диффузии в жидкости. Соответствующие скорости движения границ  $v$  в двух предельных случаях вытекают из очевидной связи между  $J$  и  $v$ :

$$v = J \omega, \quad v_{\text{гр}} = \beta \omega \Delta c_i, \quad v_{\text{диф}} = D_L \Delta c_i / \lambda.$$

При  $\lambda \ll \lambda^*$  скорость  $v_{\text{гр}} \approx \beta \omega c_{0i}$ . При  $\lambda \gg \lambda^*$  можно полагать  $\lambda \approx 2^{-1} (D_L t)^{-1/2}$  и, следовательно,  $v_{\text{диф}} \approx (D_L / t)^{1/2} c_{0i}$ , где  $c_{0i}$  — концентрация  $i$ -й компоненты в эвтектическом расплаве.

Описанные выше опыты с образцами систем Bi—Sn и Bi—Cd выполнены в условиях, когда скорость движения центров определяется граничной кинетикой. Именно поэтому скорость постоянна. Расчет величины  $\beta$  приводит к значениям  $\beta \approx 10^{18} \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Для оценки  $\lambda^*$  можно воспользоваться полученным значением  $\beta$  и формулой (4.32). При  $D_L \approx 10^{-5} \text{см}^2/\text{с}$ , оказывается,  $\lambda^* \approx 10^{-1} \text{см}$ . В порошковых прессовках размер порошинки  $R \ll \lambda^*$  и это означает, что диффузионный режим эвтектического плавления в них никогда не устанавливается.

Важным для проблемы спекания является случай, когда между двумя одноименными частицами  $A$  расположена прослойка расплава  $B$ , в котором частично или полностью растворимо вещество твердых частиц. Наличие жидкой манжеты между двумя твердыми частицами при определенных



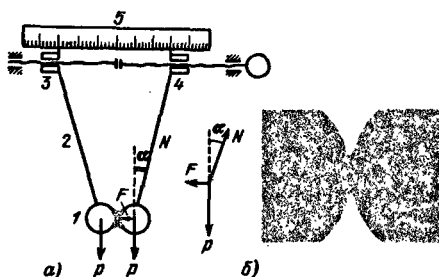
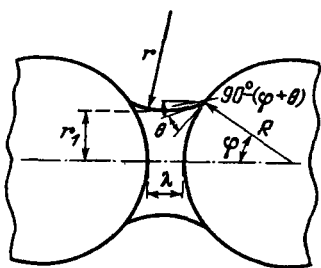


Рис. 4.21. Схема контакта двух сферических крупинок, разделенных жидкой прослойкой.

Рис. 4.22. а) Схема устройства для измерения капиллярной силы, обусловленной жидкой прослойкой между твердыми крупинками; б) фотография контакта между металлическими сферами, разделенными жидкой прослойкой [44].

условиях обуславливает возникновение сил, сдавливающих частицы и, таким образом, влияющих на кинетику спекания.

Изучению на моделях капиллярных сил, действующих в пористом теле, содержащем жидкую фазу, посвящено несколько работ. Наиболее полные исследования содержатся в работах [44–51].

Рассмотрим [44] задачу о взаимодействии двух крупинок, между которыми защемлена прослойка жидкости (рис. 4.21). Результирующая сила взаимодействия между двумя крупинками состоит из двух слагаемых. Одно из них обусловлено наличием искривленной поверхности жидкости и равно  $F_1 = \alpha_{L0} (r_1^{-1} - r_2^{-1}) S$ , где  $S$  проекция площади границы жидкость – твердое тело на плоскость, перпендикулярную к направлению силы.

Второе слагаемое ( $F_2$ ) обусловлено стремлением свободной поверхности жидкости к сокращению и не зависит от ее кривизны. Оценить эту силу можно, спроектировав силу поверхностного натяжения, действующую по периметру соприкосновения жидкости и твердой частицы, на прямую, соединяющую центры твердых частиц:

$$F_2 = L \alpha_{L0} \Psi(\theta, V),$$

где  $L$  – длина периметра смачивания,  $\Psi(\theta, V)$  – функция, зависящая от краевого угла смачивания  $\theta$ , объема прослойки зажатой жидкости  $V$  и геометрии крупинок. В частном случае двух сферических частиц с радиусом  $R$  величина

$$S = \pi R^2 \sin^2 \varphi, \quad \Psi(\theta, V) = \sin \varphi \sin(\varphi + \theta).$$

Итак,

$$F = F_1 + F_2 = \alpha_{L0} [\pi R^2 \sin^2 \varphi (r_1^{-1} - r_2^{-1}) + 2\pi R \sin \varphi \sin(\varphi + \theta)], \quad (4.33)$$

где

$$r_1 = R \sin \varphi - [R(1 - \cos \varphi) + \lambda/2] (1 - \sin(\varphi + \theta)) / \cos(\varphi + \theta),$$

$$r_2 = [2R(1 - \cos \varphi) + \lambda/2] / 2 \cos(\varphi + \theta),$$

$\lambda$  – величина прослойки между частицами.

Формула (4.33) справедлива в случае, когда искажающим влиянием силы тяжести на форму мениска жидкости можно пренебречь, т.е. либо в случае крупных частиц при малых количествах жидкости (малые значения  $\varphi$  на рис. 4.21), либо при любых значениях  $\varphi$  для частиц малого размера.

Из (4.33) следует, что при некотором критическом значении угла смачивания, зависящем от количества жидкости между сферическими крупинками,  $\theta^* = (\pi - \varphi)/2$  сила, стягивающая частицы, обращается в нуль и при дальнейшем увеличении количества жидкости появится сила, отталкивающая частицы. В последнем случае наличие жидкой фазы будет препятствовать процессам, приводящим к взаимному припеканию частиц.

Экспериментально величина капиллярной силы, действующей между твердыми частицами с прослойкой жидкости в области контакта, изучалась в [44, 46, 47] с использованием устройства (рис. 4.22), с помощью которого сила  $F$  могла быть измерена с большой точностью путем определения расстояния между ползунами 3 и 4 в момент разъединения шариков 1, висящих на гибких нитях 2. Варьировались пары жидкости — вещество шариков, радиусы шариков и количество жидкости, заземленной между шариками. В качестве жидкой фазы использовались вазелиновое вакуумное масло, бензиловый и этиловый спирты, краевой угол которых по отношению к стали (материал шариков) близок к нулю. Результаты измерений  $F$ , выполненных с различными веществами и шариками разных размеров, показаны на рис. 4.23. На рис. 4.23, б линией проведена расчетная кривая, ход которой в избранных координатах не зависит от  $\alpha_{L0}$  и  $R$ . Расчетная кривая удовлетворительно согласуется с результатами измерений.

Соотношение (4.33) вполне удовлетворительно описывает экспериментальные данные и в случае, когда  $\theta \neq 0$ . В [45] измерялась сила притягивания стальных шариков, разделенных прослойкой глицерина ( $\theta \approx 55^\circ$ ). Экспериментально найденные значения  $F$  с погрешностью в несколько процентов совпадают с вычисленными по (4.33). Характер зависимости  $F$  от  $V/R^3$  при иной форме соприкасающихся частиц может быть существенно иным, чем изображенный на рис. 4.23, б. В частности, в весьма распространенном в порошковых прессовках случае, когда коническая игла соприкасается с плоскостью (рис. 4.23, а).

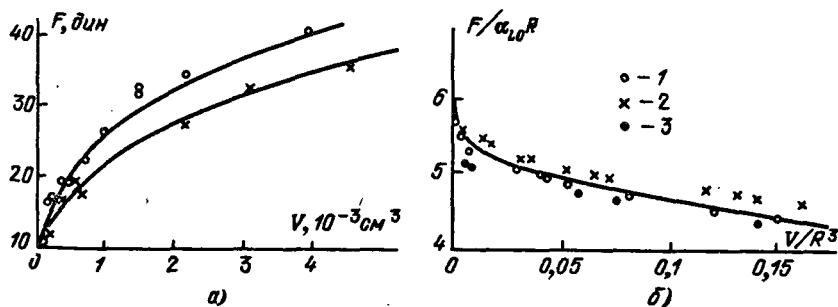


Рис. 4.23. а) Измерения капиллярной силы, действующей между конусом и плоскостью с прослойкой жидкости: 1 — прослойка масла,  $R = 2$  мм; 2 — прослойка бензилового спирта,  $R = 2$  мм; 3 — прослойка масла,  $R = 1$  мм. б) Результаты измерений капиллярной силы, стягивающей металлические шарики с жидкой прослойкой.



В связи с наличием давления в месте контакта, которое при малом относительном количестве жидкости может быть порядка нескольких атмосфер, химический потенциал частиц в растворе повышен по сравнению с химическим потенциалом вдали от места контакта. Под влиянием таким образом возникающего градиента химического потенциала в жидкой прослойке появляется поток растворяющихся частиц от места контакта к периферии, что будет способствовать растворению твердых частиц и вследствие этого сближению их центров.

Скорость переноса растворяющихся атомов в жидкой прослойке может ограничиваться как их диффузией, так и скоростью растворения вещества твердых частиц в жидкой прослойке. Рассмотрим [53] кинетику сближения центров сферических крупинок в этих двух предельных случаях.

1. Скорость переноса растворяющихся частиц ограничивается диффузией атомов. Объем вещества, перенесенный от каждой из контактирующих сфер, равен  $V \approx \pi h^2 (R - h/3) \approx \pi h^2 R \approx \pi x^2 h$ . Очевидно,  $dV/dt = 4\pi \lambda D_L \Delta c$ , где  $\lambda$  — толщина жидкой прослойки,  $\Delta c = c - c_0$  — разность концентрации вещества крупинок в области контакта, где имеется давление  $P$ , и вдали от контакта ( $c_0$  — равновесная растворимость). Для дальнейшего сделаем предположения, упрощающие задачу:  $r = \varphi_1 R$ ,  $\Delta P = \varphi_2 P_K (R/x)^2 \approx \varphi_1 \alpha / \varphi_2 h$ , где  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — константы,  $P_K \approx \alpha/r$ . Имея в виду, что  $\Delta c = c_0 \omega \Delta P / kT \approx c_0 (\omega/kT) (\alpha/h) \varphi_1 / \varphi_2$ ,  $\Delta L / L_0 \approx h/R$ , легко из предыдущих формул получить

$$\Delta L / L_0 \approx (6 \varphi_2 \lambda D_L \alpha \omega t / \varphi_1 k T R^4)^{1/3} \sim (D_L t)^{1/3} / R^{4/3}. \quad (4.34)$$

2. Скорость переноса растворяющихся частиц ограничивается скоростью растворения вещества твердых частиц (граничная кинетика). В данном случае скорость переноса вещества из области контакта пропорциональна площади контакта, времени и некоторой константе, определяющей скорость растворения вещества крупинок в жидкой прослойке:  $dV/dt = \beta \omega \pi x^2 \Delta c \approx \beta \omega 2\pi R h \Delta c$ . После интегрирования легко получить

$$\Delta L / L_0 \approx (2 \alpha_{L0} c_0 \beta \omega^2 \varphi_2 t / \varphi_1 k T R^2)^{1/2} \sim (\beta t)^{1/2} / R. \quad (4.35)$$

Формулы типа (4.34) и (4.35) аналогично могут быть получены для случая, когда контактируют крупинки, форма которых отличается от сферической, т.е. когда связь между  $V$  и  $h$  определяется соотношениями, отличными от использованного выше. Значение  $\lambda^*$ , при котором изменяется лимитирующий механизм переноса массы в жидкофазном контакте, как и в случае эвтектических систем, определяется оценкой (4.32).

#### § 4.9. Роль газовой фазы в процессе припекания разнородных металлов

В случае припекания взаимно растворимых металлов, если равновесная упругость паров одного из них велика, на кинетику процесса может оказать значительное влияние перенос вещества через газовую фазу. Предположение о возможной роли газовой фазы в процессе припекания крупинок разнородных взаимно растворимых веществ основано на том, что вещество  $B$ , упругость пара которого меньше, будет служить как бы "гетерром" для пара вещества  $A$ , которое находится вблизи него и имеет большую упругость

пара. Это обстоятельство явится причиной направленного потока в газе атомов сорта  $A$  к поверхности крупинки  $B$ . Преимущественная конденсация атомов сорта  $A$  будет происходить в области вогнутой поверхности места контакта между порошинками, однако и на выпуклых участках поверхности порошинок  $B$  атомы сорта  $A$  также будут конденсироваться, так как диффузия атомов  $A$  из приповерхностного слоя в порошинки вещества  $B$  будет препятствовать появлению на поверхности порошинки вещества  $B$  однородного слоя атомов металла  $A$ .

Существенное отличие упругостей паров имеет место во многих комбинациях двух веществ, в частности металлов, и поэтому можно ожидать, что участие газовой фазы (переконденсационного механизма) в процессе припекания крупинок различных металлов существенно в значительном числе случаев.

Механизм переноса вещества через газовую фазу может влиять на кинетику припекания двух крупинок в смысле переноса вещества от одной к другой лишь до тех пор, пока на поверхности одной из них не образуется слой, обогащенный в определенной степени веществом другой крупинки с большей упругостью пара. В случае взаимно нерастворимых веществ это наступит, когда порошинка  $B$  покроется слоем вещества  $A$  толщиной порядка нескольких атомных расстояний, после чего перенос вещества через газовую фазу прекратится, так как упругости паров иад порошинками  $A$  и  $B$  будут одинаковыми.

В случае взаимно растворимых веществ перенос вещества через газовую фазу может определять кинетику припекания в течение более длительного времени. В рассматриваемом случае в начале процесса эффективность газового механизма будет определяться потоком в газовой фазе, а начиная с некоторого времени  $\tau$  лимитирующим будет диффузионный поток в твердой фазе (в крупинке  $B$ ).

Время  $\tau$  может быть оценено на основании следующих соображений. Поток атомов сорта  $A$  из газовой фазы  $J_{\Gamma}$  будет до тех пор способствовать переносу вещества, пока диффузионный поток от поверхности внутрь крупинки  $B$   $J_{\text{диф}}$  будет превосходить поток из газовой фазы. Равенство этих потоков установится после того, как градиент концентрации атомов сорта  $A$  у поверхности крупинки  $B$  достигнет определенного значения  $(\nabla c)_S^*$ .

Величина  $(\nabla c)_S^*$  определится условием равенства плотностей потоков  $J_{\Gamma}$  и  $J_{\text{диф}}$ . Так как  $J_{\Gamma} = n_S$ ,  $J_{\text{диф}} = -D_a (\nabla c)_S / \omega$ , то  $(\nabla c)_S^* = |n_S \omega / D_a|$ . Здесь  $n_S$  число молекул сорта  $A$ , падающих в 1 с на единицу поверхности порошинки  $B$ . Так как  $n_S = P / (2\pi k T m)^{1/2}$  ( $P$  — упругость пара), то

$$(\nabla c)_S^* = P\omega / D_a (2\pi k T m)^{1/2}. \quad (4.36)$$

С другой стороны, величина  $(\nabla c)_S$  равна

$$(\nabla c)_S \approx c_S / 2(D_a t)^{1/2}. \quad (4.37)$$

Сравнивая (4.36) и (4.37), получим

$$\tau \approx k T m c_S^2 D_a \pi / 2 \omega^2 P^2. \quad (4.38)$$

В (4.37) и (4.38)  $c_S$  — концентрация атомов сорта  $A$  на поверхности крупинки  $B$ . Из (4.38) следует, что с температурой величина  $\tau$  быстро убывает

по закону  $\tau \sim \exp(-\Delta/kT)$ , где  $\Delta = 2Q_i - Q_0$  ( $Q_i$  — теплота испарения металла  $A$ ,  $Q_0$  — энергия активации процесса диффузии  $A$  в  $B$ ).

Оценки  $\tau$ , сделанные по (4.38), приводят при температуре, близкой к температуре плавления легкоплавкого компонента, к следующим значениям:

$$\tau(\text{Cd} - \text{Pb}) \approx 10^{-2} \text{ с}, \quad \tau(\text{Cu} - \text{Au}) \approx 10^4 \text{ с}, \quad \tau(\text{Cu} - \text{Ni}) \approx 10^3 \text{ с}.$$

Оценка величины  $\tau$  выполнена в предположении, что спекание осуществляется в вакууме, когда длина свободного пробега атома в газовой фазе существенно превосходит линейный размер крупинки. В условиях спекания в атмосфере инертного газа длина свободного пробега может оказаться малой по сравнению с размерами порошинок. Оценка  $\tau$ , выполненная с учетом коэффициента диффузии в газе  $D_T$  атомов сорта  $A$  к крупинке  $B$ , приводит к соотношению  $\tau_T \sim D_T^{-2}$ . Таким образом, с давлением инертного газа, который находится в порах, величина  $\tau_T$  изменяется по закону  $\tau_T \sim P^2$ .

Изложенное о возможной роли газовой фазы в процессе припекания разнородных веществ можно проиллюстрировать результатами экспериментальных исследований. В работе [54] роль газовой фазы во взаимной диффузии металлов в пористых объектах изучалась с использованием образцов, моделирующих пористое тело. Образцы состояли либо из полированных плоскопараллельных пластинок меди и никеля, располагавшихся друг от друга на расстоянии 0,3 мм, либо из медной трубки с внутренним диаметром 1 мм, вдоль оси которой располагалась никелевая проволока диаметром 0,3 мм. В таких образцах диффузия меди в никель могла осуществляться лишь вследствие переноса атомов меди через газовую фазу. За диффузией меди в никель наблюдение велось с помощью рентгенографирования никелевой пластинки (или проволоки), проводившегося после очередного этапа диффузионного отжига. Концентрация меди на поверхности никеля определялась по положению края избранной линии на рентгенограмме; при этом учитывалась известная концентрационная зависимость параметра решетки в системе медь — никель. Описываемые опыты, во-первых, качественно проиллюстрировали роль газовой фазы во взаимной диффузии металлов, не находящихся в непосредственном контакте, и, во-вторых, явились источником сведений о роли процесса реиспарения диффундирующих атомов, которые сконденсировались на поверхности из газовой фазы. Если бы процесс реиспарения не имел места, концентрация атомов на поверхности, диффундирующих из газовой фазы, со временем изменялась бы по закону  $c_S \sim t^{1/2}$ . Между тем в действительности выполняется иной закон:  $c_S/(1 - c_S) \sim t^{1/2}$ , который может быть получен в предположении, что эффективный поток атомов из газовой фазы (т.е. не только конденсирующихся на поверхности образца, но и диффундирующих в нее) с изменением поверхностной концентрации изменяется по закону  $J_T \sim (1 - c_S)$ , так как вероятность реиспарения пропорциональна  $c_S$ .

Модельные опыты по припеканию разнородных металлов прямо свидетельствуют о роли газовой фазы в этом процессе. На тщательно приготовленных металлографических шлифах образцов, составленных из проволок меди и никеля, имеющих одинаковый диаметр [13], можно заметить, что никелевые проволочки, вне зависимости от того, находятся ли они в центре или на периферии образца, окружены ободком, обогащенным

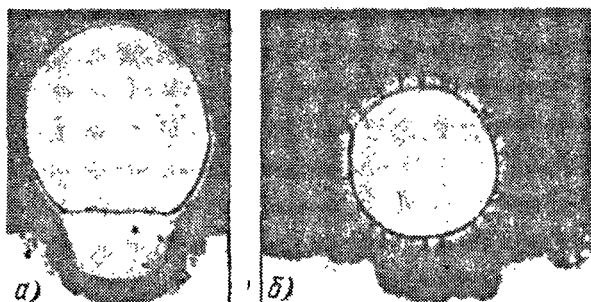


Рис. 4.24. Припекание металлических проволок к подложке из металла с большой упругостью паров [55]: а) медь на цинке,  $\times 190$ ; б) никель на латуни,  $\times 200$ .

медью. Вообще говоря, появление такого ободка может быть следствием не только переноса атомов меди через газовую фазу с последующей их конденсацией на поверхности никелевых проволок, но и поверхностной диффузии атомов меди по поверхности никеля. Хотя в случае системы медь — никель диффузия атомов меди по поверхности никелевых проволок не исключена, легко экспериментально убедиться, что именно перенос вещества через газовую фазу играет определяющую роль в появлении ободков, обогащенных медью. В пользу этого свидетельствует следующее наблюдение. Если диффузионные отжиги идентичных образцов производить при прочих равных условиях в вакууме и в атмосфере водорода, то оказывается, что ободок в образце, отжигавшемся в водороде, существенно менее выражен, чем в том образце, который отжигался в вакууме. Это наблюдение легко может быть понято, если считать, что появление ободка определяется переносом атомов меди через газовую фазу.

Важные наблюдения над ролью газовой фазы в процессе припекания разнородных металлов описаны в работе [55]. В этой работе авторы изучали припекание проволочек к поверхности цилиндра, причем проволоки и цилиндр были изготовлены из различных металлов. Среди прочих ими изучались комбинации, в которых один из металлов обладал существенно большей упругостью пара, чем другой. Особенности процесса припекания в названных системах, где роль переноса вещества через газовую фазу несомненна, могут быть усмотрены на сериях микрофотографий, полученных в [55] при изучении систем  $\text{Cu} - \text{Zn}$  и  $\text{Ni} - \text{латунь}$  (рис. 4.24).

В связи с изложенным, необходимо обратить внимание на следующее обстоятельство. В случае порошковых прессовок, в состав которых входят порошинки веществ с существенно различными упругостями пара, газовый механизм обуславливает существенное развитие фронта диффузии летучей компоненты смеси ( $A$ ) в нелетучую ( $B$ ), и хотя, вообще говоря, коэффициент гетеродиффузии  $D_{A \rightarrow B}$  может быть меньшим, чем  $D_{B \rightarrow A}$ , диффузионный поток  $A$  в  $B$  может казаться более мощным, чем поток  $B$  в  $A$ . Качественно к тому же результату может привести и поверхностная диффузия атомов одного компонента смеси по поверхности порошинок другого. Отмеченное обстоятельство, на которое ранее обращалось внимание, характерно для процесса диффузионной гомогенизации пористых тел.

#### § 4.10. Припекание бертолидов нестехиометрического состава (химическое спекание)

Во многих практически важных случаях взаимное припекание сопровождается химической реакцией. В этом случае уменьшение свободной энергии системы вследствие реакции может определяться более мощными потоками вещества, чем те, которые обусловлены градиентом химического потенциала вдоль поверхности крупинок с переменной кривизной.

В качестве примера химического спекания рассмотрим механизм и кинетику взаимного припекания двух монокристаллических сфер из вещества, которое является бертолидом нестехиометрического состава.

Бертолиды являются химическими соединениями переменного состава, занимающими промежуточное положение между твердыми растворами и химическими соединениями постоянного состава (дальтонидами). Удобным для дальнейшего примером бертолидов являются окислы металлов: Соотношение между количеством ионов металла и кислорода в соответствующем окисле зависит от состава атмосферы, в которой он образовывался. Если состав атмосферы изменится и, следовательно, сместится равновесие на границе атмосфера — окисел, на поверхности окисла начнется химическая реакция приближения к равновесию (восстановление или окисление). Эта реакция будет сопровождаться преимущественным диффузионным потоком ионов одного из сортов к поверхности образца. Перенос массы, обусловленный химической реакцией описанного типа, может оказаться определяющим кинетику взаимного припекания бертолидов.

Пусть [56] в контакте находятся две сферы радиуса  $R$  из окисла металла типа  $MO$  с избытком иона металла. В окислительной атмосфере на поверхности сфер будет образовываться слой окисла. Кинетика утолщения этого слоя определяется диффузией избыточных металлических ионов к поверхности сфер. Образование слоя толщиной  $\Delta R$  приведет к возникновению контактного перешейка с радиусом контактного круга  $x \approx (2R\Delta R)^{1/2}$ . При  $R = 5 \cdot 10^{-2}$  см и  $\Delta R = 5 \cdot 10^{-4}$  см будет  $x = 7 \cdot 10^{-3}$  см. Если считать, что рост слоя окислов (и соответственно величины  $x$ ) происходит до достижения всем объемом окисла стехиометрического состава, то приведенные значения  $\Delta R$  и  $x$  соответствуют значительному исходному отклонению от стехиометрии, когда около 1% позиций в решетке окисла, где должен находиться кислород, вакантны.

Чтобы получить зависимость  $x(t)$ , нужно рассмотреть задачу о диффузионном потоке атомов из объема к поверхности однородной сферы, который применительно к сферическому образцу описывается уравнением (4.18) (второй закон Фика). Учтя граничные условия

$$c(r, 0) = c_0, \quad c(R, t) = c_S,$$

где  $c_0$  и  $c_S$  — начальная и граничная концентрации диффундирующего компонента, и закон смещения границы в стационарном режиме:  $\Delta R(t) \approx \approx D_a (\partial c / \partial r)_R t$ , можно получить искомый закон  $x(t)$  в форме

$$x^2 = x_{\max}^2 [1 - \exp(-\pi^2 D_a t / R^2)], \quad (4.39)$$

где  $x_{\max}$  — значение  $x$  при  $t \rightarrow \infty$ , когда вся сфера обретает стехиометрический состав.

Из (4.39) следует, что на начальной стадии процесса, когда  $x/x_{\max} \ll 1$ , времена, необходимые для подобного изменения геометрии припекающихся пар шариков разного радиуса  $R_1$  и  $R_2$ , находятся в отношении  $t_1/t_2 = (R_1/R_2)^2$ . На поздней стадии процесса, когда  $x \approx x_{\max}$ , имеет место линейная зависимость между радиусом контактного круга и начальным радиусом припекающихся сфер:  $x_{\max 1}/x_{\max 2} = R_1/R_2$ .

Изложенные соображения и расчеты экспериментально проверялись в опытах [52] по взаимному припеканию пар сферических крупинок ( $R \approx 5 \cdot 10^{-2}$  см) из окиси цинка нестехиометрического и стехиометрического составов. Важный качественный результат этих опытов заключается в том, что пары сфер, в которых цинк был в избытке, с заметной скоростью припекались в интервале температур 600–1000°С, в то время как сферы стехиометрического состава практически не припекались вплоть до 1100°С. Измерениями было показано, что данные о временной зависимости радиуса контактного круга в координатах  $\ln [1 - (x/x_{\max})^2]$ ,  $t$  описываются прямой, и величины коэффициента диффузии  $Z_p$  в ZnO, найденные по наклону этой прямой, близки к тем, которые следуют из измерений электропроводности окиси цинка.

В заключение параграфа заметим, что описанный механизм взаимного припекания не приводит к усадке, т.е. расстояние между фиксированными точками на припекающихся крупинках остается неизменным. Изменение пористости прессовки может произойти лишь из-за изменения ее массы при химической реакции, изменяющей стехиометрию бертолида. Заметим также, что, изменяя состав атмосферы, окружающей припекающиеся крупинки бертолида, можно обратить направление реакции и нарушить ранее образовавшиеся контакты. Именно это и происходит на ранней стадии спекания окисленных порошков в восстановительной атмосфере.

## ИЗОЛИРОВАННАЯ ПОРА В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

При изучении характеристик изолированной поры в твердом теле следует рассмотреть вопрос о форме поры, распределении напряжений вокруг нее и об особенности распределения вакансий, которое обусловлено полем напряжений. Этим вопросам и посвящена данная глава.

## § 5.1. Форма изолированной поры в твердом теле

При изучении формы изолированной поры надо различать два существенно различных состояния, в которых может находиться пора. Первое из них соответствует равновесию, когда и форма, и объем поры остаются неизменными во времени. Такое состояние может осуществиться, если пора заполнена газом, практически нерастворимым в веществе матрицы, и газ находится под некоторым давлением  $P_r^*$ , равным поверхностному давлению, которое определяется геометрией поры и поверхностной энергией вещества (лапласовское давление). Второе состояние неравновесно и осуществляется тогда, когда давление газа внутри поры и поверхностное давление не скомпенсированы. Разность этих давлений определяет поле напряжений в матрице, релаксация которых сопровождается изменением размера и формы поры.

Решение задачи о равновесии поры в аморфной среде просто: в связи с изотропией поверхностной энергии равновесной является сферическая форма, а давление газа внутри поры  $P_r^* = 2\alpha/R = 2\alpha(4\pi/3V)^{1/3}$ , где  $V$  — объем равновесной поры.

Рассмотрим [1] задачу о форме газозаполненной изолированной поры в монокристалле, поверхностная энергия которого определяется функцией  $\alpha(n)$ . Усложнение задачи в случае, когда пора расположена не в монокристалле, а на границе между двумя зернами, будет рассмотрено далее.

Прирост свободной энергии монокристалла, обусловленный имеющейся в нем порой, которая заполнена газом, определяется соотношением

$$\Delta \mathcal{F} = \mathcal{F}_r + \mathcal{F}_y + \int_S \alpha(n) dS, \quad (5.1)$$

где  $\mathcal{F}_r$  — свободная энергия газа,  $\mathcal{F}_y$  — энергия упругой деформации матрицы вокруг поры, а интеграл определяет полную поверхностную энергию поры  $\mathcal{F}_S$ .

Равновесная форма поры может установиться вследствие независимого изменения трех параметров:  $n$  — число вакансий, образовавших пору,  $w$  — параметр, характеризующий поле упругих напряжений вокруг поры,  $s$  — параметр, определяющий форму поры. В равновесных условиях форма

поры определяется уравнениями

$$(\partial \Delta \mathcal{F} / \partial w)_{n,s} = (\partial \Delta \mathcal{F} / \partial n)_{w,s} = (\partial \mathcal{F} / \partial s)_{w,n} = 0. \quad (5.2)$$

Истинное равновесие предполагает постоянство объема и формы поры, т.е. отсутствие направленных потоков вакансий. В этом случае равновесная форма поры, заполненной газом под давлением  $P_{\Gamma}^*$ , определится уравнениями

$$а) \left( \frac{\partial}{\partial S} \int \alpha(n) dS \right)_{T,n,\dot{w}} = 0, \quad б) \left( \frac{\partial}{\partial V} \int \alpha(n) dS \right)_{T,s} = P_{\Gamma}^*. \quad (5.3)$$

Физический смысл этих уравнений прост. Первое из них — запись условия минимума свободной энергии поверхности поры, имеющей равновесную форму. Легко видеть, что оно совпадает с одним из условий Кюри — Вульфа, определяющих равновесную огранку собственно кристалла. Именно поэтому равновесно ограненную пору часто называют отрицательным кристаллом. Второе уравнение выражает очевидное условие, согласно которому при равновесии поверхностное давление компенсируется давлением газа в поре. В случае аморфной среды, когда  $\alpha(n) = \alpha = \text{const}$ , это уравнение преобразуется в известную формулу  $P_{\Gamma}^* = 2\alpha/R$ .

В качестве примера рассмотрим равновесную форму поры, которая ограна восемью плоскостями типа (111) и шестью типа (100) (рис. 5.1). Полная поверхностная энергия такой полиэдрической поры равна

$$\int_S \alpha(n) dS = \sum \alpha_{hkl} S_{hkl} = \alpha_{100} 6b^2 + \alpha_{111} \sqrt{3} (a^2 + 2\sqrt{2}ab - 4b^2).$$

Воспользовавшись выражением для объема поры

$$V = a^3/6 + \sqrt{2}a^2b/2 + ab^2 - 2\sqrt{2}b^3/3$$

и условием (5.3.а), можно, применив метод неопределенного множителя Лагранжа, найти отношение  $b/a$  для поры равновесной формы как функцию отношения поверхностных энергий:

$$b/a = \sqrt{2} (\sqrt{3} \alpha_{111} / \alpha_{100} - 1) / 2. \quad (5.4)$$

Газовое давление в равновесной поре, согласно (5.3б), оказывается равным

$$P_{\Gamma}^* = 4\sqrt{3} \alpha_{111} / (a + \sqrt{2}b). \quad (5.5)$$

В предельном случае, когда пора имеет форму куба со стороной  $a$  (рис. 5.1) и оказывается ограненной шестью плоскостями типа (100), из (5.4) и (5.5) следует 1)

$$P_{\Gamma}^* = 4\alpha_{100}/a. \quad (5.6)$$

Заметим, что найденное давление совпадает с давлением газа в поре сферической формы, вписанной в кубическую ( $a = 2R$ ), если сферическая пора расположена в аморфной среде, поверхностная энергия которой  $\alpha = \alpha_{100}$ .

1) Давление газа  $P_{\Gamma}^*$  внутри равновесной кубической поры легко оценить, приравняв работу смещения одной из ее граней на величину  $dx$  ( $dA = Pa^2 dx$ ) изменению полной поверхностной энергии, которое обусловлено таким смещением,  $d\mathcal{F}_S = 4\alpha \alpha_{100} dx$ . Из равенства  $dA = d\mathcal{F}_S$  следует (5.6).



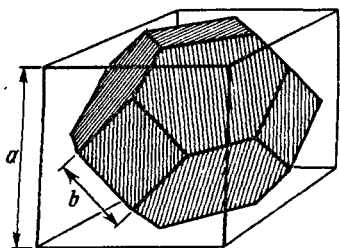


Рис. 5.1. Равновесная форма поры, ограниченной плоскостями (111) и (100).

Обратимся к обсуждению формы поры в неравновесных условиях, когда соотношения (5.2) не выполняются. В этом случае протекают медленные процессы приближения к равновесию и задача о форме поры должна решаться методами термодинамики необратимых процессов. Мож-

но, однако, имея в виду соотношения (5.2), прийти к некоторым качественным заключениям. Уравнения, которые, подобно уравнениям (5.3), определяют минимум прироста свободной энергии, обусловленного наличием поры в кристалле, запишутся в виде

$$\begin{aligned}
 \text{а) } & \left( \frac{\partial \Delta \mathcal{F}}{\partial S} \right)_{T,n,w} = - \left( \frac{\partial}{\partial S} \int \alpha(n) dS \right)_{T,n,w} \\
 \text{б) } & \left( \frac{\partial \Delta \mathcal{F}}{\partial V} \right)_{T,s} = P_{\Gamma} - \left( \frac{\partial}{\partial V} \int \alpha(n) dS \right)_{T,s}
 \end{aligned} \tag{5.7}$$

где  $P_{\Gamma}$  — давление в поре, не совпадающее с равновесным давлением газа  $P_{\Gamma}^*$ , заключенного в ней.

В случае полый поры ( $P_{\Gamma} = 0$ ) условия (5.7) могут удовлетвориться лишь при  $n = 0$ , т.е. установление равновесия будет сопровождаться залечиванием поры. Напряжения в матрице, содержащей пору, в данном случае

определяются лишь давлением  $P = \frac{\partial}{\partial V} \int \alpha(n) dS$ . Оно будет минимальным

при минимальном значении интеграла (при  $n = \text{const}$ ), и, таким образом, квазиравновесная форма поры, реализующаяся в процессе залечивания, определится условием

$$\left( \frac{\partial}{\partial S} \int \alpha(n) dS \right)_{T,n,w} = 0.$$

Из (5.7) следует, что уменьшение величины  $(\partial \Delta \mathcal{F} / \partial V)_{T,s}$  должно сопровождаться ростом давления  $P_{\Gamma}$ , чему должно сопутствовать развитие неминимальных плоскостей, характеризующихся повышенным значением поверхностной энергии. В связи с этим пора может иметь форму, близкую к сферической, вследствие скругления ребер между плоскими гранями, ограничивающими ее. Давление  $P_{\Gamma}$  при этом тоже может возрасти.

Релаксационные процессы приближения к равновесию будут проявляться не только в изменении объема поры (залечивание при  $P < P_{\Gamma}^*$  и рост при  $P > P_{\Gamma}^*$ ), но и в установлении равновесной формы, если в исходном состоянии форма поры была произвольной.

Очевидно, характерные времена установления равновесия по двум названным параметрам (объем и форма поры), вообще говоря, в зависимости от исходного состояния поры могут быть существенно различными и соответствующие процессы могут определяться различными молекулярными механизмами. Так, установление равновесного объема предполагает

наличие направленного потока вакансий от поверхности поры или к ней и, таким образом, не может определяться поверхностной диффузией, которая (в случае пор малых размеров) может определять кинетику установления равновесной формы поры. Подробно вопрос о механизме и кинетике становления равновесной формы поры обсудим далее (см. § 8.6).

Рассмотрим возможное влияние межзеренной границы на форму поры, расположенной на ней. Если отвлечься от наличия межзеренного граничного натяжения, можно принять, что пора, расположенная на границе между двумя зернами, состоит из двух полупор, огранка каждой из которых определяется ориентацией зерна относительно границы. Такая пора могла бы (в двумерной модели) при соответствующей взаимной ориентации зерен иметь форму невыпуклого многогранника, что лишено смысла. Этого не бывает, так как межзеренная пора образуется не вследствие механического соединения двух полупор, а имеется кинетика процесса, в течение которого пора формируется; образующаяся при этом форма поры совместна с требованием минимума поверхностной энергии. Таким образом, в рассматриваемом идеализированном случае профиль поры имеет на границе излом, характер которого определяется ориентацией соседних зерен.

В реальном случае, когда сказывается влияние межзеренного поверхностного натяжения, форма поры, и в частности угол излома профиля на границе, определяется не только взаимной ориентацией обоих зерен, но также величиной межзеренного натяжения. Наличие межзеренного граничного натяжения изменяет условия равновесия в точке излома профиля на границе, обуславливает вытягивание поры вдоль границы, и, таким образом, для определения равновесной формы поры на границе недостаточно учитывать только правило Кюри–Вульфа [2].

Пусть пора пересекается границей между зернами 1 и 2 (рис. 5.2, а). Удельная поверхностная энергия границы  $\alpha_{12}$ . В каждой точке  $O$  линии пересечения границы порой должны выполняться следующие условия равновесия:

$$\begin{aligned} \alpha_{12} &= \alpha_1 \cos \varphi_1 + \alpha_2 \cos \varphi_2 - (\partial \alpha_1 / \partial \varphi_1) \sin \varphi_1 - (\partial \alpha_2 / \partial \varphi_2) \sin \varphi_2, \\ \alpha_1 \sin \varphi_1 - (\partial \alpha_1 / \partial \varphi_2) \cos \varphi_1 &= \alpha_2 \sin \varphi_2 - (\partial \alpha_2 / \partial \varphi_2) \cos \varphi_2 \end{aligned} \quad (5.8)$$

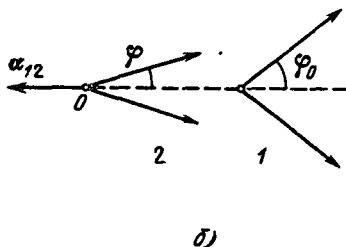
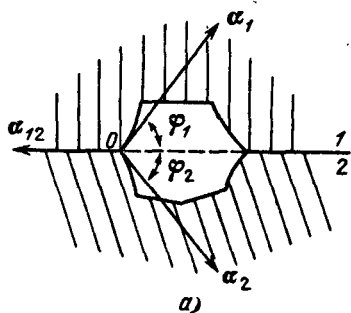


Рис. 5.2. а) К расчету формы равновесного контура поры на межзеренной границе. б) Изменение профиля поры под влиянием межзеренного поверхностного натяжения: 1 и 2 – до и после "подключения"  $\alpha_{12}$ .

и условие равновесия контура поры, лежащего в плоскости границы:

$$\alpha_{1,2} l = \int_{1+2} [\alpha \cos \varphi - (\partial \alpha / \partial \varphi) \sin \varphi] dl, \quad (5.9)$$

где  $l$  — периметр контура, вдоль которого граница пересекает пору,  $\alpha \approx \alpha_1 \approx \alpha_2$ . В (5.8) и (5.9) слагаемыми, содержащими  $\partial \alpha / \partial \varphi$ , учтена ориентационная зависимость  $\alpha(n)$  [5]. Соотношения (5.8) являются дополнительными к (5.3), и в совокупности они определяют равновесную форму поры, расположенной на границе.

Оценим [3] изменение угла излома профиля поры на границе под влиянием межзеренного поверхностного натяжения, имея в виду для простоты модель двумерной поры, расположенной симметрично относительно границы; (рис. 5.2, б). В точке 0, если пренебречь слагаемыми  $\sim \partial \alpha / \partial \varphi$ <sup>1)</sup>, должно выполняться условие

$$\alpha_{1,2} = 2\alpha(\cos \varphi - \cos \varphi_0), \quad (5.10)$$

где  $2\varphi$  — истинный угол излома профиля поры на границе,  $2\varphi_0$  — угол излома, определяемый ориентацией зерен (в предположении, что  $\alpha_{1,2} = 0$ ). При малых значениях  $\varphi$  и  $\varphi_0$  из (5.10) следует

$$\Delta \varphi = \varphi_0 - \varphi = \varphi_0 - (\varphi_0^2 - \alpha_{1,2}/\alpha)^{1/2}. \quad (5.11)$$

Если в исходном состоянии (до "подключения" величины  $\alpha_{1,2}$ ) профиль поры, определяемый только ориентацией зерен, 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 2, если  $\varphi_2 \gg \varphi_1$ ).

В работе [3] было проведено металлографическое исследование огранки пор, расположенных в зернах и на границе между ними в поликристаллических образцах  $\alpha$ -латуни. Металлографические данные подтверждают, что профиль контура поры на границе всегда терпит излом.

По огранке внутризеренных пор можно определить углы  $\varphi_{10}$  и  $\varphi_{20}$ , которые не искажены влиянием величины  $\alpha_{1,2}$ , а по огранке межзеренной поры — величину  $\varphi_1 + \varphi_2$ ; последняя всегда меньше, чем  $\varphi_{10} + \varphi_{20}$ . Сравнительные данные об огранке внутризеренных и межзеренных пор могут быть источником сведений о величине  $\alpha_{1,2}/\alpha$ . В простейшем случае двух зерен, симметричных относительно границы, из (5.11) следует

$$\alpha_{1,2}/\alpha = \varphi_0^2 - \varphi^2. \quad (5.12)$$

Оценка  $\alpha_{1,2}/\alpha$ , сделанная по фотографии пор [3], приводит к разумной величине, приблизительно равной 0,2.

Влияние межзеренного поверхностного натяжения на огранку пор, находящихся на границах, может привести к тому, что будет  $\Delta \varphi = \varphi_0 = \varphi^*$ , т.е. угол при вершине  $\varphi$  будет равным нулю. Это означает, что на такой границе вследствие коалесценции избыточных вакансий пора образоваться не может, т.е. фаза пустоты идеально "смачивает" межзеренную границу и

1) Строго говоря, при некоторых ориентациях граничащих зерен слагаемые  $\sim \partial \alpha / \partial \varphi$  могут оказаться весьма существенными. Отчетливо их роль проявляется при изучении [4] равновесного профиля канавок термического травления двойников отжига, так как энергия границы двойник — матрииский кристалл мала.

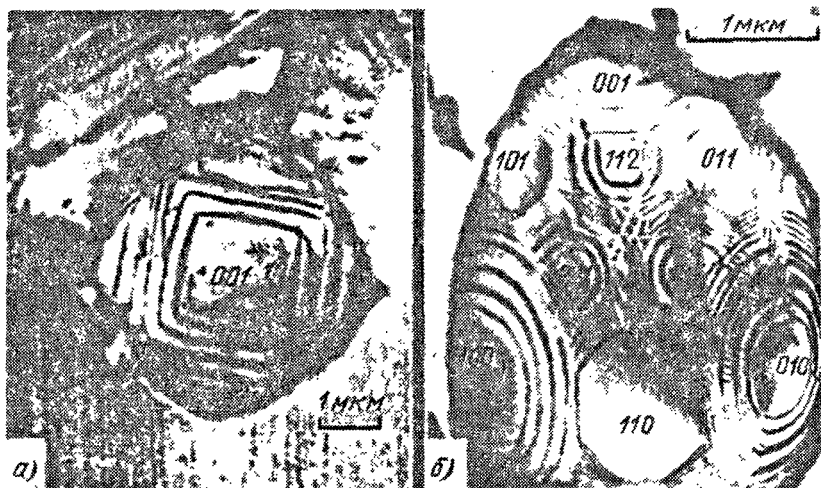


Рис. 5.3. Тонкая структура поверхности пор в молибдене [6]: а) и б) поры в различно ориентированных зрнах.

”растекается” по ней. Из (5.12) следует, что в случае двух зерен, симметрично повернутых относительно границы, угол  $\varphi^*$  определяется условием

$$\varphi^* = (\alpha_1 \alpha_2 / \alpha)^{1/2}, \quad (5.13)$$

т.е.  $\varphi^* \approx 20 - 30^\circ$ . Возможно, изложенными соображениями об угле  $\varphi^*$  объясняется то, что в поликристаллических металлах, богатых порами, встречается большое количество границ, свободных от пор.

Заметим, что истинный профиль поверхности поры в реальной порошковой прессовке осложняется тем, что, как правило, пору ограняют неминимальные поверхности соприкасающихся порошинок. Так как в кристаллических телах минимум площади поверхности и минимум поверхностной энергии реализуется не совместно, поверхности, которые ограняют пору, покроются ступенями естественной шероховатости [6]. Связанное с этим развитие поверхности поры компенсируется появлением участков плоскостей, поверхностная энергия которых мала.

Таким образом, поверхность реальной поры в порошковой прессовке имеет тонкую структуру, характерный линейный размер которой существенно меньше размера собственно поры. Отчетливо тонкая структура поверхности поры в молибдене электронно-микроскопически наблюдалась в [6] (рис. 5.3).

В заключение параграфа вычислим каждое из трех слагаемых избыточной свободной энергии кристалла с порой (5.1), предположив, что коэффициент поверхностного натяжения изотропен, а пора сферическая и имеет радиус  $R$ . Учет возможной анизотропии коэффициента поверхностного натяжения, усложнив расчеты, незначительно изменит результат.

Величина  $\mathcal{F}_S$ , очевидно, равна  $\mathcal{F}_S = 4\pi R^2 \alpha$ . Величину  $\mathcal{F}_y$  вычислим в предположении, что пора пуста, т.е. газовое давление, противодействующее лапласовскому, отсутствует.

В этом случае

$$\mathcal{F}_y = \frac{1}{2E} \int_R^{\infty} \sigma_{rr}^2(r) 4\pi r^2 dr,$$

где  $\sigma_{rr}$  — радиальная компонента тензора напряжений. В случае, если к бесконечно удаленной поверхности кристалла, в центре которого расположена пора, давление не приложено, величина  $\sigma_{rr} = - (2\alpha/R) (R/r)^3$ . Интегрируя приведенное уравнение, получим  $\mathcal{F}_y = 8\pi\alpha^2 R/3E$ . Заметим, что последняя формула следует из определения  $\mathcal{F}_y = P^2 V/2E$ , где  $V = 4\pi R^3/3$  — объем поры, а  $P = -2\alpha/R$  — давление, приложенное к ее поверхности. Такой записью  $\mathcal{F}_y$  отражено то обстоятельство, что упругая энергия матрицы, содержащей изолированную пору, равна упругой энергии под лапласовским давлением того вещества матрицы, которое было удалено из поры при ее образовании.

Величина  $\mathcal{F}_g = \mathcal{F}_{g1} V$ , где  $\mathcal{F}_{g1} = 3nkT/2$  имеет смысл энергии газа в единичном объеме поры. Так как  $n = P_g/kT$ , то  $\mathcal{F}_{g1} = 3P_g/2$ , где  $P_g$  — газовое давление в поре. Таким образом,  $\mathcal{F}_g = 2\pi R^3 P_g$ . В равновесной поре, где газовое и лапласовское давления скомпенсированы (т.е.  $P_g = 2\alpha/R$ ), энергия газа совпадает с энергией, связанной с поверхностью поры.

Легко убедиться в том, что упругая энергия, заключенная в матрице, существенно меньше энергии, связанной с поверхностью поры. Вследствие различной зависимости величин  $\mathcal{F}_S$  и  $\mathcal{F}_y$  от  $R$  формально существует пора такого радиуса  $R^* = 2\alpha/3E$ , когда обсуждаемые энергии равны. При разумных значениях  $\alpha$  и  $E$  оказывается  $R^* \approx 10^{-9}$  см, что меньше межатомного расстояния и, следовательно, лишено смысла.

То обстоятельство, что  $\mathcal{F}_S \gg \mathcal{F}_y$ , дает основание быть уверенным, что свободное залечивание поры, главным образом, обусловлено тенденцией к минимизации свободной поверхностной энергии поры, а не упругой энергии, определяемой искривленностью ее поверхности.

## § 5.2. Поле напряжений вокруг изолированной поры

Распределение напряжений вокруг изолированной поры и их величина существенно определяют и механизм, и кинетику переноса массы, сопутствующего залечиванию поры.

Рассмотрим вначале задачу о распределении напряжений вокруг изолированной сферической поры, которая расположена в изотропной сплошной среде.

Решение [9] задачи о напряжениях и деформации полого шара ( $R_2$ ) со сферической полостью в центре ( $R_1$ ), полученное методами теории сплошной среды, приводит к следующему выражению для деформации:

$$\epsilon = ar + b/r^2, \quad (5.14)$$

$a$  и  $b$  — константы, зависящие от  $R_1$ ,  $R_2$  и условий на границах. В связи со сферической симметрией деформация  $\epsilon$  является функцией только  $r$  — расстояния от центра полости до точки, где определяется деформация. Компоненты тензора деформации определяются соотношениями

$$\epsilon_{rr} = a - b/r^3, \quad \epsilon_{\theta\theta} = \epsilon_{\varphi\varphi} = a + b/r^3. \quad (5.15)$$

Воспользовавшись соотношением между компонентами тензора напряжения ( $\sigma_{ik}$ ) и тензора деформации ( $\epsilon_{ik}$ ) для случая однородных деформаций, можно получить формулу, определяющую  $\sigma_{ik}$ <sup>1)</sup>:

$$\sigma_{ik} = E[\epsilon_{ik} + \epsilon_{11}\delta_{ik}\nu(1 - 2\nu)^{-1}](1 + \nu)^{-1}.$$

В частности, величина радиальной компоненты тензора напряжений записывается в виде

$$\sigma_{rr} = aE/(1 - 2\nu) - 2bE/r^3(1 + \nu). \quad (5.16)$$

В (5.16)  $E$  — модуль Юнга,  $\nu$  — коэффициент Пуассона среды.

В общем случае, требуя, чтобы  $\sigma_{rr} = -P_1$  при  $r = R_1$  и  $\sigma_{rr} = -P_2$  при  $r = R_2$ , константы  $a$  и  $b$  можно определить по формулам

$$\begin{aligned} a &= (1 - 2\nu)(P_1R_1^3 - P_2R_2^3)/E(R_2^3 - R_1^3), \\ b &= (1 + \nu)R_1^3R_2^3(P_1 - P_2)/E(R_2^3 - R_1^3). \end{aligned} \quad (5.17)$$

В дальнейшем изложении важны формулы, определяющие распределение напряжений вокруг поры, к поверхности которой приложено давление  $P_1 = P$  при  $P_2 = 0$ . В общем случае, когда  $R_1 < R_2$

$$\sigma_{rr} = PR_1^3(1 - R_2^3/r^3)/(R_2^3 - R_1^3), \quad \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\varphi\varphi} = PR_1^3(1 + R_2^3/r^3)/(R_2^3 - R_1^3). \quad (5.18)$$

В случае бесконечно протяженной среды ( $R_1 = R, R_2 = \infty$ )

$$\sigma_{rr} = -P(R/r)^3, \quad \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\varphi\varphi} = P(R/r)^3. \quad (5.19)$$

Давление  $P$  в общем случае может определяться как лапласовским давлением, обусловленным искривленностью поверхности поры, так и давлением газа, находящегося в ней.

Распределение напряжений вокруг изолированной сферической поры, расположенной в неограниченной среде, подверженной равномерному всестороннему сжатию давлением  $P_2 = P$  ( $R_1 = R, R_2 = \infty, P_1 = 0$ ), определяется формулами

$$\sigma_{rr} = -P(1 - R^3/r^3), \quad \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\varphi\varphi} = -P(1 + R^3/2r^3). \quad (5.20)$$

При рассмотрении вопроса о залечивании изолированной поры под влиянием давления, приложенного извне, существенным является то, что на границе поры сдвиговые напряжения  $\sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\varphi\varphi} = -3P/2$  превосходят давление на бесконечности.

Применительно к задаче об эмиссии дислокационных петель сферической порой под влиянием гидростатического сжатия соотношения (5.20) удобно переписать в декартовых координатах

$$\sigma_{ik} = -P[\delta_{ik} + (\delta_{ik} - 3x_i x_k/r^2)R^3/2r^3],$$

где  $x_i, x_k$  — текущие координаты.

1) Напомним, что  $\delta_{ik}$  — символ Кронекера:  $\delta_{ik} = \begin{cases} 0 & \text{при } i \neq k, \\ 1 & \text{при } i = k. \end{cases}$

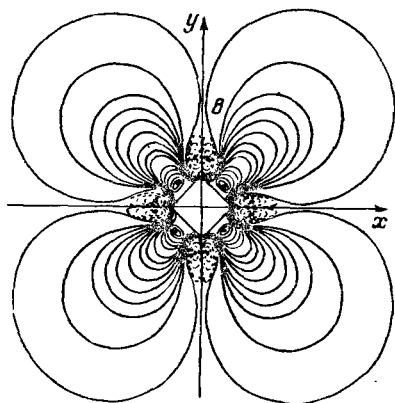


Рис. 5.4. Распределение сдвиговых напряжений вокруг квадратной полости [7].

Как это следует из последней формулы, сдвиговые напряжения в экваториальной плоскости, проходящей через пору в условиях, когда размер образца можно считать бесконечно большим, определится соотношением

$$\sigma_{xy} = 3PR^3xy/2(x^2 + y^2)^{5/2}. \quad (5.20a)$$

Из приведенной записи  $\sigma_{xy}$  следует, что сдвиговые напряжения достигнут максимального значения на той окру-

жности на поверхности поры, диаметр которой из центра поры виден под углом  $90^\circ$ . Величина этих напряжений равна  $(3/4)P$ . В рассматриваемом случае сферической поры и нормальные и сдвиговые напряжения сферически симметричны.

Последовательное решение задачи о распределении напряжений вокруг поры произвольной формы отсутствует в связи с большими трудностями аналитического описания. Однако решение в случае плоской задачи теории упругости для пор, ограниченных гладкой кривой, сколь угодно близко приближающейся к многограннику, может быть получено методами теории функций комплексного переменного, использующими конформное отображение многогранника на круг. В работе [7] указанным методом были вычислены контуры равных сдвиговых напряжений вокруг квадратной полости (рис. 5.4), форма которой близка к сечению плоскостью (100) пор в монокристаллах типа NaCl.

В [7] показано, что распределение сдвиговых напряжений вокруг квадратной поры обнаруживает некоторые особенности. Так выяснилось, что вблизи вершин имеются области со сдвиговыми напряжениями противоположного знака (область *B* на рис. 5.4). Наибольшие напряжения, достигаемые на поверхности поры, оказываются равными  $0,45P$  (а не  $0,75P$  как для сферы). Достигаются они, как и для сферы, в точках контура, видимого из центра поры под углом  $90^\circ$ . По мере приближения к углам напряжения медленно уменьшаются, а затем в вершинах квадрата резко спадают до нуля.

Описанные особенности распределения напряжений вокруг ограниченных пор существенно влияют и на эволюцию формы залечивающейся поры и на геометрию дислокационной структуры матрицы вблизи поры.

### § 5.3. Распределение вакансий вокруг изолированной сферической поры в кристалле

Из общих соображений ясно, что, если напряжения, приложенные к поверхности поры в связи с ее искривленностью или в связи с наличием внешнего давления, не скомпенсированы внутренним газовым давлением, в матрице вокруг поры должно сформироваться некоторое распределение вакансий

$c_v(r)$ , обуславливающее их поток по направлению к поре или от нее. Таким образом, распределение вакансий вокруг поры должно существовать в кинетическом режиме, при наличии диффузионного потока, изменяющего объем поры.

В связи со сделанным замечанием естественно ожидать, что это распределение должно зависеть от причин, которые могут повлиять на обсуждаемый диффузионный поток. Во-первых, распределение должно зависеть от того, будет ли лимитирующим звеном процесса собственно диффузионный транспорт, зависящий от коэффициента диффузии в решетке, или процессы на границе пора—матрица, где происходит эмиссия и поглощение вакансий в процессе изменения объема поры. Во-вторых, плотность потока существенно должна зависеть от плотности и характера источников и стоков вакансий, распределенных в матрице, содержащей пору. И от этого, следовательно, должно зависеть стационарное распределение вакансий. И, наконец, в-третьих, распределение может оказаться специфическим в упорядоченных структурах типа металлических упорядоченных сплавов или ионных кристаллов, где диффузия в собственных подрешетках, как правило, происходит при различных коэффициентах, что, естественно, должно существенно повлиять на стационарное распределение вакансий.

Подробное рассмотрение задачи о распределении вакансий вокруг изолированной поры существенно для последовательного рассмотрения многих задач из области физики спекания — кинетики собственно спекания (уменьшение объема изолированной поры), диффузионной коалесценции ансамбля пор, формирования приграничных плотных корок (корковое спекание), преобразование формы пор и др. В данном параграфе рассматривается распределение вакансий вокруг изолированной сферической поры в предположении изотропности кристалла, когда возможная ориентационная зависимость коэффициентов диффузии и поверхностного натяжения не учитывается.

Вначале обсудим распределение вакансий в кристалле, где имеется один сорт вакансий, в предположении, что единственно возможным их источником (или стоком) является поверхность поры.

Рассмотрим [8] для этого распределение химического потенциала вакансий  $\mu_v(r)$ . Предположим, что распределение  $\mu_v(r)$  стационарно, т.е.  $d\mu_v(r)/dt = 0$ . Стационарность будет иметь место при условии, что время эксперимента существенно превосходит характерное время подстройки диффузионного поля к условиям, меняющимся на границе пора—матрица в процессе ее диффузионного залечивания.

Применительно к сферической поре, искомая зависимость  $\mu_v(r)$  определяется дифференциальным уравнением

$$\nabla^2 \mu_v = \partial^2 \mu_v / \partial r^2 + (2/r) \partial \mu_v / \partial r = 0, \quad (5.21)$$

которое должно быть решено с учетом следующих граничных условий:

$$\mu_v(r) |_{r=R} = \mu_{v0} + 2\alpha \omega / R, \quad \mu_{v\infty} = \mu_{v0} + \Delta \mu_{v\infty}, \quad D_v \nabla \mu_v |_{r=R} = \beta \omega \delta \mu_v,$$

где

$$\delta \mu_v = \mu_v(r) |_{r=R} - \mu_v(R), \quad \Delta \mu_{v\infty} = kT \Delta c_{v\infty} / c_{v0}.$$

$\delta \mu_v$  — скачок химического потенциала вакансии вблизи поверхности поры,



обусловленный необходимостью затраты энергии на ее отрыв от поверхности,  $\mu_v(r)|_{r=R}$  — химический потенциал вакансий у поверхности при нулевой энергии отрыва,  $\mu_v(R)$  — химический потенциал вакансий, определяемый их неискаженным распределением вокруг поры.

Третьим из записанных граничных условий учтена непрерывность потока вакансий на границе матрицы—включение. Величина  $\Delta c_{v\infty}/c_{v0}$  определяет независящее от времени и искусственно поддерживаемое вдали от поры отклонение истинной концентрации вакансий от равновесной. Это отклонение может быть обусловлено растягивающим или сжимающим давлением, действием источника вакансий в диффузионной зоне и др. В первом, практически важном случае, когда  $\Delta\mu_{v\infty} = P\omega$ , величина

$$|\Delta c_{v\infty}/c_{v0}| = P\omega/kT. \quad (5.22)$$

Решением уравнения (5.21) является функция вида  $\mu_v(r) = A + B/r$ . Определив константы  $A$  и  $B$  из граничных условий, получим искомую зависимость  $\mu_v(r)$ :

$$\mu_v(r) = \mu_{v0} + \Delta\mu_{v\infty} + \gamma(\Delta\mu_{v\infty} - 2\alpha\omega/R)R/r, \quad \gamma = \beta\omega R/(D_a + \beta\omega R). \quad (5.23)$$

Найденной зависимости  $\mu_v(r)$  соответствует некоторое распределение концентрации вакансий  $c_v(r)$ . С учетом известной связи между  $\mu_v$  и  $c_v$   $\mu_v(r) - \mu_{v0} = kT \ln c_v(r)/c_{v0} \approx kT \Delta c_v(r)/c_{v0}$ , из (5.23) следует зависимость

$$\Delta c_v(r)/c_{v0} = \Delta c_{v\infty}/c_{v0} - \gamma(\Delta c_{v\infty}R/c_{v0} - \delta)/r, \quad \delta = 2\alpha\omega/kT. \quad (5.24)$$

Рассмотрим предельные ситуации.

1.  $D_a \ll \beta\omega R$ . В этом случае поток вакансий ограничен их подвижностью в объеме кристалла и соотношение (5.24) преобразуется к виду

$$\Delta c_v(r)/c_{v0} = \Delta c_{v\infty}/c_{v0} - (R\Delta c_{v\infty}/c_{v0} - \delta)/r. \quad (5.25)$$

2.  $D_a \gg \beta\omega R$ . В этом случае распределение вакансий вблизи сферической поверхности существенно зависит от кинетики процессов на границе и определяется формулой

$$\Delta c_v(r)/c_{v0} = \Delta c_{v\infty}/c_{v0} - (R\Delta c_{v\infty}/c_{v0} - \delta)\beta\omega R/D_a r. \quad (5.26)$$

Применительно к практически важной ситуации, когда пересыщение решетки вакансиями вдали от поры, поддерживается сжимающим гидростатическим давлением  $P$ , не превосходящим предела упругости, распределение вакансий вблизи поры, определится формулой, которая следует из (5.24) и (5.22)

$$\Delta c_v(r)/c_{v0} = [2\alpha/r - P(1 - R/r)]\omega/kT. \quad (5.27)$$

На рис. 5.5 представлены распределения вакансий вблизи изолированной поры при различных давлениях всестороннего сжатия и различных соотношениях между константами, определяющими поток вакансий.

Обсудим теперь влияние стоков и источников вакансий, хаотически расположенных в матрице, на характер распределения вакансий вблизи поры. Не детализируя конкретно структуру источников и стоков (дислокации, межузельные петли и др.), будем учитывать, что в пределах ансамбля

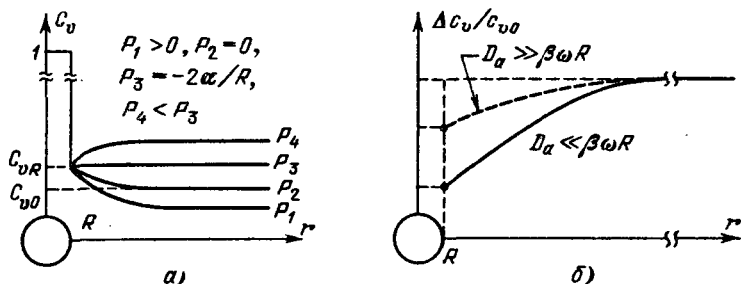


Рис. 5.5. а) Распределение вакансий вблизи изолированной поры в металле при различных давлениях всестороннего сжатия. б) Распределение вакансий вблизи заживающейся поры.

среднее расстояние между стоками  $\lambda_v$  и что они обладают совершенной поглощательной способностью, то есть столкновение вакансии со стоком означает ее поглощение. Время жизни атомарной вакансии до ее поглощения стоком  $\tau_v$  является константой обсуждаемой системы, так что  $\lambda_v \approx (D_v \tau_v)^{1/2}$ . Для упрощения формул также предположим, что вдали от поры  $\Delta c_{v\infty} / c_{v0} = 0$ .

Уравнение, описывающее эволюцию распределения вакансий вблизи поры, имеет вид

$$dc_v/dt = D_v \nabla^2 c_v - c_{v0}/\tau_v + c_v/\tau_v, \quad (5.28)$$

где вторым и третьим слагаемыми в правой части учитываются рождения вакансий источниками и их поглощение стоками. Введя обозначение  $\Delta c_v = \Lambda = c_v - c_{v0}$ , уравнение (5.28) для стационарного режима, когда  $dc_v/dt = 0$ , можно переписать в виде

$$\nabla^2 \Lambda = \psi^2 \Lambda, \quad \psi = \lambda_v^{-1}. \quad (5.29)$$

Решение уравнения (5.29) следует искать в виде выражения

$$\Lambda(r) = [L \exp(-\psi r) + M \exp(\psi r)]/r,$$

константы в котором, как это следует из граничных условий,

$$\Lambda|_{r=\infty} = 0, \quad \Lambda|_{r=R} = \Lambda_R = c_{v0} \omega \sigma_{rr} / kT$$

оказываются следующими:

$$L = \Lambda_R R \exp(\psi R), \quad M = 0.$$

Итак,

$$\Lambda(r) = \Lambda_R \exp[-\psi(r - R)]R/r.$$

После очевидных преобразований получим

$$\Delta c_v(r)/c_{v0} = \omega \sigma_{rr} \exp[-\psi(r - R)]R/rkT. \quad (5.30)$$

Рассмотрим физически существенные предельные случаи.

1.  $\psi R \ll 1$ . Этот случай ( $\lambda_v \gg R$ ) соответствует малой концентрации источников и стоков вакансий, когда можно полагать, что пора находится в бездефектном монокристалле. В этом случае  $\exp(\psi R) \approx \exp(\psi r) \approx 1$

и, следовательно, во всем интервале значений  $r$   $\Delta c_v(r)/c_{v0} = \omega \sigma_{rr} R/rkT$ , что совпадает с (5.27) при  $P = 0$  и  $\sigma_{rr} = 2\alpha/R$ .

2.  $\psi R \gg 1$ . В этом случае ( $\lambda_v \ll R$ ) концентрация источников и стоков вакансий очень велика и пересыщение вакансиями вблизи поры практически отсутствует.

Рассмотрим теперь задачу о распределении вакансий вокруг изолированной поры в ионном монокристалле типа NaCl [10]. В данном случае кристаллическая решетка может быть представлена как совокупность двух подрешеток, каждая из которых заселена ионами (и соответственно вакансиями), несущими на себе заряды различных знаков ( $\pm e$ ). Стационарное распределение вакансий вокруг изолированной поры в такой структуре должно быть найдено с учетом того, что вследствие различной диффузионной подвижности анионных и катионных вакансий вблизи поверхности поры возникает нескомпенсированное скопление зарядов и вследствие этого установится некоторое сферически симметричное распределение потенциала.

Распределение концентрации анионных ( $c_{v+}$ ) и катионных вакансий ( $c_{v-}$ ) и потенциала  $\varphi'$  описывается совместным решением уравнений диффузии и уравнения Пуассона:

$$\partial c_{v\pm} / \partial t = D_{v\pm} (\Delta c'_{v\pm} \pm e c_{v0} \Delta \varphi' / kT), \quad (5.31)$$

$$\Delta \varphi' = -4\pi e (c'_{v+} - c'_{v-}) / \epsilon \omega, \quad (5.32)$$

$\epsilon$  — диэлектрическая постоянная кристалла. В (5.31) и (5.32)

$$c'_{v\pm}(x) = c_{v\pm}(x) - \tilde{c}_{v\pm}(x), \quad \varphi'(x) = \varphi(x) - \tilde{\varphi}(x),$$

где  $\tilde{c}_{v\pm}(x)$  и  $\tilde{\varphi}(x)$  — равновесные значения концентраций и потенциала, обусловленные наличием собственно поверхности поры безотносительно к ее искривленности, которая и обуславливает диффузионные потоки вакансий от поры. В стационарном режиме из (5.31) следует

$$\Delta c'_{v+} + e c_{v0} \Delta \varphi' / kT = 0, \quad \Delta c'_{v-} - e c_{v0} \Delta \varphi' / kT = 0. \quad (5.33)$$

Вводя обозначения

$$\eta = (c'_{v+} + c'_{v-}) / 2c_{v0}, \quad \zeta = (c'_{v+} - c'_{v-}) / 2c_{v0}, \quad \chi = e\varphi' / kT,$$

получим из (5.31)–(5.33) полную систему уравнений, описывающих распределения  $c'_{v\pm}(x)$  и  $\varphi'(x)$ , в виде

$$\Delta \eta = 0, \quad \Delta \zeta = f^2 \zeta, \quad \Delta \chi = -f^2 \zeta, \quad (5.34)$$

где  $f = (8\pi e^2 c_{v0} / \omega \epsilon kT)^{1/2}$ .

Граничные условия, при которых должны быть решены уравнения (5.34), определяются из следующих соображений. Так как анионные и катионные вакансии могут появляться и исчезать лишь спаренно<sup>1)</sup>, из

<sup>1)</sup> Подробно о равновесных концентрациях вакансий в упорядоченной двухкомпонентной структуре в [10].

условий равновесия по отношению к появлению и исчезновению пар вакансий вблизи поверхности, к которой приложены нормальные напряжения  $\sigma_{rr}$ , следует

$$\eta = \omega \sigma_{rr} / kT. \quad (5.35)$$

Записанное соотношение играет роль первого граничного условия. Второе граничное условие можно получить из требования равенства потоков анионных и катионных вакансий

$$J_{v+} = J_{v-},$$

или, согласно (5.31),

$$D_{v+} \left( \frac{\partial c'_{v+}}{\partial n} + \frac{e c_{v0}}{kT} \frac{\partial \varphi'}{\partial n} \right)_S = D_{v-} \left( \frac{\partial c'_{v-}}{\partial n} - \frac{e c_{v0}}{kT} \frac{\partial \varphi'}{\partial n} \right)_S. \quad (5.36)$$

Воспользовавшись ранее введенными обозначениями, последнее соотношение удобно переписать в виде условия

$$\partial \xi / \partial n + \kappa \partial \eta / \partial n + \partial \chi / \partial n = 0, \quad \kappa = (D_{v+} - D_{v-}) / (D_{v+} + D_{v-}), \quad (5.37)$$

являющегося вторым граничным условием.

В случае сферической поры ( $\sigma_{rr} = -2\alpha/R$ ), расположенной в кристалле, к внешней границе которого приложены напряжения  $\sigma_{rr}^\infty = P_0$ , распределение анионных и катионных вакансий, следующее из (5.34) с учетом условий (5.35) и (5.37)<sup>1)</sup>, определяется соотношениями

$$\eta(r) = [P_0(1 - R/r) - 2\alpha/r] \omega / kT, \quad (5.38)$$

$$\xi(r) = \kappa \omega R (P_0 + 2\alpha/R) \exp[-f(r - R)] / rkT(1 + fR). \quad (5.39)$$

Так как  $2\xi = (c'_{v+} - c'_{v-}) / c_{v0} \neq 0$ , вокруг поры будет сосредоточен нескомпенсированный заряд, величина которого

$$q = N c_{v0} 4\pi \int_R^\infty 2\xi r^2 dr.$$

Учтя (5.39) и считая число узлов решетки в единице объема  $N = 1/\omega$ , получим

$$q = q_0(1 + P_0 R / 2\alpha), \quad q_0 = 8\pi \kappa e c_{v0} / f^2 kT. \quad (5.40)$$

Подчеркнем, что возникновение электрического заряда вокруг изолированной поры является эффектом кинетическим. Величина заряда обращается в нуль, если коэффициенты диффузии анионов и катионов совпадают, и приобретает максимальное значение, если один из коэффициентов оказывается пренебрежимо малым по сравнению с другим. Знак заряда определяется знаком более подвижного иона. Заметим также, что в случае, когда к внешней границе кристалла не приложены напряжения, величина  $q$  не зависит от радиуса поры.

<sup>1)</sup> Условия (5.35) и (5.37) следует дополнить условием  $\partial \chi / \partial r |_{r=R} = 0$ , учитывая, что поток поля через замкнутую поверхность поры, внутри которой нет зарядов, равен нулю.

Численные оценки  $q$ , выполненные в предположении, что  $\sigma_{rr}^{\infty} = 0$  и  $\kappa = 1$  (т.е.  $D_{v+} \gg D_{v-}$ ), приводят к малой величине  $q/e \approx 5$ . Этот заряд, однако, становится весьма существенным в случае пористого тела, содержащего ансамбль колоссального количества пор.

В связи с электрической нейтральностью кристалла в целом на внешней поверхности кристалла, содержащего пору (или на некоторой внутренней границе раздела), должен возникнуть заряд, равный по величине и противоположный по знаку тому, который находится вокруг поры. Распределение заряда вокруг внешней границы кристалла, размеры которого  $L \gg R$ , легко найти, считая границу практически плоской. В этом случае

$$\zeta = \zeta_S \exp(-fx). \quad (5.41)$$

Как это следует из (5.39) и (5.41), характерная толщина слоя, в котором находится основное количество заряда вблизи поверхности поры ( $\lambda_R$ ) и вблизи внешней поверхности кристалла ( $\lambda_S$ ), соответственно определяется соотношениями

$$\lambda_R \approx R/(1+fR), \quad \lambda_S \approx 1/f.$$

Оценка  $\lambda_R$  сделана в приближении  $\partial\zeta(r)/\partial r|_{r=R} \approx \zeta(R)/R$ , а  $\lambda_S$  — в приближении  $\zeta(\lambda_S) \approx \zeta_S e^{-1}$ .

Воспользовавшись приведенной оценкой величины  $\lambda_S$ , можно полный заряд у внешней поверхности определить с помощью соотношения

$$q_S \approx 2\zeta_S Nc_{v0} \lambda_S S = 2ec_{v0} \zeta_S S/f\omega. \quad (5.42)$$

Из условия компенсации заряда, расположенного вокруг поры и вблизи поверхности,  $q + q_S = 0$  следует выражение для  $M_S$ :

$$\zeta_S = \zeta(R) (R/L)^2 \lambda_R / \lambda_S = -\zeta(R) (R/L)^2 fR/(1+fR).$$

На рис. 5.6 с учетом сделанных замечаний о компенсации заряда в пределах кристалла и соотношений (5.38), (5.39) и (5.41) схематически

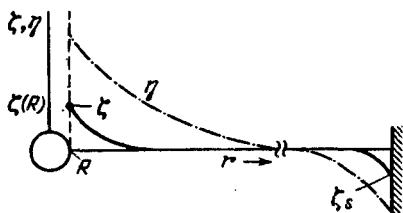


Рис. 5.6. Распределение анионных и катионных вакансий вблизи изолированной поры в ионном кристалле [10].

изображено распределение анионных и катионных вакансий вдоль радиуса в кристалле сферической формы, в центре которого расположена пора.

Средняя концентрация вакансий вдали от поры может существенно измениться из-за наличия локальных источников напряжений различного происхождения (инородные включения, поры, дислокации и др.). Обусловленное этими напряжениями пересыщение вакансиями пропорционально напряжению, усредненному по объему, большему по сравнению с объемом, где локализован одиночный источник напряжений.

## ЗАЛЕЧИВАНИЕ ИЗОЛИРОВАННОЙ ПОРЫ (НЕПОРОГОВЫЕ МЕХАНИЗМЫ)

Процесс залечивания поры в аморфной или кристаллической матрице всегда сопровождается понижением энергии системы, обусловленной либо фактом наличия поры, либо действием сил внешних по отношению к матрице, содержащей пору. Осуществляющийся при этом поток вещества в объем поры, вообще говоря, может происходить как непороговыми, так и пороговыми механизмами.

В данной главе обсуждаются механизмы непорогового течения вещества в объем изолированной поры в матрице, являющейся ньютоновской средой, деформирующейся непорогово. К числу непороговых заведомо относится механизм вязкого течения вещества аморфной матрицы.

В кристаллическом теле конкретный механизм непорогового залечивания поры может оказаться [1] различным при различных соотношениях между линейным размером поры  $R$  и характерным средним линейным расстоянием  $\bar{l}$  между источниками и стоками вакансий, зависящим от распределения и плотности дефектов в реальном кристаллическом теле (среднее расстояние между дислокациями, размеры зерна, мозаичного блока и др.) Как известно, величина  $\bar{l}$  при прочих равных условиях определяет эффективную вязкость кристаллического тела.

В случае, когда  $\gamma = R/\bar{l} \ll 1$ , пора расположена в одном элементе структуры или идеальном монокристалле (рис. 6.1, а) и определяющим будет механизм диффузионного растворения поры. Этот механизм заключается в повакансионном растворении поры в окружающей кристаллической среде с последующей диффузией вакансий к ближайшему стоку, которым, в частности, может явиться либо внешняя поверхность образца, либо граница элемента структуры, не пересекающая пору. При  $\gamma \gg 1$  пора оказывается расположенной в дефектной среде (рис. 6.1, б), которая может рассматриваться как однородная изотропная вязкая среда с коэффициентом вязкости  $\eta = \eta(\bar{l})$ . В этом случае пора залечивается с помощью диффузионно-вязкого течения вещества в полость поры, и формальная связь  $R = R(\eta, t)$  должна быть такой же, как и в случае аморфного тела, с тем, однако, существенным отличием, что коэффициент вязкости не является константой вещества, зависящей лишь от температуры, а определяется также количеством и характером распределения дефектов в кристалле.

Общим для случаев  $\gamma \ll 1$  и  $\gamma \gg 1$  является однородность среды, содержащей пору, в пределах области порядка объема поры. Между тем, и с принципиальной и с прикладной точек зрения важным является случай, когда пора расположена на границе между зернами или на пересечении

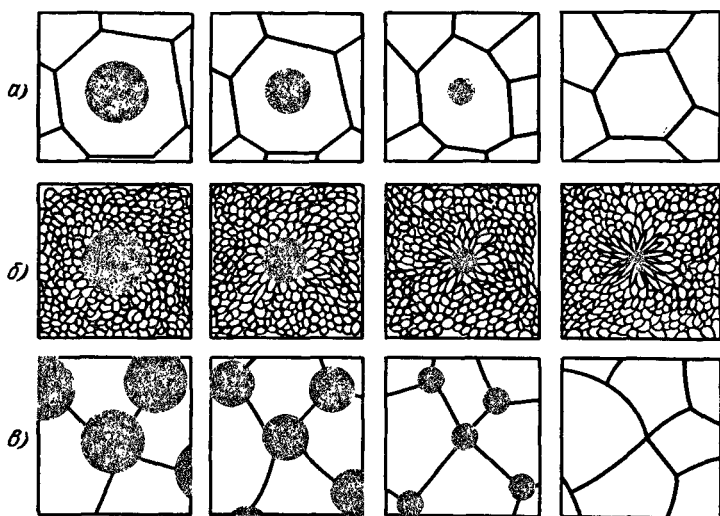


Рис.6.1. Схемы залечивания изолированной поры: а)  $\gamma < 1$ ; б)  $\gamma > 1$ ; в)  $\gamma \approx 1$ .

нескольких границ (рис. 6.1, в). Этот случай далее рассматривается специально.

Существенным для обсуждаемой проблемы является и такой ее аспект: пора и заключенный в ней газ. Его рассмотрение также содержится в главе.

Отдельно рассмотрены также кинетика залечивания поры в ионном кристалле, где перемещение анионных и катионных вакансий может происходить лишь в собственных подрешетках, и кинетика перемещения одиночной поры в поле внешних сил.

### § 6.1. Залечивание изолированной поры в однородной изотропной среде

В этом параграфе рассматриваются различные аспекты задачи о залечивании изолированной поры в однородной сплошной среде под влиянием давлений Лашасовского и приложенного извне, заведомо недостаточных для эмиссии вакансионных дислокационных петель из объема залечивающейся поры. При создаваемых в матрице напряжениях дислокационные источники оказываются недействующими. Заметим также, что наличие в кристаллической матрице хаотически расположенных источников и стоков вакансий будем полагать не нарушающим ее однородности в интересующем нас смысле.

а. *Механизм вязкого течения* [1]. Пусть изолированная пора радиуса  $R$  расположена в изотропной ньютоновской среде, где деформация происходит при сколь угодно малых напряжениях и скорость деформации пропорциональна первой степени напряжений. Применительно к такой среде, соотношение, описывающее связь между тензором напряжений  $\sigma_{ik}$  и тензором скорости деформации  $v_{ik} = (1/2)(\partial v_i/\partial x_k + \partial v_k/\partial x_i)$ , имеет вид

$$\sigma_{ik} = -P\delta_{ik} - \eta v_{ik}, \quad P = P_{II}/3. \quad (6.1)$$

В аморфных средах коэффициент вязкости  $\eta$  является температурно зависящей константой вещества среды. В кристаллических средах, линейный размер элемента структуры  $l$  которых существенно меньше размера поры,  $\eta$  зависит не только от сорта вещества, но и от  $l$ .

Учтя, что радиальная компонента скорости деформации  $v_{rr} = -2v_r/r$ , соотношение (6.1) можно записать в форме

$$\sigma_{rr} = -P + 2\eta v_r/r. \quad (6.2)$$

Полагая, что одиночная пора расположена в бесконечной вязкой среде так, что к поверхности поры приложено капиллярное (лапласовское) давление  $\sigma_{rr} = P_k = 2\alpha/R$ , а на бесконечности  $\sigma_{rr} = -P$ , легко из уравнения (5.18) получить выражение, определяющее  $\sigma_{rr}$ :

$$\sigma_{rr} = -P + (P_k + P)(R/r)^3. \quad (6.3)$$

Требуя равенства между (6.2) и (6.3), легко получить кинетическое уравнение

$$2\dot{R}/R = -(P_k + P)/\eta. \quad (6.4)$$

Интегрируя это уравнение с учетом начального условия  $R = R_0$  при  $t = 0$ , получим

$$t = (2\eta/P) \ln [(2\alpha + R_0P)/(2\alpha + RP)]. \quad (6.5)$$

Из (6.5) следует, что время, в течение которого пора полностью залечивается (т.е.  $R = 0$ ), определяется соотношением

$$\tau = (2\eta/P) \ln(1 + R_0P/2\alpha). \quad (6.6)$$

В предельном случае малых давлений ( $P \ll 2\alpha/R_0$ ) из (6.5) легко получить закон

$$R = R_0 - \alpha t/\eta, \quad (6.7)$$

совпадающий с точностью до множителя порядка единицы (перед отношением  $\alpha/\eta$ ) с найденным Френкелем [2], который определял закон  $R(t)$ , приравнивая работу сил внутреннего трения уменьшению свободной энергии поверхности залечивающейся поры. В ином предельном случае, когда  $P \gg 2\alpha/R_0$ , решение уравнения (6.5) для начальной стадии процесса, т.е. до значений  $R$ , когда  $t \ll 2\eta/P$ , свидетельствует о том, что радиус поры со временем уменьшается по закону

$$R = R_0(1 - Pt/2\eta). \quad (6.8)$$

Из выражения (6.4.) следует, что радиус поры уменьшается или увеличивается в зависимости от знака величины  $(2\alpha/R + P)$ . При  $P < -2\alpha/R_0$  объем поры будет со временем увеличиваться.

Применительно к кристаллическим телам интерес представляет случай, когда вязкое течение среды осуществляется вследствие самосогласованного изменения формы большого количества блоков, окружающих пору (рис. 6.1, б). При залечивании поры изменение формы блоков происходит в процессе перемещения их центров тяжести по направлению к центру поры. Описываемый процесс может определить кинетику залечивания поры именно в случае, когда радиус поры существенно превосходит средний линейный размер блока. Заметим, что в рассматриваемом



случае изолированной поры диффузионно-вязкое преобразование формы отдельного блока должно сопровождаться появлением радиальной текстуры, когда средний размер блоков, примыкающих к поре, уже нельзя характеризовать одной величиной  $l$ . Вследствие роста блоков в радиальном направлении относительная скорость  $\dot{R}/R$  уменьшается. Подробное исследование роли текстурирования блоков вблизи поры в процессе ее залечивания выполнено в работе И.М. Лифшица [3].

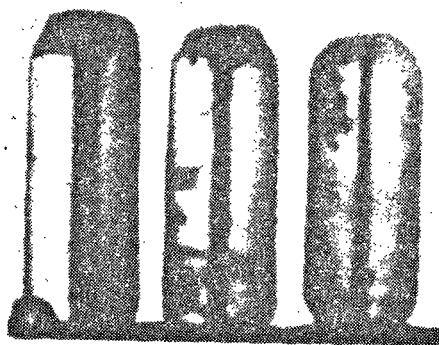
Одиночные дислокации, расположенные вокруг поры, перемещаясь в поле напряжений, заданных искривленностью ее поверхности, определяют эффективную вязкость среды  $\eta \sim \rho^{-1}$  (см. (1.21) и (1.30)). Излагавшиеся ранее соображения о роли одиночных дислокаций в механизме непороговой диффузионно-вязкой ползучести под влиянием извне приложенных напряжений относятся и к вязкому течению среды в процессе залечивания поры. В частности, процесс россыпи дислокационных границ, активно происходящий при напряжениях, когда иные источники одиночных дислокаций "заперты" [4], и при залечивании поры влияет на величину эффективной вязкости.

Изложенные расчеты, и в частности соотношение (6.7), наиболее просто проверялись в опытах [5, 6], где велось наблюдение за самопроизвольным уменьшением внутреннего диаметра стеклянного капилляра при высокой температуре. Капиллярный канал является двумерным аналогом сферической поры. Решение задачи об уменьшении диаметра канала капилляра приводит к соотношению, которое отличается от (6.7) множителем порядка единицы перед отношением  $\alpha/\eta$ . Капилляр — удобный объект для изучения самопроизвольного залечивания изолированной поры, так как давление газа внутри канала (двумерная пора!) в связи с тем, что он не замкнут, остается неизменным в процессе залечивания и равным внешнему давлению. Опыты в [5, 6] выполнялись с капиллярами простого силикатного стекла, нагреваемыми в горизонтальной трубчатой печи. Во избежание искривления под действием собственного веса образец приводился во вращение с постоянной угловой скоростью 2 об/мин. Диаметр капилляра уменьшается равномерно по длине образца, за исключением краев (рис. 6.2). Экспериментально установленные прямолинейные зависимости  $R(t)$  при различных температурах в [5, 6] использованы для определения вязкости стекла с помощью соотношения  $\eta = \alpha t / (R_0 - R)$ . Вязкость вычислялась в предположении, что  $\alpha = 3 \cdot 10^2$  эрг/см<sup>2</sup> и не зависит от температуры<sup>1)</sup>. Энергия активации вязкого течения простого силикатного стекла, найденная по температурной зависимости коэффициента вязкости, оказалась равной  $Q = 8,8 \cdot 10^4$  кал/моль, что близко к данным, имеющимся в литературе.

Кинетика залечивания цилиндрической поры в металлическом монокристалле (Cu, Ag, Al) изучалась в работе [7]. Монокристаллические образцы с цилиндрической порой получались тремя различными способами: кристаллизацией расплава вокруг тонкой цилиндрической молибденовой проволоки, протяжкой цилиндрических трубок через фильеры

<sup>1)</sup> Предположение о независимости поверхностного натяжения  $\alpha$  от температуры разумно в связи с тем, что температурная зависимость вязкости  $\eta$  значительно более сильная, чем  $\alpha$ .

рис. 6.2. Уменьшение диаметра стеклянного капилляра при изотермическом отжиге [5].



с последующим рекристаллизационным отжигом, спеканием трех проволок, контактирующих вдоль образующих. Отличительная особенность структуры изучавшихся образцов заключалась в том, что цилиндрическая пора не пересекалась межзеренными границами, которые соединяют поверхность поры и внешнюю поверхность образца. Пора располагалась в мозаичном монокристалле со средним линейным размером блока  $\bar{l} = 5 \cdot 10^4$  см. Типичные кривые зависимости радиуса поры от времени изотермического отжига, полученные в опытах с медными образцами, изображены на рис. 6.3. На протяжении длительного времени (при  $T = 1070^\circ\text{C}$ ,  $t = 2 \cdot 10^5$  с) радиус пор в согласии с (6.8) линейно убывает со временем. По наклону прямолинейных участков на рис. 6.3 можно найти отношение  $\alpha/\eta = \psi$ , а затем, зная  $\bar{l}$ , коэффициент самодиффузии  $D_a = \psi l^2 kT/\omega\alpha$ , который при  $T = 1070^\circ\text{C}$  оказался равным  $D_a = 2 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с, что близко к значению, следующему из непосредственных измерений. Причина торможения процесса залечивания цилиндрической поры (рис. 6.3) обсуждается далее.

Вязкое течение вещества кристаллической матрицы в пору отчетливо наблюдалось в опытах [27], в которых изучалось залечивание изолированной поры лазерного происхождения в монокристалле NaCl в области предплавильных температур, отстоящих от температуры плавления  $T_f$  на единицы кельвинов. Пора ( $R \approx 3 \cdot 10^3$  см), возникшая в результате выброса вещества в прилегающий объем матрицы, как показывают оценки, находится под сжимающим напряжением  $\sigma \approx 3 \cdot 10^7$  дин/см<sup>2</sup>. Под влиянием этих напряжений изменение размера поры со временем происходит по линейному закону. Обнаруживаемая при этом вязкость матрицы, вычисленная по формуле (6.7), оказывается  $\eta \approx 3 \cdot 10^{11}$  П, что на три порядка меньше вязкости, следующей из экстраполяции значений  $\eta$  из области, удаленной от предплавильной температуры. Аномальное падение вязкости вблизи  $T_f$  подробно исследовано [28, 29] и показано, что оно обусловлено аномальным поведением дислокационной подсистемы. Здесь обращено внимание лишь на то, что при предплавильной температуре кристалличес-

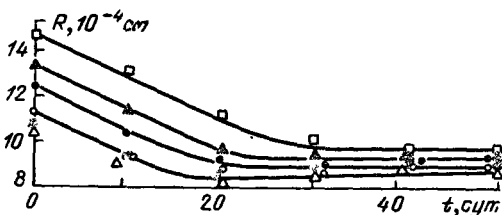


рис. 6.3. Зависимость  $R(t)$  для цилиндрической поры в мозаичном кристалле [7].

кая матрица, содержащая пору, обнаруживает аморфноподобное поведение и поры в ней залечиваются механизмом вязкого течения при аномально малом коэффициенте вязкости.

б. *Механизм диффузионного растворения поры.* Рассмотрим диффузионное растворение поры, учитывая роль граничного и диффузионного звена переноса массы [8]. Скорость залечивания поры подчиняется соотношению

$$\dot{R} = -D_v \nabla c_v|_{r=R}, \quad (6.9)$$

в котором величина  $\nabla c_v$  должна быть вычислена с учетом распределения вакансий вблизи поры, найденного в предыдущей главе. Воспользовавшись формулой (5.24), которая определяет величину  $\Delta c_v(r)/c_{v0}$ , перепишем уравнение (6.9) в виде

$$\dot{R} = -\tilde{D}(R\Delta c_v(\infty)/c_{v0} - \delta)/R^2, \quad \tilde{D} = D_a \beta \omega R / (D_a + \beta \omega R), \quad \delta = 2\alpha \omega / kT, \quad (6.9a)$$

передающем зависимость  $R(t)$  в общем случае, когда поток одновременно определяется и диффузионным и граничным сопротивлением. Легко видеть, что смена механизма, ограничивающего скорость поставки массы в объем поры, будет происходить при  $R^* \approx D_a / \beta \omega$ . В области высоких температур, когда  $D_a \approx 10^9$  см<sup>2</sup>/с,  $\beta \approx 10^{18}$  см<sup>-2</sup> · с<sup>-1</sup> и  $\omega \approx 3 \cdot 10^{23}$  см, оказывается,  $R^* \approx 10^{-4} - 10^{-5}$  см. В области более низких температур величина  $R^*$  оказывается меньшей в связи с тем, что  $\beta$  обнаруживает более слабую температурную зависимость, чем  $D_a$ .

Решим уравнение (6.9) в двух предельных случаях, когда поток определяется либо собственно диффузией, либо граничной кинетикой.

1.  $D_a \ll \beta \omega R$ . В этом случае

$$\dot{R} = -D_a(\Delta c_v(\infty)R/c_{v0} - \delta)/R^2. \quad (6.10)$$

Полагая, что извне к образцу, содержащему пору, приложено сжимающее давление, и учитывая определение  $\delta$  (5.24), получим

$$\dot{R} = -D_a \omega (PR + 2\alpha) / R^2 kT. \quad (6.11)$$

Если давление мало ( $P \ll 2\alpha/R$ ), то из (6.11) следует

$$R^3 = R_0^3 - 6D_a \alpha \omega t / kT \quad (6.12)$$

и соответственно время полного залечивания поры с начальным радиусом  $R_0$

$$\tau_\alpha \approx kTR_0^3 / 6\alpha \omega D_a. \quad (6.12a)$$

При  $P \gg 2\alpha/R$  (однако меньше предела упругости) из (6.10) следует

$$R^2 = R_0^2 - 2D_a \omega Pt / kT \quad (6.13)$$

и соответственно время полного залечивания

$$\int \tau_p \approx kTR_0^2 / 2\omega PD_a. \quad (6.14)$$

2.  $D_a \gg \beta \omega R$ . В этом случае уравнение (6.10) запишется в форме  $\dot{R} = -\beta \omega (\Delta c_v(\infty)R/c_{v0} - \delta) / R$ , или

$$\dot{R} = -\beta \omega^2 (PR + 2\alpha) / RkT. \quad (6.15)$$

При давлении  $P \ll 2\alpha/R$

$$R^2 = R_0^2 - 4\alpha\beta\omega^2 t/kT, \quad \tau_\alpha = kTR_0^2/4\alpha\beta\omega^2. \quad (6.16)$$

При  $P \gg 2\alpha/R$

$$R = R_0 - \beta\omega^2 Pt/kT, \quad \tau_p \approx kTR_0/\beta\omega^2 P. \quad (6.17)$$

Из формулы (6.10) следует, что пора, радиус которой

$$R = R^* = 2\alpha\omega(\Delta c_v(\infty)/c_{v0})^{-1}/kT, \quad (6.18)$$

является критической в том смысле, что ее размер со временем остается неизменным.

Приведенные конечные формулы относятся к собственно спеканию — залечиванию пор. В связи с этим заметим, что общая формула (6.10) дает возможность рассмотреть и случай, когда в матрице вдали от поры, растягивающими напряжениями создано пересыщение, достаточное для того, чтобы пора росла, поглощая вакансии. Для этого необходимо, чтобы  $\Delta c_v(\infty)/c_{v0} \approx -P\omega/kT > 2\alpha\omega/RkT$ , т.е.  $P > -2\alpha/R$ . Случай, когда пора растет из-за газового давления, распирающего ее изнутри, далее рассмотрен специально.

Экспериментально соотношение (6.12) проверялось в работе [9], где изучалась кинетика залечивания цилиндрических изолированных пор, которые пересекаются межзеренными границами, имеющими выход к внешней границе образца. В этом случае уменьшение объема цилиндрической поры осуществляется вследствие ее повакансионного растворения по всей поверхности с последующим уходом вакансий за пределы образца. Как это следует из рис. 6.4, в этом случае закон  $R_0^3 - R^3 \sim t$  выполняется<sup>1)</sup> и следующая из опытов температурная зависимость коэффициента самодиффузии в меди  $D_a = 6,5 \exp(-2,4 \text{ эВ}/kT) \text{ см}^2/\text{с}$  удовлетворительно согласуется с результатами прямых измерений.

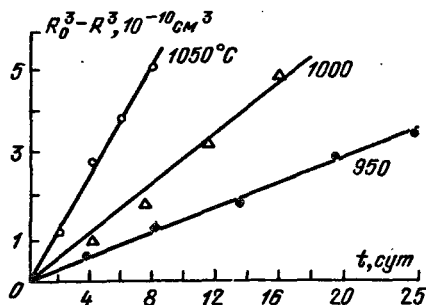
Из приведенных формул, описывающих кинетику залечивания поры, в соответствии с физическим смыслом рассмотренных механизмов следует, что относительная роль каждого из них оказывается преобладающей при различных предельных значениях безразмерного параметра  $\gamma$ . Действительно, имея в виду случай малых внешних давлений, можно, воспользовавшись формулами (6.7) и (2.12), показать, что

$$\dot{R}_\eta/\dot{R}_D \approx \gamma^2, \quad (6.19)$$

где  $\dot{R}_\eta$  и  $\dot{R}_D$  — соответственно скорости уменьшения радиуса поры в случае механизма диффузионно-вязкого течения и механизма диффузионного растворения. Из (6.19) следует, что при  $\gamma \gg 1$ , т.е. когда большая пора окружена дисперсными элементами структуры (рис. 6.1, б) определяющим будет механизм вязкого течения при эффективном значении коэффициента вязкости  $\eta^{-1} \sim D_a\omega/kTl^2$ . Когда  $\gamma \ll 1$  и малая пора оказывается расположенной практически в одном блоке (рис. 6.1, а), определяющим оказывается механизм диффузионного растворения.

<sup>1)</sup> В [9] исследовалась та стадия процесса залечивания поры, когда тормозящее влияние границ еще не сказывается (§ 6.3).

Рис. 6.4. Зависимость  $R(t)$  для поры, пересекаемой межзеренными границами [9].



Как это следует из предыдущего изложения, механизм вязкого течения, осуществляющийся путем самосогласованного диффузионного преобразования формы блоков и путем переползания дислокаций, и механизм диффузионного растворения существенно различны [1]. В

частности, заметим, что смещение границы поры при механизме вязкого течения сопровождается соответствующим смещением внешней границы образца, что, вообще говоря, не сразу происходит при механизме диффузионного растворения, когда пора может "повакансионно" раствориться ранее, чем начнут изменяться внешние размеры образца (или блока, в котором она расположена). Это произойдет при условии, когда  $\tau < L^2/D_v$ , где  $L$  — расстояние от поры до внешнего стока, т.е. когда время залечивания  $\tau$  меньше характерного времени диффузии вакансий к стоку. Учитывая (6.12а), получим оценку нижней границы  $L$ :

$$L > (R_0^3 kT / 6\alpha\omega c_{v0})^{1/2}.$$

Из этой оценки следует, что пора, имеющая радиус  $R_0 = 10^{-3}$  см и расположенная в центре сферического монокристалла меди, размер которого  $L = 10$  см, при предплавильной температуре ( $c_{v0} = 10^{-4} - 10^{-3}$ ,  $T = 1,4 \cdot 10^3$  °C) полностью растворится, прежде чем линейные размеры сферы начнут сокращаться.

Кинетика изложенного описания непорогового залечивания изолированной поры обусловлена диффузионными потоками в объеме матрицы. Потоки поверхностной диффузии вдоль поверхности поры могут лишь изменить ее форму (см. далее), не изменяя объема. Можно, однако, указать ситуацию, когда поверхностные диффузионные потоки могут обусловить исчезновение поры. Это может произойти в поле одноосных напряжений, вызывающих диффузионное расплющивание поры, превращение ее в круглый диск, который, расплющиваясь, сохраняет объем, а затем исчезает, превратившись в вакансионный диск [49].

Для того чтобы такой процесс термодинамически был выгоден при данном уровне одноосных напряжений  $\sigma$ , необходимо, чтобы радиус дископодобной круглой поры  $L$  превосходил некоторое минимальное значение  $L_{\min}$ . При условии, что  $L/h \gg 1$  ( $h$  — толщина диска),  $L_{\min}$  определяется известной оценкой Гриффитса критического размера трещины, развивающейся под действием одноосных напряжений:

$$L_{\min} \approx \alpha E / \sigma^2.$$

Заметим, что оценка  $L_{\min}$  справедлива безотносительно к механизму удлинения трещины — диффузионному или пластическому, которые не предполагают перенос массы в объеме матрицы.

Обратим внимание на то, что, так как  $L_{\min} \sim \sigma^{-2}$ , эффект может проявиться как при сжатии, так и при растяжении образца.

Так как эффект расплющивания поры в обсуждаемом варианте является диффузионным, он должен себя обнаруживать при напряжениях  $\sigma$  ниже пороговых, возбуждающих пластичность образца. В случае металлов можно полагать, что  $\sigma < 10^8$  дин/см<sup>2</sup>. При  $E = 5 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup> и  $\alpha \approx 10^3$  дин/см оказывается,  $L_{\min} > 5 \cdot 10^{-2}$  см. Дискородные поры, размер которых  $L < 5 \cdot 10^{-2}$  см, и при наличии одноосных напряжений будут диффузионно сфероидизироваться, и их залечивание может быть следствием диффузионного массопереноса в объеме матрицы.

## § 6.2. Залечивание изолированной поры в ионном кристалле

Обсуждая механизм и кинетику залечивания поры в ионном кристалле, следует различать кристаллы, имеющие стехиометрический состав, и кристаллы, в которых стехиометрия нарушена вследствие избытка одного из компонентов. К кристаллам первой группы относятся, в частности, щелочно-галогидные кристаллы, у которых ничтожно малое отклонение от стехиометрии может быть обусловлено иновалентными примесями. К кристаллам второй группы, в которых могут наблюдаться значительные отклонения от стехиометрии (они являются соединениями бертолидного типа), относятся окислы типа MO (ZnO, CdO, MgO, SrO) и более сложные соединения, в частности сульфиды (FeS, Ag<sub>2</sub>S, PbS) и др.

Рассмотрим задачу о диффузионном залечивании изолированной поры в ионном кристалле стехиометрического состава, предполагая, что в процессе залечивания пора сохраняет сферическую форму. Последнее означает, что в приводимом ниже расчете не учитывается анизотропия поверхностной энергии, которая в щелочно-галогидных кристаллах выражена отчетливо. Возможная роль анизотропии  $\alpha(n)$  обсуждается далее (§ 6.4).

Изолированная пора в ионном кристалле залечивается вследствие притока к ней анионных  $J_{v+}$  и катионных  $J_{v-}$  вакансий, так что суммарный поток вакансий

$$J_v = J_{v+} + J_{v-}. \quad (6.20)$$

Так как анионные и катионные вакансии несут заряды, равные по величине и противоположные по знаку, в выражении для суммарного потока в стационарном режиме отсутствуют слагаемые, обусловленные градиентом электрического потенциала, который возникает в связи со специфическим распределением анионных и катионных вакансий вокруг поры (см. § 5.3). Поэтому

$$\dot{R} = -D_{v+} \nabla c_{v+} - D_{v-} \nabla c_{v-}. \quad (6.21)$$

В переменных  $\eta$  и  $\zeta$ , введенных в § 5.3, уравнение (6.21) переписывается в виде

$$\dot{R} = - (1/2) [(D_{v+} + D_{v-}) \partial \eta / \partial r |_{r=R} + (D_{v+} - D_{v-}) \partial \zeta / \partial r |_{r=R}].$$

Воспользовавшись формулами (5.38) и (5.39), определяющими  $\eta$  и  $\zeta$ ,

легко получить

$$\dot{R} = - \frac{D_{v+} D_{v-}}{D_{v+} + D_{v-}} \frac{4\omega}{kT} \frac{c_{v0}}{R} (P + 2\alpha/R).$$

Из этого уравнения следует, что при  $P \ll 2\alpha/R$  радиус поры уменьшается со временем по такому же закону, как и в случае, когда определяющим является механизм повакансионного растворения изолированной поры в кристалле, состоящем из атомов одного сорта

$$R^3 = R_0^3 - \frac{D_{v+} D_{v-}}{D_{v+} + D_{v-}} \frac{8\alpha\omega c_{v0}}{kT} t. \quad (6.22)$$

Когда коэффициенты диффузии анионных и катионных вакансий существенно различны, кинетика процесса залечивания определяется меньшим из них.

Рассмотрим задачу о залечивании изолированной поры в бертолиде нестехиометрического состава [10].

Подобно тому, как изменение состава атмосферы, окружающей крупинки бертолида, приводит к изменению площади контакта между ними, объем изолированной поры в бертолиде может также изменяться в направлении, которое определяется характером химической реакции на границе атмосфера — бертолид. В стационарном режиме изменение объема поры вследствие химической реакции на поверхности может происходить лишь в случае, если пора незамкнута и состав атмосферы в ней будет все время поддерживаться неизменным. В замкнутой поре, вследствие химической реакции, состав атмосферы не будет оставаться постоянным и процесс изменения объема поры может прекратиться в связи с установлением равновесия между газом в поре и поверхностной фазой.

Можно найти, как зависит от времени радиус  $R(t)$  цилиндрической поры в окисле металла с избытком металлических ионов [10], решая уравнение диффузии металлического иона к поверхности поры в области  $r > R_0$

$$\partial^2 c / \partial r^2 + 2r^{-1} \partial c / \partial r = D^{-1} \partial c / \partial t \quad (6.23)$$

при следующих граничных и начальных условиях:

$$c(r, 0) = c_0, \quad c(R, t) = c_S, \quad \partial c / \partial r|_{r \gg R} = 0,$$

где  $c_0$  и  $c_S$  — начальная и граничная концентрации диффундирующего иона металла,  $R_0$  — начальный радиус поры. Из (6.23) следует [10] закон

$$R = R_0 - (Dz/d) \int_0^t [\partial c(r, t) / \partial r] dt,$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $z$  и  $d$  — соответственно молекулярная масса и плотность продукта реакции,  $c(r, t)$  — закон распределения концентрации диффундирующего иона, выражающийся через функции Бесселя нулевого порядка.

Экспериментальных исследований кинетики залечивания изолированных пор в бертолидах нестехиометрического состава, по-видимому, не было.

### § 6.3. Роль границ зерен и дислокаций в заживлении изолированной поры

Мы рассмотрели поведение изолированной поры при двух предельных значениях безразмерного параметра  $\gamma$ , а именно  $\gamma \gg 1$  и  $\gamma \ll 1$ , когда среда, окружающая пору, однородна. Практически весьма важным является промежуточный случай  $\gamma \approx 1$ . В кристаллическом теле, расчлененном сетью границ на зерна, при  $\gamma \approx 1$  пора должна оказаться расположенной на границе или на пересечении нескольких границ, которые могут являться стоками вакансий, "испаряющихся" с поверхности поры, и, таким образом, влиять на кинетику ее заживления.

Существенная особенность обсуждаемого механизма заключается в том, что деформирование зерен и перемещение их центров масс автоматически (самосогласованно) подстраивается к потоку вещества к поре или соответственно потоку вакансий к поглощающим их границам между зернами. Примитивная модель, в которой с очевидностью выполняется условие согласованного перемещения зерен, может быть представлена в виде двух свободных зерен, на границе между которыми расположена пора (рис. 6.5). Вследствие поглощения поры границей происходит сближение центров масс этих зерен.

Рассмотрим [11] подробнее процессы, происходящие в границе, которая поглощает вакансии, возникающие вследствие заживления пор, расположенных на ней. Для простоты предположим, что граница является простой (плоской) наклонной и, следовательно, состоит из ряда краевых дислокаций (рис. 6.6). Для того чтобы граница являлась коллективным стоком, оставаясь при этом плоской, поток вакансий от поры к любому участку границы не должен зависеть от расстояния между порой и этим участком. Последнее означает, что градиент  $\nabla c_v$  по нормали к плоскости границы должен оставаться постоянным вдоль границы, и, следовательно, собственно концентрация вакансий в границе должна меняться с расстоянием от поры. На участке границы, расположенном между двумя порами, истинная концентрация вакансий должна с расстоянием меняться так, как это схематически показано на рис. 6.6. Участок, где  $c_{v \min} < c_{v0}$ , обусловлен тем, что  $\Delta c_v = c_v - c_{v0} \sim \sigma$ , а в пределах границы нормальные напряжения меняются от растягивающих вблизи пор до сжимающих между ними, так как средние напряжения должны быть равны нулю.

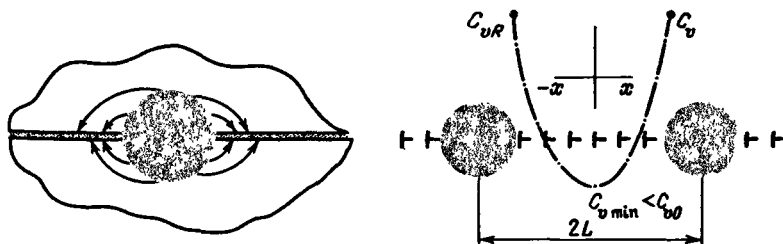


Рис. 6.5. Схема заживления поры, расположенной на границе.

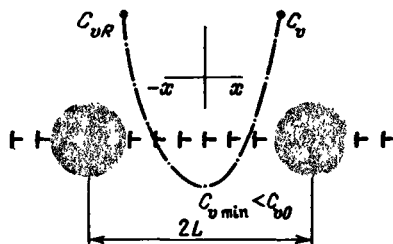


Рис. 6.6. Распределение вакансий между двумя порами, расположенными на простой наклонной границе [11].



Механизм поглощения вакансий границей, являющейся коллективным стоком, существенно зависит от конкретной структуры границы. Поглощение вакансий малоугловыми границами должно сопровождаться самоогласованным перемещением образующих их дислокаций, в процессе которого может иметь место процесс огибания движущимися дислокациями пор, расположенных на границе. Далее, предполагается, что плотность дислокаций в границе в процессе залечивания поры остается неизменной и поры расположены на расстоянии  $2L \gg R$ . Легко убедиться, что дислокации, составляющие малоугловую границу в процессе залечивания пор в плоскости границы движутся со скоростью, не зависящей от размера пор. Так как поток вакансий должен равномерно распределиться по всему участку границы (окружность с радиусом  $L$ ), в центре которого находится пора, плотность потока вакансий на границу можно записать в виде

$$J_{v\Gamma} \approx -2D_v \Delta c_v R / (L^2 - R^2) \omega.$$

Воспользовавшись выражением для  $\Delta c_v$  (см. (5.27)) и утя, что  $L \gg R$ , получим

$$J_{v\Gamma} = -4\alpha D_a / kTL^2.$$

Так как все дислокации в границе поглощают одинаковое количество вакансий (а значит, и "восходят" с одинаковой скоростью  $v$ ), справедливы равенства:

$$|J_{v\Gamma} \omega| \approx v \rho_{\Gamma} a$$

и, следовательно,

$$v \approx 4\alpha a^2 D_a / kT \rho_{\Gamma} L^2. \quad (6.24)$$

При значениях величин, входящих в (6.24) ( $\alpha \approx 10^3$  зрг/см<sup>2</sup>,  $D_a = 10^9$  см<sup>2</sup>/с,  $a \approx 3 \cdot 10^8$  см,  $\rho_{\Gamma} = 10^5$  см<sup>-1</sup>,  $L \approx 10^3$  см), оказывается,  $v \approx 10^6$  см/с. Большеугловые границы при надлежащей степени аморфизации могут поглощать вакансии, не меняя своей "структуры".

Обратимся к задаче о кинетике залечивания поры в случае, когда  $\gamma \approx 1$  [12].

Рассмотрим вначале модель, в которой пора радиуса  $R$  окружена сферическим слоем беспористого вещества радиуса  $L$ , разрезанного по радиусам некоторым количеством плоскостей стока ("аморфизованные" границы). Считая эти стоки достаточно мощными, будем, далее, полагать, что через внешнюю поверхность образца нет нормальных потоков вакансий. В реальном пористом теле, содержащем множество пор, которые расположены на границах, всегда можно окружить любую из пор замкнутой поверхностью, через которую нет нормальных потоков вакансий. В силу сферичности модели и предположения о том, что поверхности стоков плоские, интенсивность стоков на этих поверхностях постоянна. Пусть изолированная пора пересекается большим количеством поверхностей стока, расположенных радиально. Поглощение вакансий радиально расположенными плоскими границами между зернами, которые ограничивают пору, приводит к самоогласованному движению зерен по направлению к ее центру. В двумерной модели этот процесс подобен уменьшению

диаметра отверстия в патроне токарного станка при перемещении кулачков к центру патрона.

Задача в такой постановке может быть точно решена [12]. Последовательное решение сформулированной задачи приводит к соотношению

$$\dot{R} = \dot{R}^0 (1 + 2\kappa + \dots), \quad (6.25)$$

где  $\kappa = R/L$ ,  $\dot{R}^0$  – скорость залечивания поры в бездефектном кристалле. Зависимость  $\dot{R}$  от давления содержится в зависимости от давления величины  $\dot{R}^0$ . Из (6.25) следует, что одиночная пора, находящаяся на стыке зерен бесконечного размера ( $\kappa \rightarrow 0$ ), не чувствует подходящих к ней границ. Этот результат естествен, так как скорость перемещения зерен  $v_z \sim \dot{R}\kappa^2$  и при  $\kappa \rightarrow 0$  будет  $v_z \rightarrow 0$ .

Рассмотрение аналогичной задачи для случая, когда пора пересекается тремя взаимно перпендикулярными плоскостями стока, приводит к решению, которое от (6.25) отличается лишь заменой слагаемого  $2\kappa$  величиной  $2,1\kappa$ , т.е. при рассматриваемом механизме скорость залечивания поры практически не зависит от числа пересекающих ее границ [12].

Из (6.25) следует, что ускоряющее влияние границ на кинетику залечивания изолированной поры в случае самосогласованного перемещения зерен к ее центру будет расти с ростом величины  $\kappa$ . В частности, этот механизм может оказаться существенным в случае залечивания цилиндрического канала в весьма тонкостенной трубке, тело которой состоит из мелких зерен. Он может оказаться существенным при залечивании отдельной поры, принадлежащей ансамблю пор в кристаллическом теле, где выполнено условие  $\gamma \approx 1$ .

Механизм влияния межзеренных границ на кинетику залечивания изолированной поры экспериментально изучался в [9]. Медные катушки диаметром 2 см, на которые плотно навивались медные проволоки диаметром  $1,28 \cdot 10^{-2}$  и  $5,26 \cdot 10^{-3}$  см, служили моделью пористого тела. Зазорами между проволоками моделировались поры. В процессе изотермического

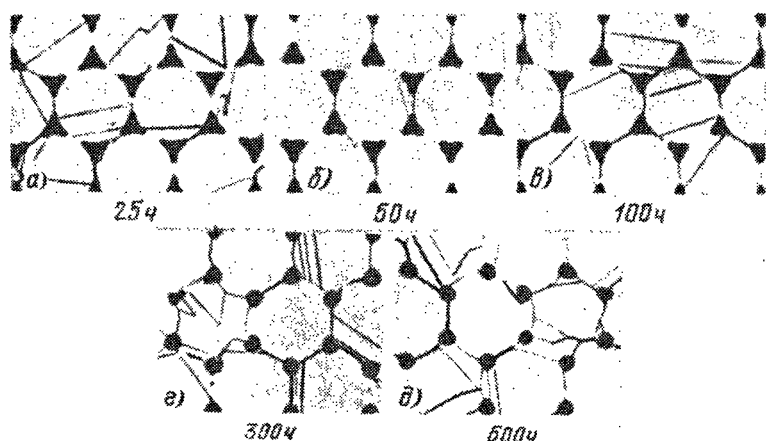


Рис. 6.7. Структура поперечного сечения мотка проволоки на различных стадиях (а – д) спекания [9].

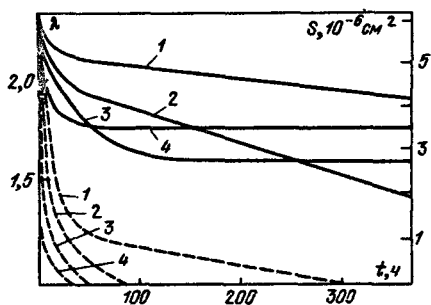


Рис. 6.8. Временная зависимость площади пор  $S$  (сплошные кривые) и параметра  $\lambda$  (штриховые кривые), характеризующего степень несферичности пор и являющегося отношением истинных периметров "треугольной" поры и круглой поры такой же площади [9]: 1 -  $T = 900^\circ\text{C}$ ; 2 -  $T = 1000^\circ\text{C}$ ; 3 -  $T = 1050^\circ\text{C}$ ; 4 -  $T = 1075^\circ\text{C}$ .

отжига поры, сечения которых имели форму треугольников с вогнутыми сторонами, скруглялись и площадь их сечений уменьшалась (рис. 6.7).

Существенное влияние границ на кинетику залечивания пор иллюстрирует рис. 6.8, где изображена зависимость средней площади пор от времени изотермического отжига. Из этих кривых в сопоставлении с соответствующими структурами следует, что залечивание, активно идущее на ранних стадиях, практически прекращается, когда, вследствие рекристаллизационного укрупнения зерен, границы исчезают и ансамбль приблизительно одинаковых пор оказывается расположенным в монокристаллической среде.

Вершины контуров пор тормозят рекристаллизационное смещение межзеренных границ, которые разделяют отдельные проволоки и распространяются от поры к поре. Поэтому даже на далекой стадии процесса, когда скругление пор в значительной степени произошло, образец в сечении представляет собой упорядоченный ансамбль практически одинаковых пор, соединенных правильной гексагональной сеткой границ (рис. 6.9). При такой геометрии границы могут играть роль аморфизованных стоков вакансий, обуславливая согласованное перемещение зерен к центру поры.

Роль границ зерен в процессе повакансионного поглощения пор, расположенных на них, иллюстрируется фотографиями рис. 6.9 на которых видно, что перемещающаяся граница "поглощает" поры, встречающиеся на ее пути.

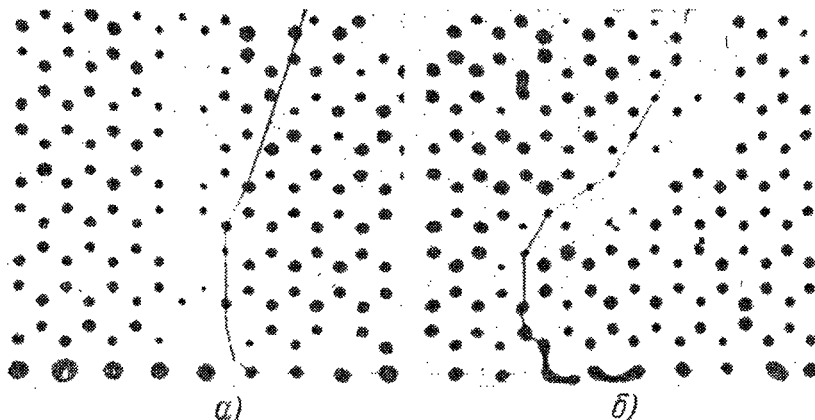


Рис. 6.9. Роль перемещающейся границы в залечивании пор [9]: а), б) различные участки образца.

Все поры, которые в данный момент расположены на границе, оказываются более мелкими, чем поры вне границы. То обстоятельство, что уменьшенной оказывается не только пора, расположенная в непосредственной близости от внешней границы образца, а все поры, которые цепочкой расположены вдоль границы, свидетельствует о том, что граница играет в данном случае роль не проводника, а поглотителя вакансий.

Как это следует из (6.25), границы, примыкающие к поре, не очень существенно изменяют скорость ее залечивания. При  $k = 10^{-1}$  скорость залечивания возрастает лишь на 20%. Однако принципиальное значение границ заключается не в этом незначительном ускорении процесса. Благодаря наличию границ становится возможным залечивание пор, которые удалены от внешних стоков и окружены себе подобными. В [13] наблюдали, что на далекой стадии процесса, когда совокупность приблизительно одинаковых цилиндрических пор оказывалась в монокристаллической матрице, их залечивание практически прекращалось. Вообще говоря, и в монокристаллической матрице поры могли бы залечиваться вследствие их повакансионного растворения. Отсутствие границ, которые в случае одиночной поры лишь незначительно ускорили бы процесс ее залечивания, в случае совокупности практически одинаковых пор является причиной прекращения залечивания, так как потоки вакансий между порами могут привести лишь к перераспределению пустоты при неизменности ее общего объема (явление коалесценции). В ансамбле пор, где поры одинаковы, последнее практически означает неизменность каждой из них на протяжении длительного времени.

Обсудим возможную роль границы, когда она, находясь вблизи поры, не пересекает ее. В этом случае граница может играть роль стока вакансий и, таким образом, повакансионно "поглощать" пору. Однако такой процесс, предполагающий возможность "спрессовывания" границы, поглощающей вакансии, т.е. взаимное сближение центров граничащих зерен, будет происходить лишь в той мере, в какой это сближение разрешено потоками на иные границы, ограничивающие данные зерна. Если такое сближение исключено, термодинамически оправданной может быть "переконденсация" поры из объема зерна на межзеренную границу.

Межзеренная граница, примыкающая к поре, может повлиять на кинетику ее залечивания, играя роль не "аморфизованного" стока вакансий, а облегченного диффузионного пути вакансий к ближайшему внутреннему стоку или внешней границе образца. В этой роли граница выступает, когда механизм диффузионного перемещения зерен оказывается недействующим из-за специфической геометрии зерен, окружающих пору. Граница может оказаться активным проводником вакансий, если, начинаясь на поре, она завершается на стоке, роль которого, в частности, может играть внешняя поверхность образца.

В реальной порошковой прессовке роль, подобную границе, могут играть различного рода микроскопические капилляры <sup>1)</sup> с линейными размерами сечений порядка межатомных расстояний. Поверхностная диффузия вдоль этих капилляров приводит к ускорению залечивания поры. Уменьшение объема изолированной поры вследствие диффузии вакансий вдоль

<sup>1)</sup> В их роли могут оказаться тройные межзеренные стыки.

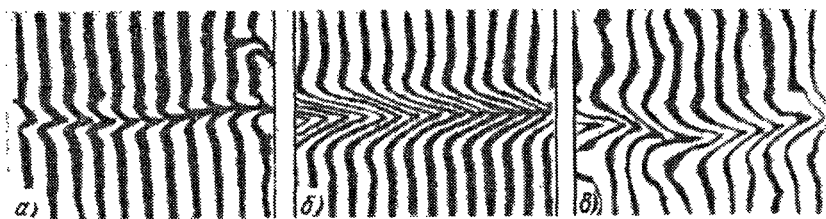


Рис. 6. 10. Граничные канавки термического травления на поверхности поликристаллической меди с различным количеством пор [13]: а) литая медь; б) циклически термообработанная медь; в) медь гальванического происхождения.

межзеренных границ и примыкающих с ней капилляров (микрополостей) подобно уменьшению объема мыльного пузыря, сидящего на соломинке, из которого под влиянием лапласовского давления выходит газ.

Существенность роли границ как проводников вакансий от поры к стокам и, в частности, к внешней поверхности образца изучалась [13, 14] по данным о кинетике развития канавок термического травления вдоль линии пересечения границы с поверхностью. С помощью интерферометрической методики наблюдалось развитие межзеренных канавок на поверхности образцов поликристаллической меди с различным количеством пор. Для этой цели в идентичных условиях отжигались образцы литой меди, меди, прошедшей 100 циклов нагрева и резких охлаждений (циклическая термообработка), и меди гальванического происхождения. Как свидетельствуют интерферометрические снимки (рис. 6.10), наиболее глубокими оказались канавки на поверхности гальванической меди в соответствии с тем, что именно она наиболее богата порами. Описанные экспериментальные факты свидетельствуют о том, что граница зерна, примыкающая к поре, является преимущественным путем ухода вакансий от поверхности залечивающейся поры.

Качественно существенность роли границ в залечивании пор показана наблюдением за поведением пор, расположенных на поверхности раздела между двумя спеченными плоскими пластинками меди [15]. Было показано, что в процессе длительного спекания при температуре, близкой к температуре плавления ( $T = 1025^\circ\text{C}$ ,  $t = 25$  ч), суммарный объем пор, расположенных в плоскости контакта между пластинками, остается практически неизменным. Если же образец подвергнуть значительной (около 25%) деформации, вследствие которой возникает развитая сетка межзеренных и межблочных границ, а также дислокаций, последующий отжиг в течение 10 мин при  $T = 400^\circ\text{C}$  приводит к практически полному исчезновению пористости. В [15] показано, что при меньших степенях деформации, когда мелкозернистая структура еще не возникает, а появляется значительное число границ между двойниками, ускоренное залечивание пор не наблюдается. Этот факт, видимо, свидетельствует о том, что степень "аморфизации" границ между двойниками недостаточна для того, чтобы диффузия вдоль этих границ проходила ускоренно.

Ранее отмечалось, что дислокации могут влиять на кинетику залечивания поры вследствие их влияния на эффективную вязкость среды, в которой расположены поры. Дислокации могут оказывать и иное влияние на кинети-

ку залечивания пор: они влияют на величину эффективного коэффициента самодиффузии  $\tilde{D}_a$  в среде, где пора расположена. Это влияние, обусловленное облегченной диффузионной проницаемостью дислокаций, можно оценить в рамках представлений о хаотических блужданиях атома, в приближении так называемой "модели Харта" [16]. Предполагается, что плотность дислокаций в среде  $\rho$  достаточна для того, чтобы диффузионные зоны, образующиеся вокруг каждой из дислокаций, перекрывались вследствие диффузионного "отсоса" диффундирующей компоненты из дислокации. Формально это условие означает выполнение неравенства

$$\rho \gg (D_v t)^{-1}, \quad (6.26)$$

которое применительно к процессу залечивания поры, от поверхности которой направлен поток вакансий ( $D_v = 10^{-7} - 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ), выполняется при плотностях дислокаций  $\rho \approx 10^5 \text{ см}^{-2}$ , начиная со значений  $t$ , существенно меньших, чем время залечивания поры. Плотность дислокаций в дефектной пористой среде  $\rho \gg 10^8 \text{ см}^{-2}$ , и, таким образом, соотношение (6.26) заведомо выполняется.

Эффективный коэффициент диффузии в среде с дислокациями определяется соотношением

$$\tilde{D}_a \approx D_a (1 + \rho S D_1 / D_a), \quad (6.27)$$

здесь  $D_1$  — коэффициент диффузии вдоль дислокаций,  $S$  — сечение дислокационной трубки.

В области невысоких температур влияние дислокаций на эффективный коэффициент диффузии может оказаться весьма существенным. Так, применительно к серебру, если использовать данные о коэффициенте объемной диффузии [17] и величине  $D_1$  [18], найденной в опытах при  $T = 450^\circ \text{C}$ , при  $\rho \approx 10^8 \text{ см}^{-2}$  оказывается, что  $\tilde{D}_a \approx 10^2 D_a$ . Приведенная оценка отношения  $\tilde{D}_a/D_a$  может быть завышенной в связи с тем, что вакансии, взаимодействуя с дислокацией, задерживаются в ней на время большее, чем следующее из простого соотношения числа позиций в дислокационной трубке и вне ее.

Заметим, что обсужденное в данном параграфе влияние дислокаций на диффузионную проницаемость среды может быть существенным в дефектных структурах в области не очень высоких температур.

Как выясняется, границы, пересекающие одиночную пору, могут не только способствовать ее залечиванию, но в определенных условиях оказывать и тормозящее влияние. Механизм этого процесса следующий. Вдоль линий пересечения границами поры при высокой температуре могут формироваться канавки термического травления. Вследствие развития канавок термического травления, поверхность поры несколько увеличивается. Форма сечения канавки определяется величинами поверхностного натяжения на границе металл-вакуум  $\alpha$  и на границе между элементами структуры  $\alpha_{12}$ , так что угол  $\varphi$  между касательной к профилю канавки в ее вершине и плоскостью, перпендикулярной к границе, определяется очевидным соотношением

$$\sin \varphi \approx \varphi = \alpha_{12} / 2\alpha. \quad (6.28)$$

Поверхность поры может увеличиваться не только из-за образования канавок, но и за счет развития ямок термического травления в местах пересечения поверхности поры дислокационными линиями. Развитие канавок и ямок термического травления на поверхности поры может привести к существенному торможению процесса ее залечивания. Такое торможение является следствием появления на поверхности поры участков с кривизной иного знака. Их появление означает уменьшение эффективного сжимающего напряжения, обусловленного искривленностью поверхности поры. При надлежащем количестве границ, пересекающих поверхность поры, капиллярное давление может изменить знак.

Имея в виду для простоты случай цилиндрической поры радиуса  $R$ , которая вдоль образующих пересекается  $n$  радиально расположенными границами, можно выполнить некоторые оценки величин, характеризующих процесс торможения.

Торможение может оказаться существенным, когда ширина развивающейся ямки термического травления  $h(t)$  станет близкой к величине  $2\pi R(t)/n$ . Это означает, что характерное время  $\tau$  начала торможения должно определиться условием

$$h(\tau) \approx 2\pi R(\tau)/n. \quad (6.29)$$

Известно [19], что временная зависимость  $h(t)$  определяется формулой

$$h(t) = Bt^{1/4}; \quad \text{где } B = 4,6 (a^4 \alpha D_S / kT)^{1/4}. \quad (6.30)$$

В случае, когда залечивание происходит с помощью механизма диффузионно-вязкого течения, можно воспользоваться формулами (6.7) и (6.30) и записать условие (6.29) в виде

$$R_0 \approx A_1 \tau + A_2 \tau^{1/4}, \quad \text{где } A_1 = \alpha/\eta, A_2 = nB/2\pi. \quad (6.31)$$

Из (6.31) в согласии с экспериментом (см. рис. 6.5) следует, что с увеличением  $R_0$  характерное время  $\tau$  растет. Численная оценка коэффициента поверхностной диффузии  $D_S$ , сделанная с помощью соотношения (6.31) (при  $n/2\pi = 1$ ), приводит к разумной величине  $D_S \approx 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$  ( $T = 1070^\circ \text{C}$ ) [20].

Кинетику изменения радиуса цилиндрической поры при  $t > \tau$ , когда оно происходит согласованно с изменением протяженности границ, можно описать с помощью соотношения  $\dot{R}/R = -P/\eta$ .

Величина капиллярного давления, смещающего поверхность поры, должна быть записана с учетом тормозящего влияния границ, искажающих форму поверхности поры. Легко видеть, что  $P = P_K (1 - n\varphi/\pi)$ ,  $P_K = -\alpha/R$ . Интегрируя записанное уравнение, получим

$$R(t) = R(\tau) - \alpha(1 - n\varphi/\pi)(t - \tau)/\eta. \quad (6.32)$$

Из (6.32) следует характер асимптотического поведения поры. При  $n < \pi/\varphi$  радиус поры будет уменьшаться, а при  $n > \pi/\varphi$ , уменьшившись при  $t = \tau$  до значения  $R(\tau)$ , радиус поры начнет увеличиваться. Своеобразная зависимость  $R(t)$  (при  $n > \pi/\varphi$ ) объясняется тем, что при малых временах влияние границ на ход  $R(t)$  мало и оказывается существенным при  $t > \tau$ .

#### § 6.4. Залечивание изолированной поры в кристаллах с резко выраженной анизотропией коэффициента поверхностного натяжения

В предыдущих параграфах обсуждалось "самопроизвольное" залечивание поры либо в аморфном теле, либо в "изотропном кристалле". В последнем случае предполагалось, что перенос вещества в пору осуществляется путем диффузии атомов с помощью вакансионного механизма (кристалл!), однако поверхностная энергия считалась не зависящей от ориентации соответствующей плоскости (изотропное тело!). Пренебрежение анизотропией удельной поверхностной энергии  $\alpha$  во многих практических важных случаях оказывается оправданным. Представляет, однако, интерес выяснить возможное влияние анизотропии  $\alpha$  ( $n$ ) на механизм и кинетику залечивания изолированных пор.

Отличительная особенность формы пор в обсуждаемом случае состоит в том, что они являются "отрицательными кристаллами", т.е. огранены поверхностями, представленными в равновесном габитусе собственно кристалла, в котором поры расположены. Так, например, в щелочно-галогидных кристаллах поры отчетливо огранены плоскостями типа (100) и имеют форму параллелепипедов с различным соотношением между сторонами (кубики, прямоугольные пластинки, иглоподобные поры, "отрицательные усы").

Кинетика залечивания изолированной сферической поры в "изотропном кристалле" в случае, когда определяющим является механизм ее повакансионного растворения, описывается соотношениями, полученными в предположении, что все атомы, пришедшие диффузионным путем к поверхности сферической поры, оседают на ней и при этом все участки поверхности равноправны. Граничный поток усвоения при этом зависит от коэффициента граничной кинетики  $\beta$ , имеющего ненулевое значение. Такое предположение означает, что диффузионное залечивание поры является процессом непороговым в том смысле, что уменьшение радиуса поры будет происходить при сколь угодно малом градиенте концентрации вакансий, определяющем эффективный поток атомов к поре, или, что то же, сколь угодно малом пересыщении вакансиями решетки вблизи искривленной поверхности поры.

Величина коэффициента  $\beta$  будет значительной, если поверхность поры богата разрушениями термического происхождения, ступенями естественной шероховатости, ребрами, трехгранными вершинами и др. В частности, если пора ограничена не минимальными гранями, а поверхностями со сложными индексами, на них всегда будут ступени "естественной шероховатости", появление которых есть следствие того, что в кристалле несовместно реализуется минимум площади поверхности и минимум поверхностной энергии <sup>1)</sup>. Такие поверхности богаты ступенями и изломами на них, где пришедший к поре атом может "прилипнуть", и его оседание на поверхности не предполагает предварительного появления двумерного зародыша

<sup>1)</sup> Такая пора будет не только залечиваться, но и самопроизвольно переориентироваться ("поворачиваться") вследствие тенденции к уменьшению свободной поверхностной энергии. Это явление ранее наблюдалось при изучении залечивания "полупор" на поверхности монокристаллов [23].



[21, 22]. Именно такая ситуация в большинстве случаев и реализуется в порошковой прессовке и различного рода моделях, используемых при экспериментальных исследованиях кинетики залечивания изолированных пор.

Процесс залечивания практически может, однако, осложниться, если пора ограна атомно-гладкими поверхностями. На таких поверхностях появление зародыша (очага "испарения пустоты") предполагает некоторое минимальное пересыщение вакансиями. Последнее означает, что оседание атомов на плоских поверхностях поры становится "пороговым". Сделанное замечание не означает "пороговости" процесса залечивания поры. По отношению к этому процессу отсутствие порога обусловлено наличием ребер и трехгранных углов.

Соображения о "пороговости" оседания атомов на поверхностях поры становятся естественными, если этот процесс представить как испарение вакансий с поверхности "отрицательного кристалла", ограненного плоскостями высокой степени совершенства. Так, например, в [24] опытами по испарению совершенной грани  $p$ -толуидина показано, что испарение начинается после достижения некоторого предельного недосыщения, которое оказалось порядка 0,3. В условиях, когда образование двумерных "зародышей испарения" на гранях пор практически исключено, испарение вакансий может начаться с трехгранной вершины поры. Конденсация атома на этой вершине (т.е. "испарение" вакансий) не предполагает образования зародыша, так как ряд атомов, расположенных вдоль ребра, соответствует ступени на грани, а угол — излому ступени.

Выполним [25] некоторые полуколичественные оценки кинетики залечивания пор, огранных плоскими поверхностями, применительно к поре, имеющей форму прямоугольной призмы. Будем полагать, что испарение вакансий происходит с вершин трехгранных углов. Как следует из сравнения с результатами опытов (см. далее), именно этот процесс и происходит в случае огранных пор.

Так как потоки вещества от трехгранной вершины в трех пересекающихся плоскостях одинаковы, скорость смещения соответствующей плоскости по направлению к центру поры будет обратно пропорциональна ее площади. Формально это означает справедливость соотношения

$$\dot{l}_x : \dot{l}_y : \dot{l}_z = (l_z l_y)^{-1} : (l_x l_z)^{-1} : (l_x l_y)^{-1}, \quad (6.33)$$

$l_x, l_y, l_z$  — линейные размеры ребер поры, ориентированных соответственно вдоль осей  $x, y, z$ . В (6.33) учтено, что плоскость, смещаясь по направлению к центру поры, все время в процессе смещения остается параллельной себе. Последнее справедливо, когда потоки вдоль граней ограничиваются не диффузией атома по поверхности граней, а притоком вещества к трехгранным вершинам.

Рассмотрим кинетику залечивания поры в двух предельных случаях.

*a. Игольчатые поры:*  $l_z \gg l_y \approx l_x = R$ . Из (6.33) следует

$$\dot{l}_x : \dot{l}_y : \dot{l}_z \approx 0 : 0 : R^{-2}, \quad (6.34)$$

т.е. игольчатая пора в процессе залечивания будет укорачиваться, сохраняя практически неизменным сечение. Последнее означает, что

$$\dot{l}_z = -A = \text{const}, \quad l_{z,t} = l_{z0} - At, \quad (6.35)$$

т.е. длина игольчатой поры будет уменьшаться с постоянной скоростью. Такой же закон залечивания игольчатой поры был бы и в случае, если бы кинетика определялась не наличием трехгранных вершин, а наличием винтовых дислокаций, пересекающих торец игольчатой поры вдоль ее оси. В этом случае игольчатую пору можно рассмотреть как "отрицательный ус".

Величина  $A$  в (6.35) может быть легко оценена применительно к случаю, когда вещество поставляется с помощью вакансионного механизма. Очевидно,

$$dV/dt = -D_v \nabla c_{v0} S. \quad (6.36)$$

Так как  $V = Sx$ ,  $x = l_{z0} - l_{zt}$  ( $x$  — смещение торца поры за время  $t$ ),  $\nabla c_v \approx \approx -\alpha \omega c_{v0} / R^2 kT$ , то после интегрирования из (6.36) следует

$$l_{zt} = l_{z0} - \alpha \omega D_a t / R^2 kT. \quad (6.37)$$

б. *Изомерные поры:*  $l_x \approx l_y \approx l_z = R$ . Из (6.33) следует

$$\dot{R} = -C/R^2, \quad (6.38)$$

$C$  — константа, зависящая от величин  $\alpha$  и  $D_a$ . После интегрирования получаем

$$R^3 = R_0^3 - Ct, \quad (6.39)$$

т.е. закон, аналогичный (6.12).

Опыты проводились с образцами кристаллов  $\text{LiF}$ , содержащих поры, ограниченные плоскостями (100). Эти поры образовались при высокотемпературном отжиге ( $T = 700^\circ\text{C}$ ) кристаллов, ранее подвергавшихся облучению нейтронными потоками ( $10^{17} - 10^{18}$  нейтрон/см<sup>2</sup>). При залечивании искажений решетки радиационного происхождения возникают атомарные вакансии, которые, конденсируясь на различного рода дефектах, образуют поры. Практически все поры являлись либо дисками (один из трех размеров существенно меньше двух остальных), либо имели иглоподобную форму (два размера близки и существенно меньше третьего). Все поры ограничены гладкими плоскостями типа (100).

Исследуемые кристаллы изотермически отжигались в интервале температур от 600 до 700 °C; отжиг эпизодически прерывался для того, чтобы на охлажденном образце определить линейные размеры пор. На рис. 6.11 изображена последовательность фотографий залечивающихся "игольчатых" пор. Данные о временной зависимости линейных размеров пор изображены на рис. 6.12.

Рис. 6.11. Последовательность фотографий залечивающихся пор в  $\text{NaCl}$  [25].

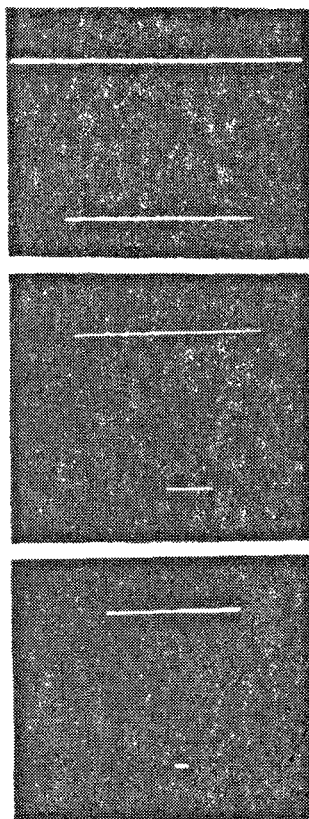
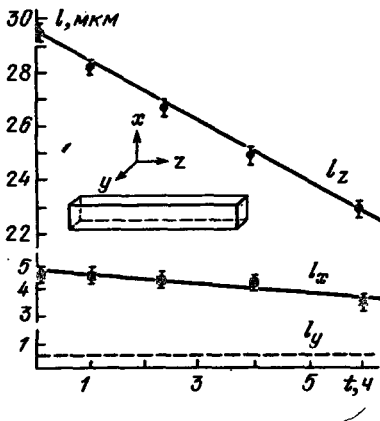


Рис. 6.12. Изменения размеров неизмерной поры в NaCl со временем отжига [25].



Согласно (6.33) скорости уменьшения размеров поры, кинетика залечивания которой передается графиком рис. 6.12 ( $l_x = 4,5$  мкм,  $l_y = 0,5$  мкм,  $l_z = 29,5$  мкм), должны подчиняться соотношению

$$\dot{l}_x : \dot{l}_y : \dot{l}_z = (14, 7)^{-1} : (133)^{-1} : (2,3)^{-3} = 9,15 : 1 : 58.$$

Так как величина  $l_y$ , и тем более ее изменение, определяется весьма ненадежно, сравнивать можно  $\dot{l}_x$  и  $\dot{l}_z$ .

Должно быть  $\dot{l}_z / \dot{l}_x = 6,33$ , что хорошо согласуется с величиной 6,25, следующей из рис. 6.12.

В согласии с (6.35) игольчатые поры залечиваются, укорачиваясь и не меняя при этом поперечных размеров. По наклону прямых на рис. 6.12 можно, воспользовавшись соотношением (6.37), определить коэффициент самодиффузии. Различный наклон прямых обусловлен отличием в поперечном сечении соответствующих игольчатых пор. При значениях  $\alpha = 3 \cdot 10^2$  эрг/см<sup>2</sup>,  $\omega = 4 \cdot 10^{-23}$  см<sup>3</sup> величина  $D_a$ , найденная с помощью соотношения (6.37), в интервале температур от 600 до 760 °C изменяется от  $2 \cdot 10^{-10}$  до  $5 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с. Энергия активации оказалась равной  $Q = 45 \pm 3$  ккал/моль, что разумно.

Проведенное сравнение экспериментальных данных с результатами приближенного расчета свидетельствует о разумности положенного в основу расчета представления о том, что определяющую роль в процессе диффузионного залечивания замкнутой поры в кристалле с резко выраженной анизотропией коэффициента поверхностного натяжения играют трехгранные вершины.

Кинетику, подобную описанной, наблюдал Сирс [24], изучая испарение совершенных и весьма тонких пластинок *p*-толуидина. В его опытах тонкие пластинки, испаряясь, сохранили неизменную окраску интерференционного происхождения, т.е. неизменную толщину. В процессе испарения уменьшались два других размера пластинки.

### § 6.5. Залечивание изолированной поры в поле температурного градиента

При построении теории изменения объема поры в кристаллическом теле в условиях свободного изотермического отжига учитываются сферически симметричные диффузионные потоки, которые обусловлены лапласовским давлением. Существенно иная ситуация будет иметь место, если кристалл находится в температурном градиенте. В этом случае возникнут направленные термодиффузионные потоки вакансий, которые, вообще говоря, могут внести вклад в изменение объема поры. Такое изменение наступит в том случае, если лобовая и тыльная поверхности поры соответственно поглощают и испускают разное количество вакансий. Можно указать две различные

физические причины, способные обусловить изменение объема поры вследствие наличия термодиффузионного потока вакансий [30].

Одна из причин такого изменения заключается в температурной зависимости коэффициента диффузии. Имея в виду, что плотность термодиффузионного потока определяется формулой

$$J_T \approx - (D_a \tilde{Q} / \omega k T) (\nabla T) / T$$

( $\tilde{Q}$  – эффективная теплота, переносимая потоком), можно оценить скорость изменения объема поры вследствие указанной причины:

$$dV/dt = (J_{T2} - J_{T1}) \pi R^2 \omega, \quad (6.40)$$

где  $J_{T1}$  и  $J_{T2}$  – плотности потоков на лобовую поверхность и от тыльной поверхности поры, соответственно находящиеся при температурах  $T_1$  и  $T_2$ ;  $R$  – характерный размер поры. Имея в виду, что  $D_{a2} - D_{a1} \approx (\partial D_a / \partial T) \nabla T R$  и что при  $(\nabla T) / T \ll R^{-1}$  можно считать  $T_1 \approx T_2$ , из (6.40) легко получить

$$\left( \frac{dV}{dt} \right)_T = - \pi D_a \frac{Q}{kT} \frac{\tilde{Q}}{kT} \left( \frac{\nabla T}{T} \right)^2 R^3, \quad (6.41)$$

где  $Q$  – энергия активации самодиффузии. В зависимости от направления потока вакансий, которое определяется знаком величины  $\tilde{Q}$ , пора может увеличивать или уменьшать свой объем.

Полученную оценку  $(dV/dt)_T$  следует сравнить со скоростью изменения объема вследствие наличия сферически симметричных потоков, обусловленных лапласовским давлением. Эта величина определяется формулой

$$(dV/dt)_p \approx - 8 \pi \alpha \omega D_a / kT, \quad (6.42)$$

следующей из (6.12). Сравнивая (6.41) и (6.42), убеждаемся, что обсуждаемый вклад термодиффузионного изменения объема поры может быть заметен на фоне самопроизвольного залечивания лишь при условии, если

$$R^3 [(\nabla T) / T]^2 > 8 \pi \alpha \omega kT / Q \tilde{Q}. \quad (6.43)$$

При разумных значениях констант кристалла ( $\alpha \approx 10^3$  эрг/см<sup>2</sup>,  $\omega \approx 10^{-23}$  см<sup>3</sup>,  $Q \approx 10^{-12}$  эрг,  $\tilde{Q} \approx 10^{-13}$  эрг) и при  $(\nabla T) / T \approx 10^{-1} - 10^{-2}$  см<sup>-1</sup> обсуждаемый механизм термодиффузионного изменения объема поры может наблюдаться в аномально больших порах ( $R \approx 10^{-1}$  см).

Иная причина термодиффузионного изменения объема поры может заключаться в отличии поглощательной и испускательной способности лобовой и тыльной поверхностей поры по отношению к вакансиям. Такое отличие может быть предопределено различием структур лобового и тыльного участков поверхности поры. В этом случае

$$(dV/dt)_S \approx - D_a (\tilde{Q} / kT) (\kappa_2 - \kappa_1) \pi R^2 (\nabla T) / T, \quad (6.44)$$

где  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$  – безразмерные величины, которые принимают значения между 0 и 1 и соответственно характеризуют способность лобового участка поверхности поры поглощать, а тыльного – эмитировать вакансии<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Обсуждаемую задачу можно рассмотреть, полагая, что лимитирующим звеном процесса являются процессы на границе. В этом случае оказывается, что  $(dV/dt)_S \sim (\tilde{Q} / kT) \omega R^3 (\beta_2 - \beta_1) (\nabla T) / T$ , где  $\beta_1$  и  $\beta_2$  – коэффициенты граничной кинетики.

Формулу (6.44) следует рассматривать лишь как оценку эффекта. Корректное решение задачи должно быть получено с учетом влияния поглощательной и эмиссионной способностей различных участков поверхности поры на распределение концентрации вакансий вблизи этих участков.

Обсуждаемый эффект экспериментально изучался [30] в опытах по залечиванию и движению ограненных пор в монокристаллах NaCl. Основная серия опытов выполнена в интервале температур от 670 до 770 °С и при градиенте  $\nabla T \approx 10^2$  К/см. В температурном градиенте поры двигались и деформировались, вытягиваясь в направлении, перпендикулярном градиенту. Так как в исходном состоянии поры имели кубическую форму, грани, перпендикулярные градиенту, оставались квадратными при деформировании. Имея это в виду, можно было надежно определять объем поры, оптически наблюдая за формой сечения ее плоскости (100), параллельной градиенту. Временные зависимости изменения объема пор, залечивающихся в процессе движения в поле температурного градиента при различных начальных размерах, изображены на рис. 6.13.

Описанные опыты свидетельствуют о том, что уменьшение объема поры при наличии градиента происходит со скоростью, зависящей от ее размера. При этом оказывается, что при прочих равных условиях поры, линейный размер которых около 5 мкм, при температурном градиенте спекаются медленнее, чем в изотермических условиях, хотя на основании общих соображений можно было бы ожидать суммирования скоростей лапласовского и термодиффузионного спекания. Наблюдаемые особенности кинетики термодиффузионного изменения объема пор становятся понятными, если их дополнить исследованием структуры поверхности пор, залечивающихся и движущихся в поле температурного градиента (см. § 6.7).

Как было выяснено в [30], движение пор в NaCl в поле температурного градиента происходит вследствие испарения вещества с лобовой и его конденсации на тыльной поверхности поры. Эти процессы предопределяют отличие структуры лобовой и тыльной поверхностей поры, которое отчетливо иллюстрируется фотографиями рис. 6.14. Пять граней поры, движущейся в поле температурного градиента, с поверхностями которых происходит испарение, оказываются весьма совершенными и, следовательно, обладают пониженной способностью эмитировать вакансии. Поэтому, если

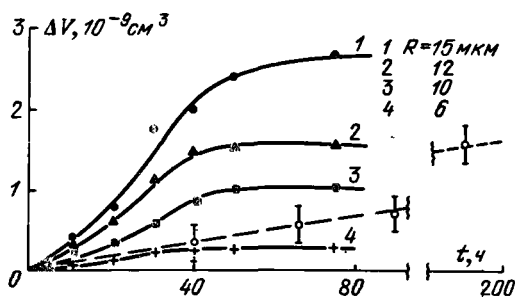


Рис. 6.13. Временные зависимости изменения объема пор с различным исходным размером при отжиге в поле температурного градиента (сплошные кривые) и в изотермических условиях (штриховая прямая) [30].  $T = 710$  °С,  $\nabla T = 10^2$  К/см.

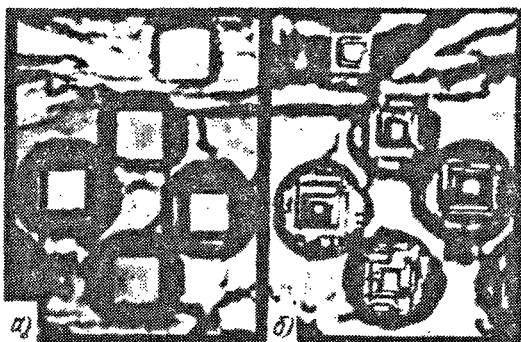


Рис. 6.14. Структура лобовой (а) и тыльной (б) поверхностей поры, движущейся в монокристалле в поле температурного градиента [30].

пренебречь искажением распределения вакансий, возникающих вокруг поры из-за температурного градиента, скорость лапласовского спекания  $(dV/dt)_л$  должна уменьшаться приблизительно в 6 раз. Это объясняет, почему мелкие поры, эффект термодиффузионного спекания на которых мал ( $\sim R^2$ ), в поле температурного градиента уменьшают свой объем медленнее, чем это происходит в отсутствие градиента.

Имея в виду приведенные замечания, можно оценить тот размер поры  $R^*$ , который в пространстве размеров разделяет поры на две категории: при  $R > R^*$  температурный градиент ускоряет спекание, а при  $R < R^*$  — замедляет. Соответствующее условие выглядит так:  $(5/6)(dV/dt)_л \approx (dV/dt)_S$ , и из него следует оценка

$$R^* = [20\alpha\omega/3(\kappa_2 - \kappa_1) \tilde{Q} (\nabla T/T)]^{1/2}.$$

Численная оценка  $R^*$ , сделанная применительно к условиям описанных опытов, оказывается разумной:  $R^* \approx 10^{-3}$  см (при  $\kappa_2 - \kappa_1 \approx 1$ ). Таким образом, учет структуры поверхностей, формирующейся в поле температурного градиента, естественно, объясняет, почему наличие температурного градиента ускоряет процесс уменьшения объема крупных и замедляет процесс уменьшения объема мелких пор.

Заметим, что термодиффузионное изменение объема поры может проявиться в ее росте, если величина  $\tilde{Q}$  окажется отрицательной.

### § 6.6. Кинетика залечивания газозаполненной поры

В реальных прессовках кинетика изменения объема поры существенно может определяться газом, заключенным в ней. Количество газа в поре со временем изменяется либо вследствие его притока в пору, либо выхода за пределы поры.

Рассмотрим [31 – 34] задачу об изменении радиуса газозаполненной поры, предполагая, что роль заключенного в ней газа может быть учтена добавлением к лапласовскому (капиллярному) давлению давления газа ( $P_r$ ). Имея в виду вначале случай, когда изменение объема поры происходит механизмом вязкого течения вещества матрицы, уравнение (6.4) сле-

дует переписать в виде

$$2 \dot{R}/R = -(P + P_K - P_r)/\eta. \quad (6.45)$$

Это уравнение должно быть решено совместно с уравнением, учитывающим изменение газового давления в поре со временем вследствие диффузии газа  $((dP_r/dt)_D)$  через границу поры и изменения ее объема  $((dP_r/dt)_V)$ :

$$dP_r/dt = (dP_r/dt)_D + (dP_r/dt)_V.$$

Каждое из двух слагаемых далее оценивается в предположении, что второе равно нулю.

Первое слагаемое в приведенном равенстве можно определить, учтя уравнение непрерывности потока атомов газа через границу пора-матрица:

$$dn_r/dt + \text{div } J_r = 0,$$

где  $n_r$  — число газовых молекул в единице объема поры, плотность диффузионного потока газовых молекул  $J_r = D_r (\psi P_r^{1/2} - c_{r0})/R\omega$ . Первым слагаемым в скобках учтен закон Сиверта, который далее предполагается определяющим связь между давлением газа в поре и его концентрацией в непосредственной близости к поверхности поры со стороны матрицы<sup>1)</sup>,  $c_{r0}$  — концентрация газа в матрице вдали от поры,  $\psi$  — константа Сиверта. Легко убедиться, что из последних двух уравнений следует формула, определяющая  $(dP_r/dt)_D$ :

$$(dP_r/dt)_D = -3kTD_r (\psi P_r^{1/2} - c_{r0}) / R^2 \omega.$$

Величина  $(dP_r/dt)_V$  следует из очевидного условия  $4\pi R^3 P_r/3 = \text{const}$ , дифференцируя которое, получим

$$(dP_r/dt)_V = -3P_r (dR/dt)/R.$$

Итак,

$$dP_r/dt \approx -3kTD_r (\psi P_r^{1/2} - c_{r0})/R^2 \omega - 3P_r (dR/dt)/R. \quad (6.46)$$

Уравнения (6.45) и (6.46) составляют замкнутую систему, которая описывает эволюцию объема газозаполненной поры.

Не решая этой системы, обратим внимание на наиболее важные предельные случаи в поведении поры, следующие из уравнений.

А. Если газ нерастворим в веществе матрицы и, следовательно, его диффузионный поток отсутствует, пора, со временем изменяя свой размер, стабилизирует его на уровне  $R = R^*$ , определяемом равенством  $P + P_K - P_r = 0$ , или

$$P + 2\alpha/R^* - P_r^0 (R_0/R^*)^3 = 0, \quad (6.47)$$

где  $R_0, P_r^0$  — начальные радиус поры и давление газа, заключенного в ней. Очевидно, приближение  $R$  к  $R^*$  происходит экспоненциально медленно. В частном случае  $P = 0$ , радиус  $R^* = (P_r^0 R_0^3 / 2\alpha)^{1/2}$ .

<sup>1)</sup> Строго говоря, закон, определяющий концентрацию газа вблизи поверхности поры, мог бы оказаться и иным. Однако он должен был бы передавать рост  $c_{r0}$  с  $P_r$ , а это значит, что приводимые ниже асимптотики могли бы измениться количественно, однако их качественный смысл остался бы тем же.

Б. Рассмотрим теперь случай, когда вязкость матрицы достаточно мала для того, чтобы эволюция размера поры практически однозначно определялась диффузией газа сквозь границу пора—матрица. В этом случае первый этап процесса будет состоять в том, что пора примет радиус, определяемый уравнением (6.47), после чего изменение радиуса будет определяться диффузией газа, которая уводит газ из поры при  $P_r > (c_{r0}/\psi)^2$  и поставляет его в пору при  $P_r < (c_{r0}/\psi)^2$ .

Зависимость  $R(t)$  в предположении, что внешнее давление равно нулю, будет определяться уравнением (6.46) с учетом того обстоятельства, что  $P_r = P_k = 2\alpha/R$ . Зависимость  $R$  передается уравнением

$$\dot{R} = -3kTD_r [\psi (2\alpha/R)^{1/2} - c_{r0}] / 4\alpha\omega. \quad (6.48)$$

Анализ уравнения (6.48) приводит к следующим законам.

1.  $R \gg 2\alpha\psi^2/c_{r0}^2$ . В этом случае пора будет расти по закону

$$R = R^* + 3kTD_r c_{r0}t / 4\alpha\omega.$$

Физический смысл полученного результата состоит в том, что лапласовское сжимающее давление, убывающее с ростом поры, не компенсирует расширяющего пору давления газа.

2.  $R \ll 2\alpha\psi^2/c_{r0}^2$ . В этом случае пора будет залечиваться по закону

$$R^{3/2} = R^{*3/2} - 9kTD_r \psi t / 4\omega (2\alpha)^{1/2}.$$

Уменьшение размера поры в данном процессе обусловлено определяющей ролью лапласовского давления.

В. Рассмотрим случай, когда узким звеном процесса является не диффузия газа, а вязкое течение матрицы. При этом кинетика процесса однозначно определяется уравнением (6.45), которое следует рассматривать без учета (6.46). В этом случае залечивание поры будет происходить в условиях, когда давление газа в ней определяется константой Сивертса  $P_r = (c_{r0}/\psi)^2$  и не меняется со временем.

Рассмотрение, подобное изложенному, можно выполнить и применительно к случаю, когда залечивание поры обусловлено диффузионным массопереносом. Не проводя такого рассмотрения, обратим внимание на то, что в случае, когда матрица диспергирована в степени, достаточной, чтобы выполнялось неравенство  $l \ll R$  ( $l$  — размер элемента структуры), в (6.46) величине  $\eta$  следует придать смысл  $\eta \sim kTl^2/\omega D_a$ , а в случае, когда  $l \gg R$ , величина  $\eta \sim kTR^2/\omega D_a$ .

## §. 6.7 Перемещение поры как целого

Под влиянием силовых полей изолированная пора может перемещаться как обособленное макроскопическое включение в кристаллическом теле. Силовое поле может быть различным по происхождению. В частности, оно может определяться градиентами температуры [35, 36], напряжений [37], электрического потенциала [38], концентрации диффундирующего компонента в диффузионной зоне [39, 40]. Пора может также двигаться под давлением непосредственно к ней приложенной силы со стороны движущейся границы или дислокации, на которых пора расположена.



Общезвестным примером перемещения поры как целого является всплывание пузырька в воде под влиянием градиента потенциальной энергии в гравитационном поле. Заметим, что перемещение поры во внешнем силовом поле вне зависимости от механизма происходит в режиме, при котором перенос массы между различными участками поверхности поры есть следствие процессов, стремящихся вернуть систему в равновесие, из которого она постоянно выводится силовым полем.

Скорость перемещения, ее зависимость от линейного размера поры, в условиях изотермического опыта определяется как механизмом переноса вещества между лобовым и тыльным участками поверхности поры в направлении, противоположном ее перемещению, так и величиной градиента химического потенциала вынуждающего это движение, если пора находится во внешнем силовом поле. В общем случае справедливо выражение

$$v = J\omega = -\tilde{D}\nabla\mu/kT, \quad (6.49)$$

где  $J$  — плотность потока атомов, обеспечивающего массоперенос между лобовой и тыльной поверхностями движущейся поры.

Как и в случае залечивания пор, фигурирующая в (6.49) величина  $\tilde{D}$  имеет смысл приведенного кинетического коэффициента, зависящего и от собственно коэффициента диффузии, и от коэффициента граничной кинетики (см. (6.9а)). Смена узкого звена кинетики, как уже обсуждалось, происходит при некотором радиусе  $R^*$ . Далее, в связи с заведомой малостью  $R^*$ , в основном рассматривается случай, когда лимитирующим звеном является диффузионный транспорт, граничная кинетика обсуждается лишь в случае, когда определяющий движение транспорт вещества осуществляется в объеме поры, заполненной газом.

Обсудим закономерности движения пор в некоторых практически важных ситуациях.

В случае, когда определяющим является механизм объемной диффузии,  $v_0 = -D_a \nabla \mu / kT$ . В конкретном случае движения в поле градиента напряжений, когда  $\nabla \mu = \omega \nabla \sigma$ ,

$$v_0 = -D_a \omega \nabla \sigma / kT. \quad (6.50)$$

Важной особенностью полученного выражения является независимость скорости поры от ее радиуса. При разумных значениях констант, определяющих скорость пор, она может оказаться немалой. При  $D_a \approx 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с,  $\omega \approx 3 \cdot 10^{-23}$  см<sup>3</sup>,  $kT \approx 10^{-13}$  эрг,  $\nabla \sigma \approx 10^{10}$  дин/см<sup>3</sup> оказывается,  $v_0 \approx 10^{-9}$  см/с. За время  $t = 10^5$  с пора пройдет расстояние  $L = v_0 t = 10^{-4}$  см. Приведенная оценка относится к движению незалечивающейся поры.

Зависимость  $v$  от  $R$  появляется, однако, в случае, когда перенос вещества осуществляется с помощью механизма поверхностной диффузии. Действительно [41], пусть  $J_S$  — поток атомов по поверхности поры. В стационарном режиме перемещения поры ( $v_S = \text{const}$ ) величина  $J_S$  не зависит от времени. На различных участках поверхности сферической поры, положение которых определяется полярным углом  $\varphi$  между направлением перемещения поры и нормалью к данному участку ее поверхности, величина  $J_S(\varphi)$  определяется соотношением

$$J_S(\varphi) = - \left( \int_0^\varphi 2\pi R^2 v_S \sin \varphi' \cos \varphi' d\varphi' \right) / 2\pi R \omega \delta_S \sin \varphi = - (R v_S / 2 \omega \delta_S) \sin \varphi.$$

Величина  $J_S(\varphi)$  достигает максимального значения  $J_{Sm}$  при  $\varphi = \pi/2$ , и, таким образом,

$$v_S = -2\omega\delta_S J_{Sm}/R \sim R^{-1}. \quad (6.51)$$

Соотношение (6.51) справедливо безотносительно к тому, каков детальный механизм поверхностной диффузии атомов. Применительно к случаю, когда движение происходит в поле градиента напряжений, скорость определяется соотношением [41]

$$v_S \approx -\omega\delta_S D_S \nabla\sigma/RkT \sim R^{-1}. \quad (6.52)$$

Здесь  $\delta_S \approx a$  — толщина приповерхностного слоя, где диффузия определяется коэффициентом  $D_S$ . Легко видеть, что формула (6.52) следует из (6.50) при замене  $D_a \rightarrow D_S\delta_S/R$ . С уменьшением размера поры относительная роль механизма поверхностной диффузии будет возрастать и станет определяющей при  $R < R^* = D_S\delta_S/D_a$ . При  $D_S/D_a = 10^4 - 10^5$  и  $\delta_S \approx 10^{-7}$  см имеем  $R^* \approx 10^{-3}$  см. Числовые оценки величины  $v_S$ , сделанные с помощью соотношения (6.52) (при  $D_S\delta_S \approx 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с,  $R = 10^{-4} - 10^{-3}$  см,  $\nabla\sigma \approx 10^{11}$  дин/см<sup>3</sup>), приводят к величине  $v_S \approx 1$  нм/с.

Движение полых пор сопровождается ее залечиванием, и в связи с этим существует некоторая предельная величина смещения

$$L_{\max} = v\tau, \quad (6.53)$$

где  $\tau$  — время полного залечивания поры. При залечивании механизмом диффузионного растворения  $\tau$  определяется соотношением (6.12 а).

Легко показать, что в случае, когда перемещение поры с начальным радиусом  $R_0$  осуществляется под влиянием градиента напряжений механизмом объемной диффузии,

$$L_{\max}^0 = R_0^3 \nabla\sigma / 6\alpha, \quad (6.54)$$

а в случае механизма поверхностной диффузии

$$L_{\max}^S = D_S\delta_S R_0^2 \nabla\sigma / 4\alpha D_a. \quad (6.55)$$

Из (6.54) и (6.55) следует, что при прочих равных условиях

$$L_{\max}^S = L_{\max}^0 3D_S\delta_S / 2D_a R_0.$$

Перемещение поры, осуществляющееся с помощью поверхностной диффузии, в области невысоких температур может оказаться значительным, существенно превосходящим ее размер. Из (6.55) следует, что  $L_{\max}^S/R_0 \approx 10 - 10^3$  в области невысоких температур, когда  $D_S/D_a = 10^5 - 10^6$ .

В реальной порошковой прессовке пора может перемещаться в поле напряжений, создаваемом соседней порой или расположенной поблизости дислокацией. Выполним оценки кинетики сближения двух полых сферических пор. Величина  $\nabla\sigma$ , обусловленная близостью поры радиуса  $R_0$ , определяется соотношением

$$\nabla\sigma \approx \sigma_R d(R/l)^3/dl \approx -6\alpha R^2/l^4, \quad (6.56)$$

где  $l$  — расстояние между порами. Из соотношений (6.50), (6.51) и (6.56) следуют формулы, определяющие: скорость сближения двух пор одинако-

вого радиуса  $R$ :

$$v_{0c} = 6\alpha\omega D_a R^2 / kTl^4, \quad (6.57)$$

$$v_{Sc} = 6\alpha\omega D_S R \delta_S / kTl^4. \quad (6.58)$$

В (6.57) учтена временная зависимость радиуса заживающей поры согласно (6.12). В случае, когда перемещение поры осуществляется вследствие вязкого деформирования среды, сближение двух пор определится формулой

$$v_{\eta c} \approx \alpha(R/l)^2/\eta. \quad (6.59)$$

Из приведенных оценок следует, что скорость сближения полых (т.е. заживающихся) пор может со временем убывать в связи с тем, что поля напряжений, создаваемые порами, с уменьшением размера пор будут перекрываться в меньшей степени.

Перемещение поры может произойти в поле напряжений, создаваемых дислокацией, находящейся на расстоянии  $l$  от центра поры. В этом случае  $\nabla\sigma \approx Gb/l^2$ . Имея в виду мелкие поры, когда скорость перемещения определяется механизмом поверхностной диффузии, можно, воспользовавшись (6.52), оценить скорость движения поры в поле, создаваемом дислокацией:

$$v_S \approx D_S \delta_S \omega Gb / kTRl^2.$$

Из формулы следует оценка: при  $D_S \delta_S = 10^{-12} - 10^{-13}$  см<sup>3</sup>/с;  $R = 10^{-4} - 10^{-5}$  см,  $l = 10^{-4}$  см,  $G = 5 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>,  $b = 5 \cdot 10^{-8}$  см оказывается,  $v_S = 10^{-7} - 10^{-6}$  см/с. Скорость движения поры может существенно увеличиться, если напряжения создаются не одиночной, а группой дислокаций.

Как уже упоминалось, пора может двигаться, притягиваясь к границе, закрепляясь на ней так, чтобы некоторый участок поверхности границы "исчез" в поре.

Перемещение поры как целого может осуществляться в пористой среде в процессе собирательной рекристаллизации [39]. В этом случае силы, вынуждающие рекристаллизационное смещение границ, концы которых закреплены на поре, искажают ее форму так, что вдоль поверхности поры возникает градиент химического потенциала, который обуславливает поток вещества от "передней" к "задней" стенке поры, т.е. ее смещение в направлении движения межзеренных границ. На начальной стадии собирательной рекристаллизации этот механизм движения пор может оказаться действительным и существенно влияющим на кинетику и собирательной рекристаллизации, и коалесценции пор.

Важным является случай, когда силовое поле, вынуждающее движение поры, определяется градиентом температуры. В этом случае  $\nabla\mu \approx Q\nabla T_\infty/T$ , где  $Q$  — теплота, переносимая в элементарном диффузионном акте. Как это показано в [44],

$$v_0 \approx -2\kappa(\gamma/T)D_a \nabla T_\infty \sim -(\gamma/T)D_a \nabla T_\infty, \quad (6.60)$$

где  $\gamma$  — термодиффузионное соотношение,  $\kappa = (\lambda - \lambda_0)/(2\lambda + \lambda_0)$  — множитель, учитывающий искажение температурного поля вблизи поры, когда вдали от нее поддерживается градиент  $\nabla T_\infty$  ( $\lambda_0, \lambda$  — теплопроводность объема поры и матрицы соответственно).

В случае, когда перенос массы контролируется поверхностной диффузией, скорость движения поры можно определить формулой (см. [44])

$$v_S \approx (D_S \delta_S / R) (\gamma / T) \nabla T_\infty \sim R^{-1}. \quad (6.61)$$

Закон  $v_S \sim R^{-1}$  экспериментально был обнаружен в [45], где с помощью электронного микроскопа велось наблюдение за перемещением газонаполненных пор в медной фольге в поле градиента температуры. Весьма большой градиент температуры создавался путем локального разогрева фольги электронным пучком. В этих опытах скорости перемещения пор оказались обратно пропорциональными их радиусам. Поры с радиусами  $3,5 \cdot 10^6$  см перемещались со скоростью  $10^{-5}$  см/с, т.е. за секунду пора перемещалась на расстояние, в несколько раз превосходящее ее линейный размер.

Движение поры в поле температурного градиента может осуществляться механизмом переноса вещества от лобовой к тыльной поверхности поры через газовую фазу, заполняющую поры. Обсудим две предельные ситуации, которые осуществляются в этом процессе при различных соотношениях между длиной свободного пробега атомов матрицы в газе  $\lambda_r$  и радиусом поры.

1.  $\lambda_r \ll R$ . В этом случае узким звеном процесса может оказаться собственно диффузия в газе. Ранее было выяснено (см. (6.49) и (6.50)), что скорость движения поры, осуществляющаяся механизмом объемной диффузии, от размера поры не зависит. В случае газового механизма диффузии такая зависимость может обнаружиться, в частности, в равновесных порах, давление газа в которых равно лапласовскому. В этом случае зависимость  $v(R)$  оказывается следствием зависимости эффективного коэффициента диффузии в газе  $D_{rR}$  от радиуса поры. Установим эту зависимость. Известно, что  $D_r = v_r \lambda_r / 3$ ,  $\lambda_r = kT / \sqrt{2} P s_r$ , где  $v_r = (8kT / \pi m)^{1/2}$  — средняя тепловая скорость молекул в газе,  $m$  — масса молекулы,  $s_r$  — эффективный поперечник рассеяния. Так как в нашем случае  $P = -P_K = 2\alpha / R$ , то

$$D_{rR} = (kT)^{3/2} R / 3\alpha s_r (\pi m)^{1/2} \sim R$$

и, следовательно,  $v \sim D_{rR} \sim R$ .

Если давление газа в поре от ее радиуса  $R$  не зависит — это может иметь место, когда пора заполнена только паром матрицы и давление, приложенное к образцу извне, существенно превосходит лапласовское, — исчезает зависимость  $D_{rR}(R)$ , а с ней и зависимость  $v(R)$ . Сделанное замечание справедливо лишь при выполнении условия  $D_r \ll \beta \omega R$ .

2.  $\lambda_r \gg R$ . В этом случае движение поры происходит в процессе пере-конденсации вещества с лобовой на тыльную поверхность поры и определяется константой граничной кинетики  $\beta$ . Оценим эту величину. Число атомов, испаряющихся с единичной площади в единицу времени ( $n_S$ ), определяется формулой

$$n_S = \chi c_S (kT / 2\pi m)^{1/2} / \omega = \chi c_S v_r / 4\omega = \beta c_S,$$

где  $c_S$  — концентрация атомов газа в непосредственной близости от поверхности,  $\chi$  — коэффициент испарения. Таким образом,

$$\beta = \chi v_r / 4\omega \sim T^{1/2}.$$

В рассматриваемом случае скорость движения поры с константами системы и опыта связана зависимостью  $v \sim \beta \omega R \nabla T / T \sim R$ .

В ионном кристалле, где имеются вакансии, несущие эффективные заряды различных знаков, пора может перемещаться во внешнем электрическом поле. Этот процесс отличается одной существенной особенностью. Дело в том, что пара ионов двух типов в решетке не обладает суммарным зарядом и поэтому в приближении, линейном по электрическому полю, их химический потенциал не зависит от электрического поля. В связи с этим молекулы  $A^+B^-$  диффузионно перемещаться не будут и пора будет оставаться на месте. Ее движение станет возможным, если атомы одного сорта будут перемещаться за счет диффузии в объеме кристалла, а атомы другого сорта — вдоль поверхности поры. В этом случае появление избытка ионов одного знака вследствие объемной диффузии будет "рассасываться" поверхностными потоками. Движение поры будет осуществляться в режиме самосогласования объемных и поверхностных потоков. Расчет скорости перемещения поры в ионном кристалле типа NaCl, выполненный в [46], приводит к соотношению

$$v_E = \Gamma E / R, \quad \Gamma = \gamma \delta_S (D_a^+ D_S^- f_- - D_a^- D_S^+ f_+) c_{v0}^+ c_{v0}^- e / kTD, \quad (6.62)$$

$$D = D_a^+ c_{v0}^+ + D_a^- c_{v0}^- ,$$

где  $c_{v0}^+$ ,  $c_{v0}^-$  и  $D_{v0}^+$ ,  $D_{v0}^-$  — равновесные концентрации и коэффициенты диффузии вакансий в анионной и катионной подрешетках,  $D_S^+$ ,  $D_S^-$  — коэффициенты поверхностной диффузии анионных и катионных вакансий,  $\delta_S$  — толщина "приповерхностного" слоя,  $e$  — заряд электрона,  $f_+ = c_{Sv}^+ / c_{v0}^+$ ,  $f_- = c_{Sv}^- / c_{v0}^-$  — безразмерные отношения концентрации анионных и катионных вакансий на поверхности и в объеме кристалла [47].

Экспериментально перемещение пор в монокристалле NaCl под влиянием электрического поля наблюдалось в работе [38]. В опытах, проводившихся при  $T = 700^\circ\text{C}$  и  $E = 70\text{ В/см}$  (ток через кристалл  $0,5 - 0,7\text{ мкА}$ ), наблюдались значительные взаимные перемещения пор в ансамбле, состоящем из множества пор различных размеров. Законы  $v \sim R^{-1}$  и  $v \sim E$  в описываемых опытах выполнялись. Скорость перемещения пор при  $R \approx 10^{-3}\text{ см}$  и  $T = 700^\circ\text{C}$  оказалась порядка  $10^8\text{ см/с}$ .

Поры, которые расположены вдоль дислокационной линии, залечиваясь, могут перемещаться совместно с той дислокацией, на которой они расположены. Процесс залечивания поры в данном случае стимулирует движение ансамбля поры — дислокация.

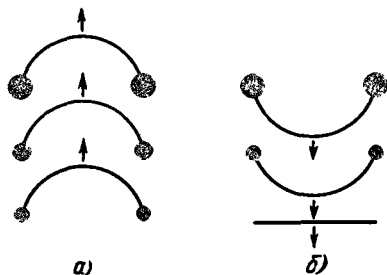
Известно, что дислокация, вектор Бюргера которой имеет краевую компоненту, в атмосфере избыточных вакансий оказывается в положении их стока и испытывает на себе действие осмотической силы. Ее величина определяется градиентом химического потенциала вакансий  $\nabla \mu_v$ , окружающую дислокационную линию. Сила, действующая на участок дислокационной линии длиной  $l_1$ , равна

$$F_1 \approx l_1 \nabla \mu_v / a \approx kT l_1 \nabla c_v / ac_{v0}.$$

Полагая  $\nabla c_v \approx \Delta c_v / b$  и  $b \approx a$ , получим

$$F_1 \approx kT l_1 \Delta c_v / b^2 c_{v0}. \quad (6.63)$$

Рис. 6.15. Изменение объема пор, перемещающихся вместе с дислокацией, которая диффузионно восходит: а) поры растут, поглощая вакансии; б) поры заживают, эмиттируя вакансии.



Поры, расположенные вдоль дислокационной линии, обеспечивают вокруг нее некоторое вакансионное пересыщение и, следовательно, силу  $F_1$ . Под действием этой силы дислокационная линия может перемещаться, увлекая за собой расположенные за ней поры. В процессе движения ансамбля дислокация — поры объем пор должен уменьшаться и, после того как дислокация пройдет определенный путь, поры должны исчезнуть (рис. 6.15). Очевидно, самопроизвольное движение дислокации совместно с расположенными на ней порами осуществляется за счет энергии, которая освободается в связи с уменьшением поверхности движущихся пор.

Обсудим величину максимального смещения ансамбля пор и кинетику их заживления. Величина максимального смещения  $L_{\max}$  следует из равенства объема пор и объема вещества, которое необходимо для удлинения плоскости шириной  $l_1$  и длиной  $L_{\max}$ . Придадим величине  $l_1$  смысл расстояния между порами. При этом  $4\pi R_0^3/3 = l_1 b L_{\max}$  и, следовательно,

$$L_{\max} \approx 4\pi R_0^3/3bl_1. \quad (6.64)$$

Предполагая, что дислокация является единственным стоком вакансий, возникающих при заживлении поры, можно определить изменение ее объема со временем. Очевидно,  $dV/dt = -vb l_1$ , где  $V$  — объем поры, а  $v$  — скорость движения ансамбля. Величина  $v$  зависит от механизма транспорта вещества от лобовой к тыльной поверхности движущейся поры и величины силы  $F_1$ . Последнее уравнение записано в предположении, что узким звеном процесса является движение пор, а не их заживление. Рассмотрение задачи можно было бы выполнить и в противоположном предположении.

Обсудим случай, когда совместно с дислокацией движутся поры, достаточно малые для того, чтобы их движение определялось механизмом переноса вещества вдоль поверхности. В этом случае (см. (6.52)) величина  $v_{S1}$  определится формулой

$$v_{S1} \approx D_S \delta_S \omega F_1 / \pi R^4 k T \approx \omega l_1 D_S (\Delta c_v / c_{v0}) / a R^4,$$

следующей из (6.52) при  $\nabla \sigma \approx F_1 / \pi R^3$ . Из последних двух уравнений естественно вытекает закон заживления движущихся пор:

$$R^7 = R_0^7 - A t \quad (6.65)$$

и выражение, определяющее полное время их заживления:

$$\tau \approx R_0^7 / A,$$

где  $A = 7\omega l_1^2 D_S / 4\pi (\Delta c_v / c_{v0})$ . Строго говоря, в последних двух формулах

величина  $\Delta c/c_0$  не является постоянной в течение всего процесса и это придает им смысл приближенных оценок.

Обсудим численный пример применительно к случаю, когда  $l_1 \approx 10R_0$  и  $D_S \approx 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с. При изменении  $R_0$  от  $10^{-4}$  до  $10^{-6}$  см величина  $L_{\max}$  изменяется от  $10^{-1}$  до  $10^{-6}$  см, а  $\tau$  от  $10^5$  с до  $10^{-5}$  с. Вполне реальной представляется ситуация, когда  $R_0$  лежит в интервале от  $10^{-6}$  до  $10^{-5}$  см. В этом случае оказывается, что средняя скорость движения ансамбля  $\sim L_{\max}/\tau$  лежит в интервале от  $10^{-5}$  см/с до  $10^{-2}$  см/с.

Оценим силу, вынуждающую движение ансамбля дислокация — пора. В расчете на дислокацию единичной длины она определяется оценкой

$$F/l_1 = \mathcal{F}_S/L_{\max} l_1 \approx 4\pi R_0^2/L_{\max} l_1 = 3\alpha b/R_0.$$

При  $\alpha \approx 1,3 \cdot 10^3$  эрг/см<sup>2</sup>,  $R_0 \approx 10^{-5}$  см,  $b \approx 3 \cdot 10^{-8}$  см оказывается,  $F/l_1 \approx 10$  дин/см. Обсужденный эффект электронно-микроскопически наблюдался, в частности, в опытах по залечиванию пор в тонкой алюминиевой фольге.

Во всех тех случаях, когда скорость движения пор оказывается зависящей от их радиуса ( $v \sim R$ ,  $v \sim R^{-1}$ ), могут происходить столкновения разновеликих пор и их коалесценция, приводящая к увеличению среднего размера пор в ансамбле (§ 8.2).

## § 6.8. Преобразование формы поры

Уменьшение свободной поверхностной энергии, связанной с изолированной порой, может осуществляться не только в связи с уменьшением ее объема, но и вследствие преобразования формы. Этот процесс может обнаруживать себя в нескольких явлениях. Во-первых, резко неизомерная пора может распасться на более мелкие и более изомерные. Во-вторых, слабо неизомерные поры, распад которых энергетически нецелесообразен, будут самопроизвольно уменьшать степень своей неизомерности, т.е. будет происходить процесс, который применительно к изотропной матрице называют процессом сфероидизации. В-третьих, процесс преобразования формы может себя обнаруживать в ее ограничении, при котором пора окажется ограниченной минимальными плоскостями, представленными в равновесной границе соответствующего кристалла.

Данный параграф посвящен обсуждению трех перечисленных аспектов проблемы уменьшения свободной поверхностной энергии поры вследствие преобразования ее формы.

Излагаемые ниже оценки относятся к случаю, когда объем поры в процессе преобразования формы остается практически неизменным. Заметим, что требование приблизительного постоянства объема поры может быть удовлетворено, если она заполнена газом, и процесс массопереноса происходит в таком температурном интервале и с порами таких размеров, когда потоки массы, замыкающиеся на поре и изменяющие ее форму, превосходят потоки в объеме матрицы, изменяющие объем поры.

Обсудим вначале распад удлиненных пор. Для простоты предположим, что удлиненная пора имеет форму цилиндра, длина ( $L$ ) и диаметр ( $2R_0$ ) которого связаны условием  $L/2R_0 \gg 1$ . Такая форма заведомо неравновесна, и, следовательно, пора должна распасться на более мелкие, которые затем

рис. 6.16. Схема потоков, приводящих к распаду цилиндрической поры [43].

легко преобразуют свою форму к изомерной. Записанное сильное неравенство дает право при описании распада пренебречь возможным влиянием концов включения на кинетику процесса.

Безотносительно к конкретному механизму переноса массы, необходимого для распада поры, причина, обуславливающая этот перенос, заключается в следующем [43]. Допустим, что некоторое сечение поры оказалось суженным (рис. 6.16) так, что его радиус в этом месте  $r < R_0$ . Может оказаться, что сжимающее давление, которое обусловлено искривленностью поверхности, в суженном месте окажется большим, чем вдали от него. В этом случае возникает градиент химического потенциала  $\nabla \mu \approx \alpha \omega (r^{-1} - R_0^{-1})/h$  ( $h$  — характерная протяженность сужения), который обусловит направленный перенос вещества матрицы от цилиндрических участков к участку, где имеется сужение поры. Этот процесс, сопровождающийся локальным утонением поры, завершится ее распадом. Очевидно, для того чтобы такой поток осуществился, необходимо выполнение неравенства

$$r^{-1} - R_0^{-1} < R_0^{-1}.$$

Это условие распада цилиндрической поры, означает, что появление и последующее утонение сужения сопровождается уменьшением ее поверхности.

Рассмотрим теперь сфероидизацию слабонеизомерной поры в изотропной матрице. Не детализируя вначале конкретный механизм переноса массы, можно сформулировать общий подход к решению интересующей нас задачи [42]. Замкнутой поверхности, ограничивающей пору, может быть сопоставлена некоторая усредненная кривизна, формально определяемая следующим образом:

$$\bar{K} = \int_S K_S dS / \int_S dS,$$

где  $K_S$  — локальная кривизна поверхности  $S$ . С объемом поры величина  $\bar{K}$  связана оценкой  $\bar{K} = \chi V^{-1/3} \approx \chi/L$ , где  $\chi$  — множитель порядка единиц, зависящий от конкретной геометрии включения,  $L$  — его характерный размер.

Процесс преобразования формы поры можно описать как следствие двух потоков — потока осаждения вещества матрицы на границе поры — матрица ( $J_{\downarrow}$ ) и потока вещества матрицы от границы в объем поры ( $J_{\uparrow}$ ). Первый из названных потоков пропорционален  $\bar{K}$  и не зависит от локальной кривизны границы, второй поток пропорционален  $K_S$ , т.е. определяется локальной кривизной.

Основное уравнение, описывающее изменение локальной кривизны границы раздела "пора — матрица" со временем, можно записать в форме

$$d(K_S^{-1})/dt = \omega(J_{\downarrow} - J_{\uparrow}) = \omega\tilde{J}. \quad (6.66)$$



Последовательное рассмотрение задачи [42], подобное тому, которое ранее было изложено при обсуждении процесса залечивания изолированной поры, приводит к следующей записи уравнения (6.66):

$$d(K_S^{-1})/dt = \alpha\omega\tilde{D}(\bar{K} - K_S)\bar{K}/kT, \quad \tilde{D} = \beta\omega\bar{L}D/(\beta\omega\bar{L} + D). \quad (6.67)$$

Введя безразмерное отношение  $y = \bar{K}/K_S$  и проинтегрировав уравнение (6.67), получим кинетический закон

$$y(t) = 1 - (1 - y_{t=0}) \exp(-t/\tau),$$

где характерное время процесса

$$\tau = kT\bar{L}^3/\alpha\omega\tilde{D}. \quad (6.68)$$

Фигурирующая в (6.67) величина  $D$  в зависимости от физико-химических свойств матрицы и условий опыта может иметь смысл коэффициента диффузии либо в газовой фазе, заполняющей пору, либо в объеме матрицы. В первом случае, когда  $D \approx 1 \text{ см}^2/\text{с}$ , заведомо выполняется неравенство  $D \gg \beta\omega\bar{L}$ , так как при  $\beta \approx 10^{19} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\omega \approx 3 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$  и  $\bar{L} = 10^{-4}$  величина  $\beta\omega\bar{L} \approx 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ . Этот случай может реализоваться, если вещество матрицы обладает надлежащей упругостью пара. Соответствующее время процесса определится оценкой, следующей из (6.68):

$$\tau_\beta \approx kT\bar{L}^2/\alpha\beta\omega^2. \quad (6.69)$$

Если  $D$  имеет смысл коэффициента диффузии в матрице, то может оказаться справедливым неравенство  $D_a \ll \beta\omega\bar{L}$ . В этом случае время процесса определится оценкой

$$\tau_D \approx kT\bar{L}^3/\alpha\omega D_a. \quad (6.70)$$

Перенос вещества, приводящий к преобразованию формы неизомерной поры, может осуществляться по мере прохождения потоки атомов вдоль ее поверхности. Этот поток следует рассматривать как поток с равномерно распределенными вдоль поверхности источниками и стоками. Их локальная мощность определяется локальным отличием истинной упругости пара над изогнутой поверхностью поры от некоторой самосогласованной упругости пара, имеющегося в ней. Время релаксации формы неизомерной поры при поверхностном массопереносе, как это показано в [42],

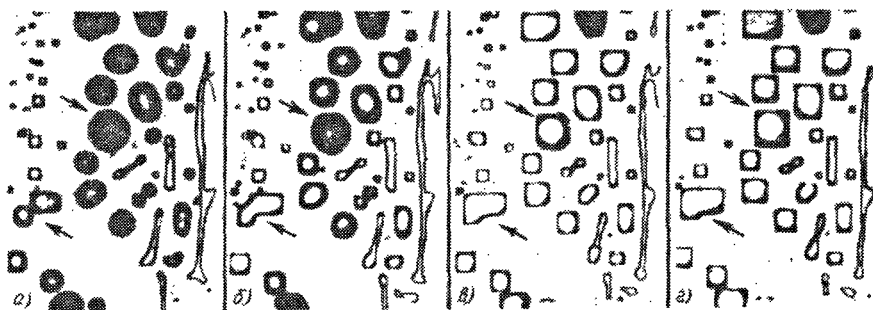
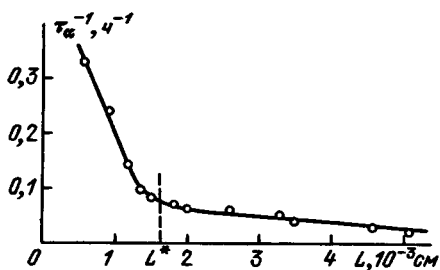


Рис. 6.17. Последовательные стадии преобразования формы пор в монокристалле NaCl, лежащих в плоскости (100) [48].

Рис. 6.18. Зависимость времени ограничения полостей в монокристалле NaCl от их характерного размера [48].



определяется оценкой

$$\tau_S = kT\bar{L}^4 / a\alpha\omega D_S. \quad (6.71)$$

Заметим, что закон  $\tau_S \sim \bar{L}^4$  следует из закона для  $\tau_D$  (6.70) при замене  $D_a \rightarrow D_S a / \bar{L}$ .

Как уже упоминалось, в кристаллах вследствие анизотропии поверхностного натяжения  $\alpha$  кроме приближения формы поры к изомерной будет также происходить формирование плоскостей, которые представлены в равновесной огранке, т.е. ее огранение. Характерные времена завершения процесса огранения  $\tau_\alpha$  и становления равновесной формы  $\tau_K$  могут существенно различаться. Их оценки можно записать в форме

$$\tau_\alpha \approx l / \omega J_\alpha, \quad \tau_K \approx \bar{L} / \omega J_K, \quad (6.72)$$

где  $J_\alpha$  и  $J_K$  — плотность соответствующих потоков, а  $l$  — характерное расстояние, на которое переносится масса в процессе огранения. Величина  $l$  должна быть коррелятивно связана с характерным размером  $\bar{L}$ , будучи заведомо меньше его так, что  $l = z\bar{L}$ , где  $0 \leq z \leq 1$ .

Сравнивая  $\tau_\alpha$  и  $\tau_K$ , можно выяснить условия, при которых один из обсуждаемых процессов будет ведущим. Легко видеть, что процесс огранения будет происходить быстрее, чем процесс формирования изомерной формы полости, если  $\Delta\alpha/\bar{\alpha} \geq z(\Delta K/\bar{K})^2$ . При выполнении обратного неравенства огранение может наступить лишь после того, когда изомерная форма практически сформируется. В случае ионных кристаллов, для которых  $\Delta\alpha/\bar{\alpha} = 0,2 - 0,3$ , огранение полости, не сопровождаемое существенным изменением ее формы, может произойти лишь при малых значениях  $\Delta K/\bar{K} \approx 0,5$  (при  $z \approx 0,5$ ). Приведенная оценка, видимо, практически справедлива для кристаллов всех типов.

В работе [48] описаны опыты, которые были предприняты с целью качественно проследить предельные ситуации, когда отчетливо проявляется либо поток  $J_\alpha$ , либо поток  $J_K$ , и количественно изучить процесс огранения в условиях, когда его кинетика практически свободна от влияния потока  $J_K$ . В ансамбле полостей в монокристалле NaCl, изображенных на рис. 6.17, можно наблюдать и такие, в которых обсуждаемые процессы представлены практически в чистом виде (отмечены стрелками).

Результаты опытов, посвященных изучению зависимости времени огранения полостей от их размера, форма которых в исходном состоянии была близка к сферической, графически изображены на рис. 6.18. Отчетливо видный излом на кривой  $\tau^{-1} = f(L)$  при  $L = L^*$  является указанием на сме-

<sup>1)</sup> Здесь  $\Delta\alpha$  — отличие  $\alpha$  случайных граней от  $\bar{\alpha}$  в равновесной огранке.

ну механизма переноса массы: испарение – конденсация при  $L < L^*$ , диффузия в газовой фазе при  $L > L^*$ .

Процесс становления равновесной формы в [48] изучался на полостях, которые были огранены плоскостями типа (100). В описанных опытах обнаружилась важная особенность процесса формирования равновесной формы ограненных полостей, которая заключается в том, что скорость массопереноса скачкообразно замедляется, когда в геометрии полости исчезают участки, где имеются входящие углы. Это обстоятельство естественно объясняется легкостью испарения с выступающих трехгранных вершин и ребер и трудностью зарождения очагов испарения на гладких плоскостях, представленных в равновесной огранке [24]. Сделанное выше замечание во всяком случае справедливо применительно к малым газовым полостям, характерный линейный размер которых  $L \leq 10^{-3}$  см.

## ЗАЛЕЧИВАНИЕ ИЗОЛИРОВАННОЙ ПОРЫ (ПОРОГОВЫЕ МЕХАНИЗМЫ)

В предыдущей главе мы исходили из предположения о том, что в роли единственных носителей вещества, обеспечивающих его транспорт в пору, могут оказаться вакансии, даже в том случае, когда залечивание происходит под влиянием извне приложенного гидростатического давления, меньше некоторого предельного. Применительно к самопроизвольному залечиванию поры, как уже упоминалось, это предположение заведомо справедливо, так как лапласовское давление оказывается недостаточным для эмиссии из поры дислокационной петли вакансионного типа. В том же случае, когда пора находится в поле внешних напряжений, превосходящих некоторое пороговое, ситуация существенно изменяется и эмиссия дислокационных петель окажется основным механизмом удаления пустоты из поры. Этот механизм может быть представлен, как спровоцированный давлением распад поры на совокупность призматических вакансионных петель [1, 2]. Последующая судьба этих петель в различных внешних условиях различна. Они могут образовать пространственно упорядоченные структуры, определить процесс полигонизации матрицы, определить формирование трещин, а при высоких температурах могут за обозримое время диффузионно раствориться, став источником вакансий, поглощаемых стоками, удаленными от поры.

Кинетика процесса залечивания поры пороговыми механизмами может быть описана как в рамках феноменологического подхода, не предполагающего использование конкретных модельных представлений о механизме переноса массы, так и с использованием конкретных представлений о дислокационных механизмах массопереноса. В данной главе использованы оба упомянутых подхода к проблеме.

### § 7.1. Феноменологическое описание залечивания изолированной поры в изотропной среде под влиянием значительного внешнего давления

Ранее было обсуждено влияние внешнего давления всестороннего сжатия на кинетику залечивания изолированной поры в случае, когда приложенное давление недостаточно для того, чтобы пороговые механизмы деформирования могли определять перемещение вещества. В данном параграфе рассматривается залечивание изолированной поры в случае, когда извне приложенное давление всестороннего сжатия может вызвать пластическое течение вещества.

Опишем вначале качественно процесс залечивания изолированной поры, имея в виду сферическую пору, радиус которой  $R$  существенно меньше

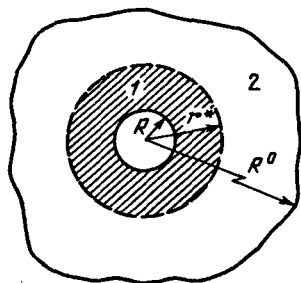


Рис. 7.1. Схема разбиения матрицы, содержащей пору, на две зоны: 1 – зона пластичности, 2 – зона квазивязкого течения.

линейных размеров матрицы, в которой пора расположена. Предположим также, что извне приложенное давление в сестороннего сжатия  $P$  достаточно для того, чтобы в некотором сферическом слое, окружающем пору, напряжения превзошли предел упругости среды  $\sigma_y$  и деформирование среды осуществлялось пластически.

Процесс залечивания поры мы будем описывать [3], пользуясь простейшей схемой течения Одквиста [4, 5], заключающейся в следующем. Если при деформировании среда не обладает заметным упрочнением, то в зоне тела, где напряжение достигло предела упругости ( $\sigma \geq \sigma_y$ ), деформация в основном определяется пластическими эффектами; там же, где  $\sigma < \sigma_y$ , деформация в основном определяется ползучестью в режиме квазивязкого течения.

Применительно к изолированной поре эта схема означает, что среда, в которой расположена пора, разбивается на две зоны: 1)  $R < r < r^*$  – область пластического течения ( $r^*$  – радиус пластической зоны); 2)  $r > r^*$  – область квазивязкого течения (рис. 7.1). В случае, если залечивание поры осуществляется в области высоких температур, рассмотрение задачи о кинетике залечивания поры в рамках описанной схемы Одквиста законно, так как упрочнение матрицы фактически отсутствует. Именно это мы далее и будем предполагать.

Основные уравнения, устанавливающие связь между компонентами тензора скорости деформации и напряжения для рассматриваемых двух областей, выглядят следующим образом [5]:

$$\dot{\epsilon}_r = \frac{\sigma_r - \sigma}{2\sigma_y} \dot{\epsilon}^0, \quad \dot{\epsilon}_\varphi = \frac{\sigma_\varphi - \sigma}{2\sigma_y} \dot{\epsilon}^0 \quad \text{при } R < r < r^*, \quad (7.1)$$

где  $\dot{\epsilon}_r$ ,  $\sigma_r$  и  $\dot{\epsilon}_\varphi$ ,  $\sigma_\varphi$  – радиальные и угловые составляющие соответствующих тензоров,  $\dot{\epsilon}^0$  – скорость деформации,  $\sigma = (\sigma_r + 2\sigma_\varphi)/3$ ;

$$\dot{\epsilon}_r = \kappa (\sigma_r - \sigma), \quad \dot{\epsilon}_\varphi = \kappa (\sigma_\varphi - \sigma) \quad \text{при } r > r^*. \quad (7.2)$$

Связь между коэффициентом  $\kappa$  и касательными напряжениями  $\sigma^0$  определяется законом квазивязкого течения. Как это следует из многих экспериментальных работ, между величинами  $\dot{\epsilon}^0$  и  $\sigma^0$  при высоких температурах имеется степенная зависимость вида

$$\dot{\epsilon}^0 = \kappa_0 (\sigma^0)^m. \quad (7.3)$$

Феноменологическая константа  $\kappa_0$  существенно зависит от реальной структуры объекта. Из (7.2) и (7.3) следует, что

$$\kappa = \kappa_0 (\sigma^0)^{m-1}. \quad (7.4)$$

Из общих соображений следует, что величина  $r^*$  в процессе залечивания поры не остается постоянной. В частности, если предположить, что в момент

приложения внешнего давления внутри поры был газ, то по мере заживления разность между внешним давлением и давлением внутри поры ( $\Delta P$ ) убывает и область пластического деформирования будет стягиваться к поре. При некотором радиусе поры  $R = R^*$  область пластического течения исчезнет. Исчезновение области пластического течения произойдет тогда, когда начнет выполняться неравенство  $\Delta P < \sigma_y$  (точнее,  $\Delta P < 2m\sigma_y/3$ , см. далее). Дальнейшее уменьшение радиуса поры будет происходить вследствие однородного квазивязкого течения всей среды. Подробно эволюция поры, содержащей газ, при непороговых механизмах переноса массы рассмотрена в § 6.6.

Рассмотрим задачу о кинетике заживления изолированной поры на том наиболее интересном этапе процесса, когда матрица состоит из двух зон — зоны пластического и зоны квазивязкого течения.

*а. Пластическая зона.* В этой зоне напряжения  $\sigma_\varphi$  и  $\sigma_r$  удовлетворяют условию равновесия

$$rd\sigma_r/dr + 2(\sigma_r - \sigma_\varphi) = 0, \quad (7.5)$$

и граница зоны определяется условием

$$\sigma_r - \sigma_\varphi = \sigma_y. \quad (7.6)$$

Интегрирование уравнения (7.5) следует произвести при граничном условии

$$\sigma_{r=R} = \tilde{P} = -P_r^0 (R_0/R)^3 + 2\alpha/R, \quad (7.7)$$

учитывающем лапласовское давление и то, что давление неизменного количества газа внутри поры связано с ее радиусом законом  $P_r R^3 = \text{const}$ . В (7.7)  $R_0$  и  $P_r^0$  — начальный радиус поры и давление газа в ней. Из (7.5) следует выражение, определяющее радиальную компоненту напряжений:

$$\sigma_r = -2\sigma_y \ln(r/R) + \tilde{P}. \quad (7.8)$$

*б. Зона квазивязкого течения.* Скорость деформации сдвига и касательное напряжение соответственно равны

$$\dot{\epsilon}^0 = 2(\dot{\epsilon}_r - \dot{\epsilon}_\varphi)/\sqrt{3}, \quad \dot{\sigma}^0 = (\sigma_\varphi - \sigma_r)/\sqrt{3}. \quad (7.9)$$

Учитывая несжимаемость вещества матрицы, когда  $v_r = C/r^2$  ( $v_r$  — скорость радиального смещения,  $C = \text{const}$ ), и закон квазивязкого течения (7.3), легко получить

$$(1/\sqrt{3})|\sigma_\varphi - \sigma_r| = (2\sqrt{3}C/r^3 \kappa_0)^{1/m}. \quad (7.10)$$

Интегрируя уравнение (7.5) с учетом (7.10) и граничного условия  $\sigma_r = -P$  при  $r = \infty$ , получим

$$\sigma_r = 2m (2\sqrt{3}C/r^3)^{1/m} / \sqrt{3} \kappa_0^{1/m} - P. \quad (7.11)$$

В связи с непрерывностью потока вещества и непрерывностью  $\sigma_r$  законы, справедливые в пластической (7.8) и квазивязкой (7.11) областях, должны совпадать при  $r = r^*$ . Это является основанием для записи соотношения

$$2\sqrt{3}C/r^{*3} = -(\sqrt{3}/2m)^m \kappa_0 [P + \tilde{P} - 2\sigma_y \ln(r^*/R)]^m. \quad (7.12)$$

Так как граница области пластичности определяется условием (7.6), то, учитывая (7.10), можно записать

$$\sigma_y = \sqrt{3} (2\sqrt{3}C/r^{*3})^{1/m} / \kappa_0^{1/m}. \quad (7.13)$$

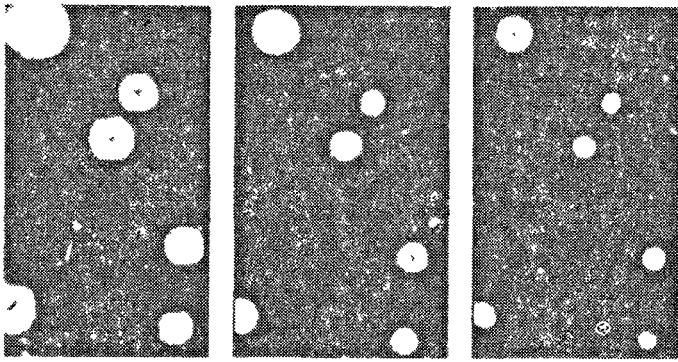


Рис. 7.2. Последовательные стадии залечивания пор в NaCl под давлением [3].  $T = 750^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 250$  мин.  $\times 6$ .

Из (7.12) и (7.13) следует

$$r^*/R = \exp [(P + \tilde{P} - 2m\sigma_y/3)/2\sigma_y]. \quad (7.14)$$

Так как  $\dot{R}/R = C/R^3 = C(r^*/R)^3/r^{*3}$ , то из (7.13) и (7.14) следует

$$\dot{R}/R = -(\kappa_0/2\sqrt{3})(\sigma_y/\sqrt{3})^m \exp [3(P + \tilde{P})/2\sigma_y - m]. \quad (7.15)$$

Искомый закон  $R(t)$  можно получить, проинтегрировав (7.15). Согласно (7.14) при  $R \equiv R^* = r^*$

$$\tilde{P} = 2m\sigma_y/3 - P. \quad (7.16)$$

Когда давление газа в поре существенно превосходит лапласовское, из (7.16) следует

$$R^* = R_0 [P_r^0/(P - 2m\sigma_y/3)]^{1/3}. \quad (7.17)$$

Согласно (7.14) при  $P \leq 2m\sigma_y/3 - \tilde{P}$  область пластического деформирования вокруг поры вообще не будет возникать. С другой стороны, вся матрица будет пластически деформироваться, если  $r^* = R^0$ , т.е. при

$$P \geq 2\sigma_y \ln(R^0/R) + 2m\sigma_y/3 - \tilde{P}.$$

Одновременно обе зоны будут существовать при соблюдении условия

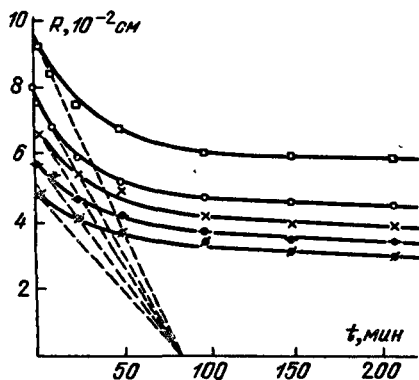
$$2m\sigma_y/3 - \tilde{P} \leq P \leq 2\sigma_y \ln(R^0/R) + 2m\sigma_y/3 - \tilde{P}.$$

Заметим, что при значениях  $R \approx R_0 (P_r^0/P)^{1/3}$  скорость залечивания поры будет экспоненциально малой.

Изложенное описание кинетики процесса залечивания справедливо лишь при наличии двух зон. После того как  $r^*$  становится равным  $R$ , кинетика процесса описывается так, как это изложено в гл. 6, т.е. залечивание происходит либо с помощью механизма диффузионного растворения поры, либо с помощью механизма вязкого течения в ньютоновском режиме.

Экспериментально залечивание изолированных пор под влиянием давления всестороннего сжатия изучалось на монокристаллах NaCl [3]. Поры радиуса  $R \approx 0,1-1$  мм возникали в этих монокристаллах в процессе выращивания. Отжиги с целью залечивания пор производились в автоклаве под давлением

рис. 7.3. Зависимость радиуса пор от времени отжига [3].



аргона. Описываемые ниже результаты в основном получены в опытах при  $T = 675-750^{\circ}\text{C}$  и  $P = 2 \cdot 10^7$  дин/см<sup>2</sup>. В исследуемых монокристаллах большое количество пор различных размеров располагалось на расстояниях, при которых можно было считать эти поры невзаимодействующими. Серия фотографий, полученная в одном из опытов, изображена на рис. 7.2 (для получения очередной фотографии отжиг прерывался и фотографировался охлажденный образец). Графики зависимости  $R(t)$  для пор в образцах, отжигавшихся при  $T = 750^{\circ}\text{C}$ , изображены на рис. 7.3.

Специально поставленными опытами [3] установлено, что условия, положенные в основу расчета, соблюдаются, а именно: 1) начальное давление в поре не зависит от ее объема; 2) конечный размер поры определяется ее начальным размером, и, таким образом, диффузия газа из поры приводит к уменьшению давления внутри поры, пренебрежимо малому по сравнению с увеличением давления, обусловленным залечиванием поры. То, что исходное давление во всех порах одинаково, должно означать, что при  $t = 0$  залечивание происходит под влиянием одинаковой разности давлений. Так как эффективная вязкость матрицы  $\eta^*$  не должна зависеть от размера пор, расположенных в одном и том же кристалле, то, следовательно, должно соблюдаться условие  $\dot{R}/R = P/\eta^*$ . Соблюдение этого условия на рис. 7.3 иллюстрируется тем, что касательные к кривым  $R(t)$  при  $t = 0$  сходятся практически в одной точке.

Согласие изложенного расчета с экспериментальными данными удобно проверить, сопоставив кинетические кривые (рис. 7.3) с формулой (7.15), которую после элементарных преобразований можно записать в виде

$$\ln(-\dot{R}/R) = \ln[(\kappa_0/2\sqrt{3})(\sigma_y/\sqrt{3})^m] + (3P/2\sigma_y)[1 - (R_k/R)^3]$$

( $R_k$  — конечный размер поры). Линейная зависимость между  $\ln(-\dot{R}/R)$  и  $(R_k/R)^3$  удовлетворительно соблюдается на примере пяти различных пор, которые залечивались в идентичных условиях [3]. Из наклона соответствующих прямых следует величина предела упругости при температуре опыта  $\sigma_y = (4,5 - 5,5) \cdot 10^6$  дин/см<sup>2</sup>, что разумно. Воспользовавшись данными о величине  $m$ , полученными в опытах по ползучести монокристаллов NaCl [6] ( $m = 3,5$ ), можно определить величину  $\kappa_0$ , которая оказалась равной  $\kappa_0 = 10^{-22}$  см<sup>7/2</sup> · с<sup>6</sup> · г<sup>-7/2</sup>. Это значение близко к тому, которое следует из прямых опытов по высокотемпературной ползучести монокристаллов NaCl [6]. Приведенное сопоставление экспериментально найденных кинетических прямых, описывающих залечивание изолированных пор, с основной расчетной формулой (7.15) свидетельствует об удовлетворительном согласии расчета с экспериментом.



## § 7.2. Дислокационный механизм изменения объема поры.

### Характерные давления

Уменьшение объема изолированной поры, независимо от конкретного механизма, всегда происходит в результате ухода элементов пустоты из поры с последующим их необратимым исчезновением. Пустота как бы "выдавливается" из объема поры. "Выдавливание" из объема поры вакансий является, как известно, процессом непороговым, и сколь угодно малое увеличение внешнего давления будет усиливать поток вакансий из поры. Элементами пустоты следующего порядка мерности по сравнению с вакансиями являются, в частности, дислокационные петли. Изменение объема, связанное с удалением из поры вакансионного диска, превратившегося в вакансионную петлю радиусом  $R_{п}$ , происходит на величину  $\Delta V_1 \approx \pi \omega (R_{п}/a)^2$ , т.е. дислокационный элемент объема, выдавливаемый порой, в  $\pi (R_{п}/a)^2$  раз превосходит объем вакансии.

Эмиссия дислокационных петель порой является эффектом пороговым по давлению. Это означает, что изменение объема поры механизмом эмиссии дислокационных (межузельных или вакансионных) петель может осуществляться лишь под влиянием извне приложенных сжимающих или растягивающих напряжений, что лапласовских напряжений недостаточно, чтобы возбудить работу дислокационных источников. При надлежащей величине этих напряжений залечивание поры будет сопровождаться эмиссией дислокационных петель, формированием сидячих дислокаций вследствие дислокационных реакций между дислокациями в дислокационных скоплениях вблизи поры и формированием трещин. Применительно к ограниченной поре в монокристалле схему ее дислокационного залечивания можно представить так, как это сделано на рис. 7.4.

Обсудим вопрос о физическом смысле пороговости процесса эмиссии дислокационных петель порой [1, 2]. Имеет смысл рассмотрение двух характерных напряжений. Первое из них  $\sigma_0$  соответствует напряжению, при котором вблизи поверхности поры может произойти гомогенное зарождение дислокационной петли. Вероятность этого процесса определяется

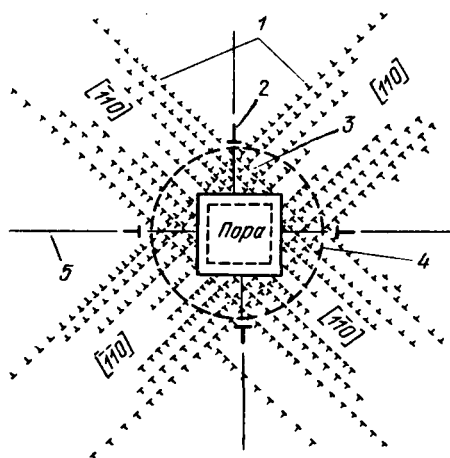


Рис. 7.4. Схема дислокационного механизма залечивания поры в монокристалле типа NaCl: 1 - дислокационные петли; 2 - сидячие дислокации; 3 - дислокационные скопления в плоскостях, касательных к поре; 4 - контур, ограничивающий область дислокационных реакций; 5 - магистральные трещины.

соотношением

$$w = \text{const exp} (-\Delta \mathcal{F}/kT),$$

где  $\Delta \mathcal{F}$  — изменение свободной энергии при образовании вблизи поверхности поры дислокационной петли. Интересующее нас напряжение гомогенного зарождения  $\sigma_0 \sim \Delta \mathcal{F}/\omega$ .

Многokrратно рассматривалась проблема зарождения дислокационной петли вблизи макроскопического включения применительно к ситуации, когда напряжения создаются вследствие несоответствия между объемом включения и объемом полости в ненапряженной матрице. От нашей ситуации эта отличается не принципиально, а лишь способом создания напряжений. Ее аналитическое рассмотрение с использованием методов машинного счета приводит к тому, что величина  $\sigma_0$  [7, 2] оказывается близкой к теоретической прочности вещества матрицы. Физически это означает, что в реальной кристаллической матрице гомогенное зарождение петли практически исключено. Между тем дислокационная релаксация напряжений в матрице вокруг инородного включения и дислокационное залечивание поры экспериментально отчетливо наблюдаются, и, следовательно, надо предположить существование второго характерного напряжения, меньшего чем  $\sigma_0$ , при котором эмиссия петель порой осуществляется механизмом, не предполагающим их гомогенное зарождение. В частности, под влиянием напряжений, петли могут возникать вследствие преобразования формы уже имеющихся участков дислокационных линий, расположенных вблизи поверхности пор. Так, например, могут образовываться дислокационные геликоиды, которые эквивалентны совокупности призматических петель [9]. В этом механизме и обнаруживается второе пороговое напряжение, при котором затраты энергии на формирование (а не зарождение!) петли компенсируются уменьшением энергии системы вследствие смещения границы поры на величину вектора Бюргерса и уменьшения ее поверхностной энергии:

$$\Delta W = -\bar{\sigma}_n \pi R_n^2 b - 2\pi R_n b \alpha + [Gb^2 R_n/2(1-\nu)] \ln [(4R_n/b) - 1], \quad (7.18)$$

где величина  $\bar{\sigma}_n$  — среднее нормальное напряжение на поверхности поры в области, охватываемой рождающейся петлей радиуса  $R_n$ . Величина  $\bar{\sigma}_n = (\int \sigma_n dS_n)/S_n$  ( $S_n$  — площадь петли). Как известно, сдвиговые напряжения на поверхности поры достигают максимального значения на контуре, радиус которого и определяет радиус дислокационной петли и с величиной  $R$  связан соотношением  $R_n = R/\sqrt{2}$ .

Процесс залечивания поры механизмом эмиссии дислокационных петель удобно описать, воспользовавшись последовательностью характерных давлений, при которых изменяются характеристики подсистемы дислокаций, формирующихся вокруг поры. Первое давление определяется из условий энергетической целесообразности эмиссии дислокационных петель, и его величину можно оценить из условия  $\Delta W = 0$ . Она оказывается следующей [1]:

$$P_1 = (32/3\sqrt{2}R) \{Gb [4R/b) - 1] / 4\pi(1-\nu) - \alpha\}. \quad (7.19)$$

При значениях констант  $G = 5 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>,  $b = 3 \cdot 10^{-8}$  см,  $\alpha = 10^3$  зрг/см<sup>2</sup> и радиусе поры  $R = 10^{-4}$  см значение  $P_1 = 2 \cdot 10^8$  дин/см<sup>2</sup>. Приведенная оценка является нижней границей величины, так как она получена из условия  $\Delta W = 0$ , т.е. на основании обсуждения свершившегося факта

без учета конкретного механизма зарождения. Пороговое значение  $P_1^*$  от  $P_1$  отличается на величину порога для движения дислокаций  $\sigma_S$ , который необходимо преодолеть для того, чтобы появившаяся петля была уведена от поры в объем кристалла:  $P_1^* = P_1 + \sigma_S$ .

Из приведенных формул следует, что при  $R > R^*$  порог по отношению к залечиванию поры будет практически совпадать с порогом по отношению к движению дислокаций. Так, при  $\sigma_S = 10^7$  дин/см<sup>2</sup> и разумных значениях иных констант оказывается, что  $R^* \approx 2 \cdot 10^{-3}$  см.

Наличие второго характерного давления  $P_2^*$  обусловлено тем, что на некотором этапе залечивания поры ее размер при данном давлении должен стабилизироваться. Физическая причина формирования квазистационарного состояния монокристалла с порой под давлением заключается в том, что противодействие, создаваемое на поверхности поры окружающим ее ореолом дислокаций, выдавленных из поры, компенсирует внешнее давление и, следовательно, пора не может рожать новые дислокационные петли. Предсказываемая квазистационарная стабилизация размера поры может в полной мере себя обнаружить в области невысоких температур, когда возможным диффузионным растворением дислокационных петель и их термофлуктуационным перемещением можно пренебречь. Связь между величиной приложенного давления и стабилизировавшимся размером поры можно установить, приравнявая напряжение, вынуждающее эмиссию дислокаций, обратному напряжению, обусловленному скоплением дислокаций вокруг поры, рожденных ею. Последовательное рассмотрение задачи о стабилизации поры дислокационным противодействием приводит [1, 2] к связи между радиусом стабилизировавшейся поры  $R_c$ , ее начальным радиусом  $R_0$  и внешним давлением  $P$ :

$$1 - (R_c/R_0)^3 = 3,6 \pi (1 - \nu) (P_2^*/\sigma_S)^{3/4} (P_2^* - P_1^*)/G \ln N_i \sim P_2^{*7/4}, \quad (7.20)$$

где  $N_i$  — число дислокаций в скоплении, опирающихся на участок поверхности поры, площадь которой равна площади петли. В анизотропном случае  $N_i = N/n$ ,  $n$  — число направлений легкого скольжения,  $N$  — общее число испущенных порой межзельных петель.

Радиус  $R_i$  ореола дислокаций вокруг поры определяется оценкой, следующей из приравнивания напряжений от внешней нагрузки на расстоянии  $R_i$  от поры порогу по отношению к движению дислокаций  $\sigma_S$ :

$$R_i = R_0 (3P/4\sigma_S)^{1/4} \sim P^{1/4}. \quad (7.21)$$

Имея в виду возможность сопоставления с экспериментом, запишем формулу (7.20) применительно к случаю анизотропного кристалла [1], в котором из поры дислокационные петли могут выходить с помощью механизма призматического скольжения в  $n$  направлениях легкого скольжения, видимых из центра поры. Как выясняется [1], связь между  $R_c$  и  $R_0$  оказывается следующей:

$$1 - (R_c/R_0)^3 = n\pi (1 - \nu) (P/\sigma_S)^{1/4} (P - P_1^*)/2G \ln N_i \sim P_2^{*5/4}. \quad (7.22)$$

Подчеркнем, что соотношения (7.21) и (7.22) описывают квазистационарное состояние монокристалла с порой под давлением, определяя формуальную связь между приложенным давлением и стабилизировавшимся размером одиночной поры.

Из формул (7.20) и (7.22) следует оценка третьего характерного давления, необходимого для полного залечивания поры. В изотропном приближении [1]

$$P_3^* = G (\sigma_S/G)^{3/7} [\ln N_i/3,6\pi (1-\nu)]^{4/7}, \quad (7.23)$$

а применительно к кристаллу

$$P_3^* = G (\sigma_S/G)^{1/5} [2 \ln N_i/n\pi (1-\nu)]^{4/5}. \quad (7.24)$$

Говоря о полном залечивании поры, мы имеем в виду значительное уменьшение ее начального объема, т.е. что  $R_c/R_0 \ll 1$  в ранее сформулированной идеализированной модели; согласно которой вся пустота, заключенная в поре, уносится из ее объема дислокационными петлями, сохраняющими свою индивидуальность в скоплении, окружающем пору.

В описанной схеме процесса должно существовать и характерное давление  $P_4^*$ , выше которого радиус дислокационного кольца превзойдет линейный размер кристалла  $L$ , и, следовательно, рождающиеся дислокации будут уходить за пределы кристалла. При  $P > P_4^*$  эффект упрочнения кристалла должен отсутствовать и его течение в пору будет происходить до полного ее залечивания. Оценка  $P_4^*$  следует из условия  $R_i = L$  и с учетом (7.21) оказывается следующей:

$$P_4^* \approx (3/4)\sigma_S (L/R_0)^4. \quad (7.25)$$

При  $\sigma_S \approx 5 \cdot 10^7$  дин/см<sup>2</sup> и  $L \approx 5R_0$  величина  $P_4^* \approx 10^{10}$  дин/см<sup>2</sup>.

Предыдущие оценки характерных давлений сделаны в предположении, что поры расположены в матрице, где единственный тип дефектов — дислокации, эмитированные порой. В реальной ситуации, однако, структура ореола дислокаций, формирующегося вокруг изолированной поры, должна зависеть от различного рода стопоров типа одиночных дислокаций, расположенных в иных плоскостях скольжения, примесных атомов и различного рода макроскопических дефектов (включения, микропоры, границы и др.).

Обсудим опыты, в которых изучались рассмотренные выше характерные давления. Они были выполнены на оптически прозрачных ионных кристаллах. И применительно к ним развита совершенная и простая техника обнаружения дислокаций методом травления (рис. 7.5). Давление, при котором обнаруживается эмиссия петель, экспериментально определялось в опытах с монокристаллами LiF [10] и KCl [1]. В [10] наблюдалось, что поры радиуса около 2 и 10 мкм начинали эмитировать дислокации при давлениях соответственно  $4 \cdot 10^9$  и  $10^9$  дин/см<sup>2</sup>.

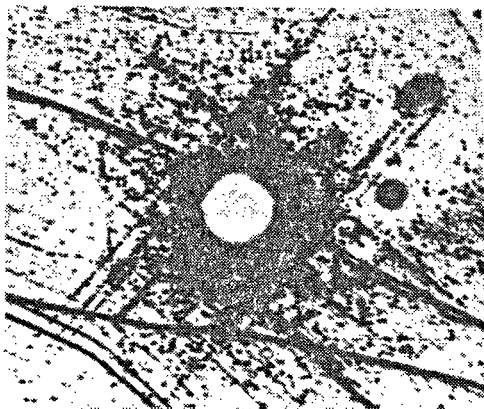


Рис. 7.5. Дислокационная структура вблизи поры в монокристалле KCl, сформировавшаяся при  $P = 1,5 \cdot 10^9$  дин/см<sup>2</sup> [1].

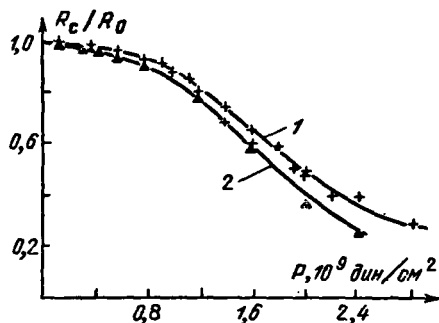


Рис. 7.6. Зависимость стабилизированного размера поры от давления: 1 — KCl,  $T = 20$  °C; 2 — NaCl,  $T = 100$  °C.

Следующее из теории характерное напряжение, при котором пора стабилизируется, экспериментально надежно определялось в опытах по залечиванию поры ростового происхождения в монокристаллах KCl и NaCl [1]. Соответствующие опыты проводились при различных давлениях всестороннего сжатия и температурах (рис. 7.6). При температурах ниже 300 °C стабилизация размера поры наблюдается отчетливо. При более высоких температурах на далекой стадии процесса имеется слабая зависимость  $R(t)$ , которая, видимо, является следствием самосогласования процессов собственно залечивания поры и отжига возникающих при этом дислокационных скоплений. Воспользовавшись формулой (7.22), можно спрямить кривые рис. 7.6. Результаты соответствующей обработки приведены на рис. 7.7, из которого следует разумное значение порога  $\sigma_S = 10^7$  дин/см<sup>2</sup>. Подчеркнем здесь, что описанные опыты выполнены с монокристаллами высокой степени совершенства и, таким образом, величина  $\sigma_S$  должна быть близкой к ее теоретическому значению  $\sigma_S \approx 10^4 G$ , что в действительности и имеет место.

Характерное давление процесса, обеспечивающее залечивание поры (см. (7.23) и (7.24)), также следует из описанных опытов. Его можно определить экстраполяцией прямых рис. 7.7 на значение величины  $1 - (R_c/R_0)^3 = 1$ . Соответствующие величины оказываются имеющими разум-

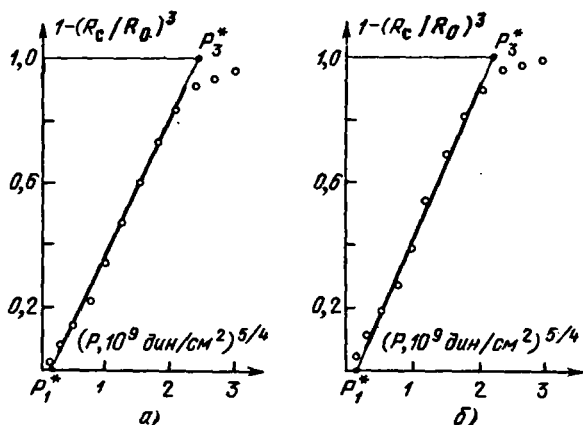


Рис. 7.7. Зависимость  $R_c/R_0$  от  $P$  [11]: а) KCl,  $T = 20$  °C; б) NaCl,  $T = 100$  °C.

ные значения:  $2 \cdot 10^9$  дин/см<sup>2</sup>. Заметим, что экстраполяция соответствующих прямых на нулевое значение величины  $1 - (R_c/R_0)^3$  приводит к величинам  $P_1^*$  равным  $10^8$  дин/см<sup>2</sup>, которые также оказываются разумными.

Характерное давление  $P_4^*$ , следующее из условий выхода дислокаций на поверхность кристалла, экспериментально не определялось.

### § 7.3. Кинетика дислокационного залечивания поры

В рамках принятой модели дислокационного механизма выноса пустоты из объема поры можно рассмотреть задачу о кинетике процесса залечивания поры. Такое рассмотрение имеет смысл выполнить в двух предельных ситуациях, из которых первая осуществляется в условиях, когда эмитируемые дислокации сохраняются в дислокационном облаке (низкие температуры), а вторая — в условиях, когда эмиссия дислокационных петель сопровождается их диффузионным растворением и уходом возникающих при этом вакансий в стоки, удаленные от поры (высокие температуры). В условиях, когда осуществляется первая ситуация, процесс дислокационного залечивания запирается в связи с отсутствием механизма, способного понизить обратное запирающее напряжение, создаваемое дислокационным скоплением вокруг поры. Во второй ситуации такой механизм имеется.

Рассмотрим вначале первую ситуацию [17]. Эмиссия  $dN$  петель сопровождается изменением радиуса поры на величину  $dR$ . Величины  $dN$ ,  $dR$  и  $dV$  связаны очевидными соотношениями:

$$dV/dR = 4\pi R^2, \quad dV/dN = -\pi R_{\Pi}^2 b.$$

Последнее равенство определяет величину объема пустоты, уносимой одной дислокационной петлей, радиус которой  $R_{\Pi} = R/\sqrt{2}$ . Полагая, что дислокационные петли упорядоченно движутся от поры со скоростью  $v_1$ , находясь друг от друга на расстоянии  $\lambda_1$ , величину  $dN$  можно определить очевидным равенством:

$$dN = nv_1 dt/\lambda_1, \quad (7.26)$$

и, следовательно, интересующий нас кинетический закон имеет следующий вид:

$$\dot{R} = -bv_1/8\lambda_1. \quad (7.27)$$

В (7.26) и (7.27)  $n$  — число направлений, в которых, в соответствии с кристаллографией матрицы, может происходить эмиссия петель.

Величины  $v_1$  и  $\lambda_1$  существенно зависят от напряжения  $\sigma$ , создаваемого давлением  $P$ , приложенным извне, и напряжения  $\sigma_{обр}$ , создаваемого ореолом дислокационных петель вокруг поры. Имея в виду большое число экспериментов по ползучести и теоретические работы [12, 13], зависимость  $v_1(\sigma)$  будем аппроксимировать степенной функцией вида

$$v_1 = B(\sigma - \sigma_{обр})^m, \quad (7.28)$$

где  $B$  и  $m$  — константы, которые могут быть определены из сопоставления теории с экспериментом. Зависимость  $\lambda_1(\sigma)$  можно оценить применительно к условиям стационарности движения дислокационных петель, когда

силы, вынуждающая движение  $F_{дв}$  и тормозящая его  $F_T$ , равны между собой. Сила  $F_{дв}$  определяется формулой

$$F_{дв} = \sqrt{2}\pi R b \sigma / 2. \quad (7.29)$$

Для оценки силы  $F_T$  предположим, что она определяется двумя слагаемыми. Первое слагаемое  $F_{T1}$  обусловлено взаимодействием рождающейся петли с ближайшей петлей, движущейся перед ней, а второе слагаемое  $F_{T2}$  — действием поля упругих напряжений ансамбля всех тех дислокационных петель, которые образуют дислокационный ореол вокруг поры. Такой прием, используемый при оценке тормозящей силы, дает возможность учесть и расстояние между движущимися дислокационными петлями, которые существенно определяют величину  $F_{T1}$ , и роль поля напряжений, создаваемых дислокационным ореолом. Силы  $F_{T1}$  и  $F_{T2}$  определяются очевидными соотношениями [11]:

$$F_{T1} = \sqrt{2} G b^2 R / 2 (1 - \nu) \lambda_L, \quad (7.30)$$

$$F_{T2} = \sqrt{2} \pi R b \sigma_{обр} / 2. \quad (7.31)$$

Соотношение (7.31) записано в предположении, что  $\sigma_{обр}$  значительно больше величины порогового напряжения  $\sigma_S$ .

Из условия  $F_T = F_{T1} + F_{T2} = F_{дв}$  легко найти интересующую нас связь между величинами  $\lambda_L$ ,  $\sigma$  и  $\sigma_{обр}$ :

$$\lambda_L = G b / \pi (1 - \nu) (\sigma - \sigma_{обр}). \quad (7.32)$$

Учтя (7.28) и (7.32), уравнение (7.27) можно записать в форме

$$\dot{R} = -A (\sigma - \sigma_{обр})^{m+1}, \quad A = n B \pi (1 - \nu) / 8 G. \quad (7.33)$$

Как известно [15],

$$\sigma_{обр} = G b \ln N_i / 2 \pi (1 - \nu) \lambda_L = G b N_i \ln N_i / 2 \pi (1 - \nu) R_i. \quad (7.33a)$$

Величина  $R_i$  определяется формулой (7.21), а  $N_i = N/12$  (имеется в виду кристалл типа NaCl), т.е.  $N_i = (R_0^3 - R^3) / 9 b R_p^2$ . После подстановки величин  $R_i$  и  $N_i$  и, учтя, что  $R_p = R / \sqrt{2}$ , получим  $\sigma_{обр} = \Psi [1 - (R/R_0)^3]$ . Так как при  $R = R_c$  имеет место равенство  $\sigma = \sigma_{обр}$ , то

$$\sigma - \sigma_{обр} = \Psi [(R^3 - R_c^3) / R_0^3]^3, \quad \Psi = (4 \sigma_S / 3 P)^{1/4} G \ln N_i / 9 \pi (1 - \nu).$$

Из (7.33) с учетом выражения, определяющего  $\sigma - \sigma_{обр}$ , следует

$$\dot{R} = -A \Psi^{m+1} [(R/R_c)^3 - (R_c/R_0)^3]^{m+1}. \quad (7.34)$$

Обратимся теперь к ситуации, когда эмиссия дислокационных петель сопровождается их диффузионным растворением с последующим уходом вакансий в стоки, удаленные от поры [18]. Кинетика растворения дислокационных петель подробно исследовалась и, как выяснилось, описывается уравнением (3.23).

Вакансионный поток поддерживается пересыщением вакансий вблизи контуров петли и действием удаленных от петли вакансионных стоков. Обычно мощность этих стоков, в качестве которых могут оказаться дислокаций с вектором Бюргерса, имеющим краевую компоненту, предполагается бесконечной. Именно в этом предположении и получено уравнение (3.23). Поток межузельных атомов, определенный вторым слагаемым

в (3.23), вообще говоря, должен поддерживаться пересыщением по межузлиям и вдали от петли. Так как, в отличие от вакансий, в плотноупакованных структурах равновесная концентрация межузлий исчезающе мала, то реально о роли потока межузлий можно говорить лишь в том случае, если в процессе залечивания поры искусственно создается и поддерживается значительное пересыщение решетки межузлиями.

Один из возможных механизмов, который, вообще говоря, в некоторых структурах в стационарном режиме может обеспечить значительное пересыщение межузлиями, состоит в их рождении в процессе пластической деформации при взаимодействии движущихся дислокаций, когда, как известно, в месте их пересечения возникают ступеньки, движение которых сопровождается рождением либо вакансий, либо межузлий [15].

Так как растворение очередной петли соответствует исчезновению объема поры, равного  $\pi R_n^2 b$ , то уменьшение объема поры, определится уравнением

$$dV/dt = -2\pi R_n n N_i dR_n/dt = -4\pi R^2 dR/dt. \quad (7.35)$$

Величина  $N_i$  — число петель в скоплении, расположенных в одном из направлений легкого скольжения. Она определяется из условия

$$\sigma_{xy}^S = \sigma_{обр}, \quad (7.36)$$

где  $\sigma_{xy}^S$  — компонента максимальных сдвиговых напряжений на поверхности поры, где зарождаются дислокации. Величина  $\sigma_{xy}$  определяется формулой (5.20а). Максимальной величины она достигает на окружности поры, где  $x = y = R/\sqrt{2}$  и, следовательно,  $\sigma_{xy}^S = 3P/4$ . Величина  $\sigma_{обр}$  определяется формулой (7.33а). Учтя, что лидирующая дислокация уходит от источника на расстояние  $R_i$  (см. (7.21)) и что  $\lambda_{\perp} = R_i/N_i$ , из (7.36) получим

$$N_i = [3\pi(1-\nu)R/2Gb \ln N_i] (3/4 \sigma_S)^{-1/4} P^{5/4}.$$

Подставив в (7.35) полученное выражение, определяющее  $N_i$ , и  $dR_n/dt$ , определяемое либо первым, либо вторым слагаемым в (3.24), и интегрируя, легко получить кинетические уравнения, описывающие изменения радиуса поры со временем в двух предельных случаях, когда растворение петли ограничено либо лапласовским давлением

$$R_{0\perp}^2 - R^2 = (3\pi n \omega / 4kT \ln N_i) (3/4 \sigma_S)^{-1/4} D_a P^{5/4} (t - t_0), \quad (7.37a)$$

либо пересыщением межузлиями

$$R_{0\perp} - R = 3^{4/3} \pi^2 (1-\nu) n D_i c_i P^{5/4} (t - t_0) / 2Gb \sigma_S^{1/4} (\ln N_i) \ln(8R/b), \quad (7.37b)$$

где  $D_i$  — коэффициент самодиффузии атомов по межузлиям,  $c_i$  — концентрация межузельных атомов,  $R, R_{0\perp}$  — радиусы пор: текущий и после приложения давления и формирования квазистационарного ансамбля дислокаций.

Изложенные выше оценки, относящиеся к дислокационно-диффузионной кинетике залечивания поры, ограничено справедливы, в частности, в связи с тем, что характерные давления получены в приближении, при котором не учтено сопутствующее изменению радиуса полости изменение



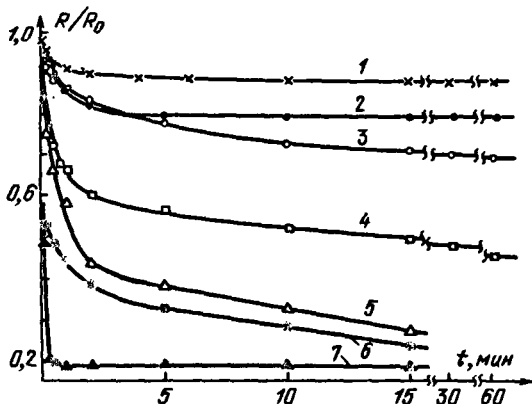


Рис. 7.8. Зависимости безразмерного радиуса поры от времени при  $P = 1,2 \cdot 10^9$  дин/см<sup>2</sup> (1 - 5),  $P = 3 \cdot 10^9$  дин/см<sup>2</sup> (6),  $P = 8 \cdot 10^9$  дин/см<sup>2</sup> (7) [18]: 1 -  $T = 20$  °C, 2 -  $T = 60$  °C, 3 -  $T = 300$  °C; 4 -  $T = 400$  °C, 5 -  $T = 500$  °C, 6 и 7 -  $T = 300$  °C.

радиуса эмитируемой петли. Это обстоятельство ограничивает применимость приведенных оценок малым изменением радиуса. Заметим, однако, что так как  $V \sim R^3$ , то небольшим изменениям радиуса могут соответствовать значительные изменения объема пор.

Изложенные представления о дислокационном залечивании поры под давлением всестороннего сжатия естественно обобщаются на случай, когда пора вынуждена увеличить свой объем под влиянием давления газа, заключенного в ней, либо под влиянием извне приложенного растягивающего давления. Такие ситуации реально могут осуществляться в практически важных случаях. В частности, при эксплуатации ТВЭ, где, как известно, наблюдается явление свелинга, причина которого — разбухание газозаполненных пор; при спекании структур, содержащих газозаполненные поры, в процессе импульсного разрушения кристалла под влиянием интенсивного лазерного излучения, когда в очаге образуется полость, заполненная газом под высоким давлением [16].

Обратимся к обсуждению опытов по залечиванию пор при различных температурах и давлениях. Модели процесса, положенные в основу расчетов в предыдущих параграфах, как и всякие модели, заведомо идеализированы. Заранее, однако, не ясна граница применимости этих моделей, и она может быть установлена лишь сопоставлением результатов измерений с соответствующими расчетными формулами.

Обсуждаемые далее опыты по кинетике залечивания были выполнены с монокристаллами KCl, имеющими поры ростового происхождения размером  $R_0 \approx 4 \cdot 10^{-2}$  см. Опыты производились в широком интервале температур и давлений (рис. 7.8). Основные результаты опытов состоят в следующем. Скорость уменьшения размеров поры на начальном этапе процесса быстро снижается. При невысоких температурах (до 300 °C) она со временем практически обращается в нуль, как и следует ожидать на основании уравнения (7.34). При температуре более 300 °C на далеких стадиях процесса наблюдается слабый ход  $R(t)$ .

Обсуждая кинетику залечивания поры в ШГ монокристаллах на далекой стадии процесса, необходимо проанализировать обе предельные ситуации, описываемые уравнениями (7.37a) и (7.37б). Это связано с тем, что в

процессе пластической деформации матрицы вокруг поры в ШГ монокристаллах [19] рождаются сдвиговые петли, винтовые компоненты которых выходят на поверхность пор. Двигаясь во взаимноперпендикулярных плоскостях скольжения, эти компоненты образуют сеть пересечений со ступеньками, рождающимися междузлия.

Легко видеть, что роль осмотического давления газа междузельных атомов в растворении дислокационной петли может оказаться несущественной, если в стационарном режиме величина  $c_l$  окажется малой, близкой к  $c_{\text{в.о}}$ . Выполним оценку величины  $c_l$  в предположении, что междузлия рождаются вследствие пересечения движущихся дислокаций, а исчезают в краевых дислокациях.

Релаксация возникающего пересыщения междузельными атомами может быть описана уравнением [21]

$$dc_l/dt = J_{\uparrow} \omega - c_l/\tau_l, \quad (7.38)$$

где  $J_{\uparrow}$  — число междузлий, рождающихся в единице объема в единицу времени,  $\tau_l$  — время жизни междузлий. Предполагая, что стоками избыточных междузлий служат краевые дислокации, плотность которых вдали от поры  $\rho$ , и имея в виду, что в этом случае  $\tau_l \approx (D_l \rho)^{-1}$ , из условия стационарности, когда  $dc_l/dt = 0$ , получаем оценку истинной концентрации междузлий в стационарных условиях:

$$c_l \approx J_{\uparrow} \omega / D_l \rho. \quad (7.39)$$

Предположим вначале, что на далекой стадии процесс контролируется диффузионным растворением петель вследствие их лапласовского сжатия, и подчиним кинетические кривые уравнению (7.37а). Если по линеаризованным концам кривых определить коэффициенты самодиффузии, то оказывается, что они на несколько порядков превосходят табличные значения и, следовательно, повакансионное растворение петель не может обусловить наблюдающуюся кинетику.

Обсудим теперь ситуацию, когда скорость процесса обусловлена пересыщением решетки междузлиями, рождающимися описанным выше механизмом. Используя уравнение (7.37б), можно определить значения величины  $c_l D_l$ , а затем и потоки рождения междузлий, которые оказываются следующими:  $J_{\uparrow} = 10^{15} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $10^{16} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $10^{17} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  при температурах 300, 400 и 500 °С соответственно. Эти величины разумны и подтверждаются расчетом, в основе которого лежит упрощенная модель процесса рождения междузлий [21].

Обратим внимание на то, что переходные участки кинетических кривых не описываются ни в терминах чисто дислокационного механизма залечивания, ни в терминах диффузионно-дислокационного механизма, обсужденного выше. Возможно, в переходной области имеет место термически активированное расширение дислокационного ансамбля. Движение дислокаций в этом случае происходит при напряжениях ниже пороговых и контролируется процессом термофлуктуационного образования жизнеспособных двойных перегибов. По мере продвижения дислокаций в область все меньших внешних напряжений размер жизнеспособного перегиба при данном уровне напряжений, а следовательно, и величина энергетической флуктуации, необходимой для его образования, уве-

личиваются. Вероятность такого процесса уменьшится, и он становится практически не обнаружимым за реально обозримое время эксперимента. Размер поры в этом случае стабилизируется.

При высоких температурах, когда призматические дислокационные петли, двигаясь консервативно, одновременно диффузионно растворяются в кристалле, поток "пустоты", уносимой дислокациями из поры, может сравниться с диффузионным потоком за счет растворения петель. Дальнейшее расширение дислокационного ансамбля также прекращается, и ансамбль приобретает квазистационарную конфигурацию, а размер поры продолжает уменьшаться с помощью механизма диффузионного растворения петель.

Результаты описанных опытов и их сопоставление с расчетом свидетельствуют о том, что механизм собственно дислокационного залечивания, при котором пора является источником дислокационных петель, в чистом виде проявляет на начальной стадии процесса, когда матрица сохраняет структуру монокристалла, а дислокационные петли структурно обособлены.

В изложенных выше расчетах и при обсуждении результатов опытов для простоты математического описания предполагалось, что пора сферическая. В реальных кристаллических объектах, с которыми были проведены все описанные эксперименты, поры имели форму, близкую к прямоугольному параллелепипеду со скругленными вершинами и двугранными углами. Особенности распределения сдвиговых напряжений вокруг таких пор, описанные ранее, в частности, обнаруживают себя в том, что на далекой стадии при больших давлениях и повышенных температурах исходная квадратная (в проекции) полость может превратиться в крестообразную.

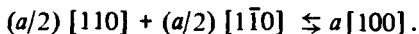
#### § 7.4. Структура матрицы вокруг поры

При пороговых механизмах поставки вещества в залечивающуюся пору, структура матрицы вокруг поры может испытывать существенные изменения, что в свою очередь может исказить и механизм, и кинетику ее залечивания.

Реально дислокационные процессы, сопутствующие переносу массы в пору, осложняются взаимодействием между дислокациями, движущимися в различных плоскостях скольжения. Из общих соображений ясно, что происходящие при этом дислокационные реакции могут заметно исказить собственно распределение дислокаций и привести к образованию трещин, которые в процессе залечивания полости являются стоками для дислокаций и, следовательно, могут подрастать.

Экспериментально формирование трещин, сопутствующее залечиванию поры, исследовалось в работах [1, 8] в опытах по залечиванию пор ростового происхождения в монокристаллах KCl, NaCl.

Возможен процесс формирования трещин вследствие дислокационных реакций по Коттреллу:



Трещина образуется в месте пересечения плоскостей скольжения типа (110) вследствие образования и слияния сидячих дислокаций. Трещины этого типа лежат в плоскостях (100).

Кроме описанных трещин вблизи поры возникают еще и обрамляющие ее трещины, лежащие в плоскостях, параллельных граням поры. Возможная причина формирования таких трещин заключается в следующем. В процессе залечивания пор те области кристалла, которые находятся между пересекающимися плоскостями скольжения и порой и движутся к ее центру, создают за собой растягивающие напряжения. Последние могут релаксировать различными путями: раскрытием обрамляющих трещин по плоскостям спайности, если монокристалл вокруг поры недостаточно совершенный, разрушением кристалла вокруг поры с образованием сетки беспорядочно ориентированных трещин, если область вокруг поры стала поликристаллической, самосогласованным перемещением масс кристалла в пору, если залечивание происходит при достаточно высоких температурах. Область, примыкающая собственно к поре, может оказаться очень диспергированной и при этом некоторые из структурных фрагментов в виде порошинок обрушиваются в объем поры.

Заметим, что кроме макроскопических трещин вокруг поры формируется ансамбль микротрещин, не разрешаемых оптическим микроскопом. Их наличие, однако, отчетливо обнаруживается техникой светорассеяния [8]. Соответствующие опыты свидетельствуют о том, что эффективный размер рассеивающего центра не убывает, а увеличивается при ее залечивании. Этот эффект может быть истолкован как следствие образования вокруг поры ореола мелких ориентированных микротрещин.

Принципиально важная особенность описанных процессов образования микротрещин состоит в том, что трещины обнаруживаются (раскрываются) после снятия давления. Об этом отчетливо свидетельствуют результаты опытов, в которых велось непрерывное наблюдение за порой в кристалле, находящемся в автоклаве [14]. Описанный процесс образования трещин является специфическим для монокристаллов, где, как выясняется, кинетически целесообразной оказывается "перекачка" пустоты из объема залечивающейся поры в объем подрастающих вокруг нее трещин.

Одной из принципиально важных характерных особенностей обсужденного дислокационного механизма закрытия пор является возможность обращения процесса после снятия нагрузки. Действительно, в состоянии равновесия дислокационный ансамбль в кристалле под давлением обратное напряжение, создаваемое ансамблем у источника (в данном случае на поверхности поры), уравнивается напряжением от внешней нагрузки. Очевидно, после снятия давления силовое равновесие в скоплении дислокаций нарушается и ранее испущенные дислокации должны двигаться в обратном направлении, выходя на поверхность поры и частично восстанавливая ее размер.

Обсудим вопрос о формировании дислокационной структуры вокруг залечивающейся полости по данным опытов со щелочно-галоидными монокристаллами. В этих опытах обнаруживаются следующие закономерности. С увеличением давления вначале растет число плоских скоплений дислокаций в плоскости (110) в области первичной структуры, так называемого дислокационного "креста", ограниченного касательными к поре плоскостями скольжения. Затем появляется вторичная структура, состоящая из скоплений в плоскостях скольжения, не пересекающих пору.

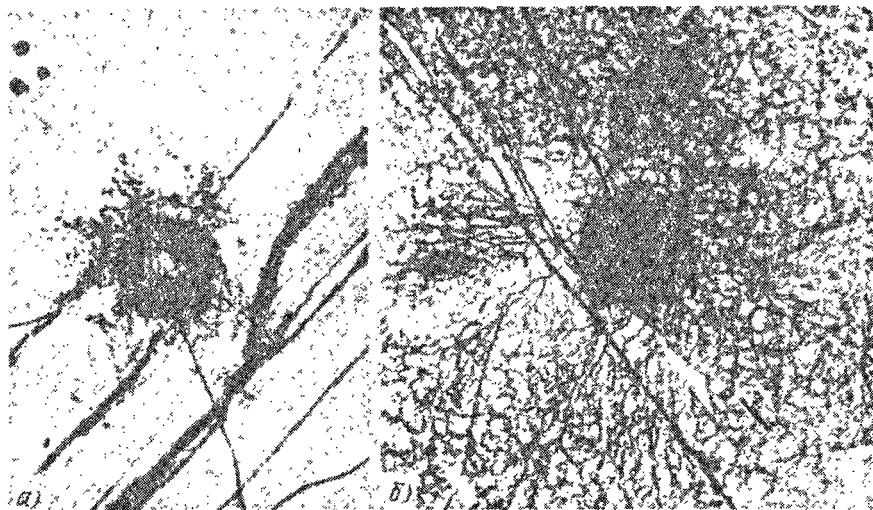


Рис. 7.9. Дислокационные структуры в плоскости (100) в монокристалле KCl после обжата при  $P = 10^8$  дин/см<sup>2</sup>,  $t = 5$  с: а)  $T = 400$  °C; б)  $T = 600$  °C.  $\times 30$ .

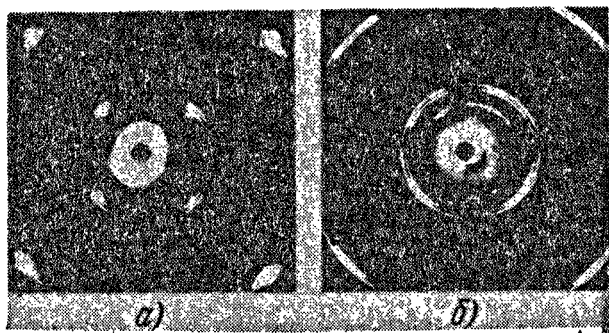


Рис. 7.10. Обратные лауэграммы, снятые с областей монокристалла после обжата при  $P = 800$  атм,  $t = 1$  ч,  $T = 100$  °C [20]: а) на расстоянии от поры  $6R_0$ ; б) на расстоянии от поры  $2R_0$ .

Вторичные скопления при комнатной температуре появляются при давлении 200–300 атм. С ростом давления скольжение во вторичных плоскостях развивается, приводя к заполнению области вокруг поры дислокациями. При низких температурах во всей дислоцированной области прослеживаются отдельные линии скольжения. С ростом температуры видимые линии скольжения постепенно расширяются, однако симметрия картины на начальной стадии практически неизменна. Чем выше температура, тем при более низком давлении начинается и эмиссия дислокаций в первичной структуре, и переход ко вторичной структуре, что связано, очевидно, с температурной зависимостью пороговых напряжений. С повышением температуры выше 300 °C, при одинаковом для всех образцов времени выдержки под давлением, дислокационная структура постепенно теряет анизотропию и при  $T = 600$  °C наблюдается изотропное заполне-

ние области вокруг поры дислокациями (рис. 7.9). Переход от анизотропной картины к изотропной при повышенных температурах развивается во времени. Характерной особенностью дислокационных картин, полученных при повышенных температурах, является наличие ячеистой структуры, степень выраженности которой увеличивается со временем выдержки образца под давлением.

При повышенных температурах залечивание сопровождается не только скольжением дислокаций, но и их диффузионным восхождением, приводящим к полигонизации, образованию ячеистой структуры и диспергированию матрицы, наблюдаемому металлографическим и рентгеновским методами (рис. 7.10). Диспергирование является характерным процессом, сопутствующим дислокационному залечиванию поры. Скорость этого процесса растет с ростом температуры и давления. Заметим, что при больших давлениях возможно ускорение полигонизации по причине появления дополнительной силы, вынуждающей выстраивание дислокаций в стенки, а также по причине увеличения коэффициента диффузии в связи с появлением избыточных точечных дефектов, возникающих при взаимодействии дислокаций в области интенсивного пластического течения монокристалла.

Совокупность описанных фактов свидетельствует о том, что в исследованном интервале температур и давлений процесс залечивания поры вначале всегда происходит дислокационным механизмом. Диспергирование кристалла в области вокруг поры обуславливает переход от дислокационного механизма к изотропному вязкому залечиванию поры [3].

## АНСАМБЛЬ ПОР В РЕАЛЬНОМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ТЕЛЕ

В данной главе обсуждается уплотнение пористой структуры, в которой наличие развитой свободной поверхности пор и связанной с ней поверхностной энергии является единственным признаком, по которому система удалена от состояния термодинамического равновесия. В отдельных случаях будет учитываться возможное наличие межзеренных границ и свободной внешней поверхности системы, которые могут играть роль стоков вакансий.

К интересующей нас проблеме может быть два существенно различных подхода. Следуя первому подходу, фазе пустоты (порам) надо придать определенную геометрию и пространственную обособленность, считая поры ансамблем. Следуя второму подходу, пористую структуру надо описывать как неупорядоченную статистическую смесь фазы вещества и фазы пустоты. Течение и деформация этой системы должны быть описаны в реологических терминах. В данной главе использованы оба эти подхода.

В ансамбле сферических пор тенденция к уменьшению свободной поверхностной энергии может быть реализована в двух процессах: 1) залечивание отдельных пор, сопровождающееся увеличением пикнометрической плотности пористого тела (этот процесс назовем "внешним спеканием"); 2) коалесценция пор, сопровождающаяся уменьшением суммарной поверхности пор при неизменном их объеме, т.е. неизменной пикнометрической плотности пористого тела (этот процесс назовем "внутренним спеканием").

Легко оценить максимальное уменьшение свободной энергии, обусловленное "внешним" ( $\Delta \mathcal{F}_{\text{внеш}}$ ) и "внутренним" ( $\Delta \mathcal{F}_{\text{внут}}$ ) спеканием пористого тела, предположив для простоты, что в нем содержится  $n$  одинаковых пор радиуса  $R$ . Очевидно,

$$\Delta \mathcal{F}_{\text{внеш}} = 4\pi R^2 \alpha n.$$

Величину  $\Delta \mathcal{F}_{\text{внут}}$  оценим, предположив, что все  $n$  пор объединились в одну с радиусом  $R_k$ . Тогда  $\Delta \mathcal{F}_{\text{внут}} = 4\pi \alpha (nR^2 - R_k^2)$ . Из условия сохранения объема пор следует, что  $R_k = n^{1/3} R$  и, таким образом,

$$\Delta \mathcal{F}_{\text{внут}} = 4\pi R^2 \alpha n (1 - n^{-2/3}).$$

Согласно приведенным формулам

$$\chi = \Delta \mathcal{F}_{\text{внут}} / \Delta \mathcal{F}_{\text{внеш}} = 1 - n^{-2/3}.$$

При достаточно больших значениях  $n$  имеем  $\chi \approx 1$ , а значит, "внешнее" и "внутреннее" спекание оказываются термодинамически целесообразными в равной степени.

Практически, однако, в данной области пористого тела даже при больших значениях  $n$  один из процессов оказывается преимущественным в связи с особенностями реального распределения стоков вакансий. В случае, когда среднее расстояние между границами раздела, являющимися возможными стоками вакансий, существенно превосходит среднее расстояние между порами, в пористом теле будут как области, где преимущественным окажется "внутреннее" спекание (т.е. коалесценция), так и области, где поры будут залечиваться повакансионно, исчезая в границах стоках. С обеих сторон таких границ при этом образуются беспористые "корки".

### § 8.1. Ансамбль пор в квазивязкой сплошной среде

Рассмотрим процесс уплотнения тела, содержащего ансамбль пор, предполагая, что заполнение объема пор происходит вследствие вязкого течения вещества матрицы. Для простоты будем полагать, что все поры имеют одинаковый размер и равномерно распределены в объеме изотропной вязкой среды.

В процессе спекания поры, уменьшаясь, будут смещаться. В рассматриваемом механизме уплотнение пористого тела не может происходить без смещения центров пор. Действительно, закрепление центров всех пор, в том числе и периферийных, равносильно закреплению внешней границы образца, а это означает, что среда лишена возможности вязко течь и поры не будут уменьшаться в объеме. С точки зрения наблюдателя, находящегося на любой из пор, все прочие поры, уменьшаясь в процессе спекания, перемещаются по направлению к данной поре со скоростью, пропорциональной расстоянию от ее центра. Действительно, так как уплотнение происходит равномерно во всем объеме, то относительные усадки двух concentрических сфер, в центре которых расположена избранная пора, будут одинаковыми:  $(\Delta V/V)_1 = (\Delta V/V)_2$ . Так как  $V \sim r^3$ , а  $\Delta V \sim \sim v r^2$ , то  $v_1/v_2 = r_1/r_2$ . Заметим, что это сближение пор отнюдь не есть следствие взаимодействия полей напряжений вокруг соседних пор, а является макроскопическим перемещением "чужеродных вкраплений" в движущейся вязкой среде.

Следуя работам Маккензи и Шатлворса [1,2], рассмотрим кинетику "самопроизвольного" (т.е. происходящего лишь под влиянием лапласовского давления) уплотнения пористого тела в двух случаях, когда вязкая среда, в которой расположены поры, является либо ньютоновской, либо бингамовской.

Напомним, что течение вязкой среды в зависимости от ее свойств может быть процессом либо непороговым, либо пороговым. Для сред первого типа, так называемых ньютоновских сред, в которых вязкое течение начинается при сколь угодно малых напряжениях  $\sigma$  и происходит со скоростью  $\dot{\epsilon}$ , пропорциональной напряжению, закон вязкого течения передается соотношением  $\dot{\epsilon} \approx \sigma/\eta_0$ , где  $\eta_0$  — коэффициент вязкости среды, являющийся ее константой.

Вязкое течение сред второго типа, так называемых бингамовских пластично-вязких сред, начинается после того, как напряжение сдвига дости-



гает некоторого значения  $\sigma_c$ , после чего скорость течения растет пропорционально приложенному напряжению. Течение бингамовской среды характеризуется соотношениями

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon} &= 0 && \text{при } \sigma < \sigma_c, \\ \dot{\epsilon} &\approx (\sigma - \sigma_c)/\eta^* && \text{при } \sigma > \sigma_c. \end{aligned}$$

Очевидно, эффективная вязкость бингамовской среды не является ее константой, а зависит от порогового напряжения и скорости течения:  $\tilde{\eta} = \eta^* + \sigma_c/\dot{\epsilon}$ ,  $\tilde{\eta}$  — пластическая или структурная вязкость среды.

Оба типа сред встречаются в практике спекания пористых тел — металлических и силикатных, и поэтому представляет интерес рассмотреть особенности кинетики уплотнения пористых тел, матрицы которых являются ньютоновской или бингамовской средой.

При построении теории необходимо учесть изменения вязкости пористой среды в процессе ее уплотнения. В [1] это сделано в рамках следующей модели. Пора, радиус которой  $R$ , предполагается окруженной сферическим слоем радиуса  $R^0$  беспористого несжимаемого материала. За этим слоем расположена гомогенная среда, безразмерная плотность которой  $d$  определяется соотношением

$$d = 1 - (R/R^0)^3 = 1 - \Pi \quad (8.1)$$

и, таким образом, совпадает с плотностью шара, состоящего из беспористого сферического слоя и поры (рис. 8.1). Наличие ансамбля идентичных пор в рассматриваемой модели учитывается тем, что  $R^0$  имеет конечное значение (в случае одиночной изолированной поры  $R^0 = \infty$ ). В (8.1)  $\Pi = (R/R^0)^3$  — пористость.

В установившемся режиме процесса уплотнения пористого тела должны совпадать скорости выделения энергии вследствие сокращения поверхности пор ( $\mathcal{F}_S$ ) и рассеяния этой энергии вследствие вязкого течения среды ( $\mathcal{F}_\eta$ ):

$$d \mathcal{F}_S / dt = d \mathcal{F}_\eta / dt. \quad (8.2)$$

Так как

$$\begin{aligned} d \mathcal{F}_S / dt &= -d(4\pi R^2 \alpha) / dt = -8\pi \alpha R v_R, \\ d \mathcal{F}_\eta / dt &= 3 \int_R^{R^0} v_{rr}^2 \eta(v_{rr}) dV = 12\pi \int_R^{R^0} v_{rr}^2 \eta(v_{rr}) r^2 dr, \end{aligned} \quad (8.3)$$

то, согласно (8.2),

$$-2\alpha R v_R = 3 \int_R^{R^0} v_{rr}^2 \eta(v_{rr}) r^2 dr, \quad (8.4)$$

где  $v_{rr}$  — радиальная компонента тензора скорости деформации. Из условия несжимаемости среды  $v_r = v_R (R/r)^2$  следует

$$v_{rr} = -2 v_R R^2 / r^3. \quad (8.5)$$

В соотношениях (8.3) и (8.4) предполагается, что вязкость среды  $\eta(v_{rr})$  может зависеть от скорости деформации, что, в частности, и имеет место в случае бингамовской среды.

Рис. 8.1. Модель пористого тела.

Рассмотрим решение уравнения (8.4) применительно к ньютоновской и бингамовской средам.

*а. Ньютоновская среда.* По определению вязкость ньютоновской среды есть константа вещества, не зависящая от скорости деформации. После интегрирования соотношения (8.4) с учетом (8.5) и считая  $\eta = \text{const}$ , получим формулу, определяющую скорость смещения границы поры:

$$v_R = -2\alpha/\eta d. \quad (8.6)$$

От ранее полученного выражения для скорости смещения границы изолированной поры в вязкой среде (см. формулу (6.7)) соотношение (8.6) отличается множителем  $d^{-1} = (1 - \Pi)^{-1}$ . Это может быть истолковано как выражение зависимости эффективной вязкости пористой среды (в избранной модели!) от пористости:  $\eta = \eta_0 (1 - \Pi)$ .

Так как суммарный объем пор в единице объема твердого материала равен  $(4/3)\pi R^3 n$ , связь между  $R$  и  $d$ , учитывая соотношение (8.1), можно записать в виде<sup>1)</sup>

$$R = (3/4\pi)^{1/3} [(1-d)/d]^{1/3} / n^{1/3}, \quad (8.7)$$

где  $n$  — число пор в единице объема. Приравняв  $v_R = \dot{R}$  к соотношению (8.6), получим кинетическое уравнение, описывающее временную зависимость безразмерной плотности пористого тела:

$$\dot{d} = (3/2) (4\pi/3)^{1/3} (\alpha n^{1/3} / \eta) (1-d)^{2/3} d^{1/3}. \quad (8.8)$$

После интегрирования можно записать

$$t^* = \frac{3}{2} \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{\alpha n^{1/3}}{\eta_0} t = \frac{1}{2} \ln \frac{1+Y^3}{(1+Y)^3} - 3^{1/2} \arctg \frac{2Y-1}{3^{1/2}}, \quad (8.9)$$

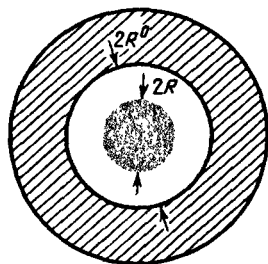
где  $t^*$  имеет смысл безразмерного времени, а  $Y = [(1-d)/d]^{1/3}$ . Графически эта зависимость в безразмерных координатах  $d$ ,  $t^*$  изображена на рис. 8.2 в виде верхней кривой<sup>2)</sup>. В соответствии с физическим смыслом величин из соотношения (8.9) и рис. 8.2 естественно следует, что данная степень уплотнения будет достигнута тем скорее, чем больше число пор в единице объема и чем меньше вязкость собственно вещества.

*б. Бингамовская среда.* Эффективная вязкость бингамовской среды в интересующем нас случае сферически симметричной задачи, когда  $\dot{\epsilon} = 2^{1/2} v_{rr}$ , запишется в форме соотношения

$$\tilde{\eta} = \eta^* + \sigma_c / 2^{1/2} v_{rr}. \quad (8.10)$$

<sup>1)</sup> Действительно,  $4\pi R^3 n/3 = V_{\text{пор}}/V_{\text{тв. тела}} = (V_{\text{общ}} - V_{\text{тв. тела}})/V_{\text{тв. тела}} = d^{-1} - 1 = (1-d)/d$ .

<sup>2)</sup> При построении кривой начало отсчета времени выбрано так, чтобы  $d_{t=0} = 0$ .



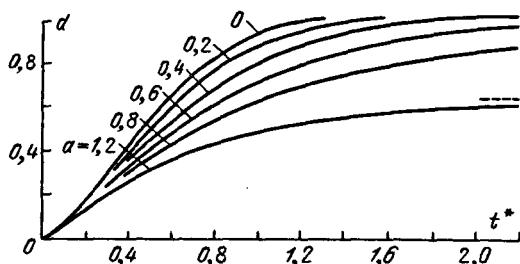


Рис. 8.2. Расчетные кинетические кривые зависимости относительной плотности  $d$  от безразмерного времени  $t^*$ .

Интегрируя (8.4) с учетом (8.5) и (8.10), получим

$$v_R = -(\alpha/2\eta^* d) [1 - (3\sqrt{2}/2\alpha)R\sigma_c \ln(R^0/R)]. \quad (8.11)$$

Из (8.11) следует, что уменьшение объема поры будет происходить лишь при соблюдении условия

$$2\alpha/R > 3 \cdot 2^{1/2} \sigma_c \ln(R^0/R), \quad (8.12)$$

которое, учитывая (8.1), можно переписать в виде

$$R < R^* = 2^{1/2} \alpha / \sigma_c \ln \Pi^{-1}. \quad (8.13)$$

Таким образом, в бингамовской среде при данной начальной плотности существует некоторый граничный радиус поры  $R^*$ : среда, содержащая меньшие поры ( $R < R^*$ ), будет уплотняться, а содержащая большие поры ( $R > R^*$ ), уплотняться не будет. Физический смысл этого результата заключается в следующем: для того чтобы пористое тело могло уплотниться как целое, перекрытие полей напряжений, существующих вокруг отдельных пор, должно осуществляться так, чтобы в пористом теле не было точек, где напряжение меньше порогового значения  $\sigma_c$ . Если все поры равны по размеру и равномерно распределены в объеме пористого тела, выполнение условия (8.13) означает отсутствие таких точек, а его нарушение — одновременное их появление в количестве, равном числу пор. В случае, когда поры распределены в пространстве неравномерно, уплотнение тела может происходить не во всем объеме, а лишь в тех областях, где условие (8.13) выполняется.

Из соотношений (8.11) и (8.7) следует уравнение, описывающее кинетику уплотнения пористой бингамовской среды:

$$\dot{d} = \frac{3}{2} \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{\alpha n^{1/3}}{\eta^*} (1-d)^{2/3} d^{1/3} \left[ 1 - a \left( \frac{1-d}{d} \right)^{1/3} \ln(1-d)^{-1} \right], \quad (8.14)$$

где  $a = 2^{1/2} (3/4\pi)^{1/3} \sigma_c / 2\alpha n^{1/3}$ , которое при  $\sigma_c = 0$  (т.е.  $a = 0$ ) совпадает с (8.8). Результат численного интегрирования уравнения (8.14) при различных значениях параметра  $a$  графически изображен на рис. 8.2.

Из (8.14) следует, что уплотнение пористой бингамовской среды может происходить при условии

$$a [(1-d)/d]^{1/3} \ln(1-d)^{-1} = a \Phi(d) < 1.$$

Так как  $\Phi_{\max}(d) = 1,12$ , то только при значениях  $a < \Phi_{\max}^{-1}(d) = 0,89$  уплотнение может происходить при любых значениях  $d$ .

## § 8.2. Коалесценция пор в ансамбле

В данном параграфе обсуждается коалесценция ансамбля пор в кристаллической среде, удаленных от внешних и внутренних источников и стоков вакансий, т.е. процесс, который назван "внутренним спеканием".

Последовательное теоретическое описание поведения пористого тела при высокой температуре содержится в диффузионной теории коалесценции дисперсных выделений новой фазы из пересыщенного раствора, развитой в работах [3, 4]. Общее рассмотрение процесса диффузионной коалесценции в равной мере применимо и к случаю коалесценции выделений в двухкомпонентных твердых растворах, и к случаю, когда растворенной фазой является фаза пустоты. В последнем случае рассмотрение несколько упрощается, так как практически отпадает необходимость в учете влияния упругих напряжений, возникающих при росте "зерен" пересыщающей компоненты. Обратимся к рассмотрению этой теории, имея в виду кристаллическую решетку, в которой есть избыточные вакансии и макроскопические поры. В дальнейшем рассматривается собственно процесс коалесценции, когда избыточные атомарные вакансии в основном выпали из раствора и пересыщение решетки вакансиями мало:

$$\Delta c_v/c_{v0} = (c_v - c_{v0})/c_{v0} \ll 1.$$

В основе излагаемой ниже теории лежит следующая картина явления. Считается, что поры в ансамбле диффузионно не взаимодействуют. Это означает, что в непосредственной близости каждой из пор распределение вакансий определяется лишь радиусом этой поры и не зависит от пор, расположенных по соседству. В этом случае среднее расстояние между порами  $\bar{L}$  должно существенно превосходить их средний радиус:  $\bar{L} \gg \bar{R}$ . Совокупность всех пор определяет некоторый усредненный по всему ансамблю уровень пересыщения решетки вакансиями, своеобразное обобщенное "вакансионное поле". Судьба каждой из пор определяется ее взаимодействием с этим усредненным полем. На этом основании все множество пор в ансамбле может быть разделено на три группы. К первой группе относятся крупные поры, вблизи которых концентрация вакансий, обусловленная искривленностью их поверхности, меньше, чем усредненная концентрация в "вакансионном поле". К таким порам будет направлен поток вакансий, и они будут расти. К другой группе относятся маленькие поры, вблизи которых концентрация вакансий больше, чем средняя концентрация в обобщенном поле. Поток вакансий направлен от этих пор, и они залечиваются. Поры промежуточной группы имеют радиус  $R_k$ , который определяется тем, что концентрация вакансий вблизи поверхности пор равна усредненной концентрации вакансий в обобщенном вакансионном поле.

Описываемый процесс, когда крупные поры растут за счет уменьшающихся и исчезающих мелких, естественно сопровождается увеличением среднего размера пор и, следовательно, при неизменном объеме пустоты в порах — уменьшением их суммарной поверхностной энергии.

Излагаемый ниже вариант теории коалесценции в ансамбле разновеликих пор построен применительно к ситуации, когда узким звеном процесса переноса массы между порами является собственно диффузионная, а не граничная кинетика. Это означает, что средний размер пор  $\bar{R}$  дол-

жен удовлетворять условию  $\bar{R} \gg R^* = D_a/\beta\omega$ . Для металлов при высокой температуре ( $D_a \approx 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с,  $\beta \approx 10^{19}$  см<sup>-2</sup> · с<sup>-1</sup>,  $\omega \approx 3 \cdot 10^{-23}$  см<sup>3</sup>)  $R^* \approx 10^{-6}$  см. Неравенства  $\bar{R} \gg \bar{L}$  и  $\bar{R} \gg R^*$  определяют характеристики тех пористых структур, к которым применима излагаемая ниже теория диффузионной коалесценции.

Так как расстояние между порами велико по сравнению с линейным размером пор (случай "невзаимодействующих" пор), изменение радиуса поры со временем можно записать в виде

$$dR/dt = -D_v(dc_v/dr)_{r=R} \approx -D_v(\Delta c_v - \varphi/R)/R, \quad (8.15)$$

где  $\varphi = 2\alpha\omega c_{v0}/kT$ . Записанное выражение справедливо в случае стационарного значения градиента  $\nabla c_v$  на границе поры, что практически имеет место при условии малости начального пересыщения  $(\Delta c_v)_0$ . В (8.15) учтено, что концентрация вакансий у поверхности поры ( $c_{vR}$ ) и радиус кривизны связаны соотношением  $c_{vR} = c_{v0} + \varphi/R$ . Из (8.15) следует, что, как уже упоминалось, при каждом пересыщении  $\Delta c_v$  есть поры, которые находятся в равновесии с раствором вакансий в решетке ( $dR/dt = 0$ ) и имеют критический размер

$$R_k = \varphi/\Delta c_v = 2\alpha\omega c_{v0}/kT\Delta c_v.$$

При  $R > R_k$  пора растёт, а при  $R < R_k$  растворяется или, что то же, "поедается" более крупными. Величина пересыщения  $\Delta c_v$ , а следовательно и  $R_k \sim (\Delta c_v)^{-1}$ , со временем монотонно изменяется вследствие приближения системы к равновесию, когда  $\Delta c_v \rightarrow 0$  и  $R_k \rightarrow \infty$ .

Монотонность изменения величин, характеризующих рассматриваемую систему, следует из очевидных физических представлений о явлении и далее используется при анализе уравнений, описывающих его.

Для дальнейшего удобно переписать уравнение (8.15) в следующих безразмерных величинах:

$$l = R/R_k(0), \quad t' = t/\tilde{t}, \quad X = R_k(t)/R_k(0) = (\Delta c_v)_0/\Delta c_v(t),$$

где  $R_k(0) = \varphi/(\Delta c_v)_0$  — начальный критический радиус,  $\tilde{t} = R_k(0)/\varphi D_v$ . Величина  $X$  имеет смысл безразмерного радиуса "критической" поры. В безразмерных величинах уравнение (8.15) запишется в виде

$$dl/dt' = [l/X - 1]/l^2. \quad (8.16)$$

Уравнение (8.16) описывает изменение размеров поры в одномерном пространстве размеров, где  $dl/dt' = v_l$  — скорость перемещения точки, которая на оси  $l$  соответствует данной поре.

Последовательная теория коалесценции должна описать изменение со временем среднего размера пор, величины пересыщения (или, что то же, критических размеров пор) и функции распределения пор по размерам, т.е. в принятых обозначениях функций  $X(t)$  и  $f(l, t)$  с учетом начального условия  $f(l, 0) = f_0(l)$ . В процессе коалесценции должно, во-первых, выполняться уравнение непрерывности в пространстве размеров

$$\partial f/\partial t + \partial(fv_l)/\partial l = 0 \quad (8.17)$$

и, во-вторых, закон сохранения вещества

$$M_0 = (\Delta c_v)_0 + w_0 = \Delta c_v + w, \quad (8.18)$$

где  $M_0$  — полное начальное пересыщение, состоящее из суммарного объема избыточных атомарных вакансий  $(\Delta c_v)_0$  и начального объема пор  $w_0$  в расчете на единичный объем образца. Так как

$$w = (4\pi/3)R_K^3(0) \int_0^{\infty} f(l, t) l^3 dl,$$

то (8.18) можно переписать в виде

$$1 = (\Delta c_v)_0 / M_0 X + \gamma \int_0^{\infty} f(l, t) l^3 dl, \quad (8.19)$$

где  $\gamma = 4\pi R_K^3(0) / 3M_0$ . Уравнения (8.17)–(8.19) являются полной системой, и задача заключается в нахождении их асимптотического решения.

Изменение размеров реальных пор в процессе коалесценции будет в одномерном пространстве размеров пор описываться движением соответствующих точек вдоль оси  $l$ . С изменением величины  $l$  скорость движения точки  $l$  описывается кривой, изображенной на рис. 8.3, а. Точка  $l(t) = X(t)$  имеет нулевую скорость движения. В реальном пространстве этим точкам соответствуют поры, имеющие критический размер. Точки, находящиеся слева от  $X$ , 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  $X$ , 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 сопровождается уменьшением величины пересыщения, а значит, и ростом критического размера. В связи с этим точка  $X(t)$  будет двигаться также вправо со скоростью, которая растет по мере убыли пересыщения. Точка  $X(t)$  будет поочередно догонять точки, движущиеся вправо, которые, оказавшись слева от  $X(t)$ , начнут двигаться влево и исчезать в начале координат. Последнее означает, что поры, после того как их размер стал равен критическому, переходят в разряд "подкритический" и начинают "поедаться" теми порами, которые еще сохраняют размер больше критического.

Описанное своеобразие движения точек в одномерном пространстве размеров схематически изображено на рис. 8.3, б. Следует обратить внимание на то, что движение точек в пространстве размеров все время остается упорядоченным в том смысле, что исходный порядок в их расположении в процессе коалесценции остается неизменным; таким образом,

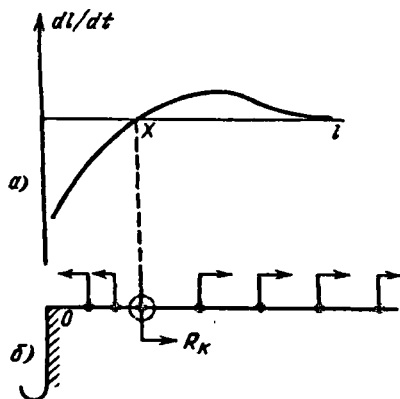


Рис. 8.3. Характер движения точек в одномерном пространстве размеров: а) зависимость  $dl/dt$  от  $l$ ; б) схема движения точек.

движение этих точек может быть представлено в виде своеобразного гидродинамического потока. Именно это представление и было использовано при написании уравнения непрерывности (8.17).

Для дальнейшего, в частности для сопоставления расчета с экспериментальными данными, представляет интерес временная зависимость  $\Delta c_v(t)$  и  $\bar{R}(t)$ .

Оценка  $\Delta c_v(t)$  может быть получена на основании следующих простых соображений [3]. Со временем критический размер поры возрастает по закону  $R_k \sim [\Delta c_v(t)]^{-1}$ , т.е. в одномерном пространстве размеров точка  $R_k$  движется вправо со скоростью  $\dot{R}_k = d(\varphi/\Delta c_v)/dt$ . При каждом данном значении пересыщения могут быть указаны поры, радиус  $R_m$  которых изменяется с максимальной скоростью. Как это следует из (8.15),  $R_m = 2\varphi/\Delta c_v$  и соответственно  $\dot{R}_m = v_{\max} = D_v(\Delta c_v)^2/4\varphi$ . Очевидно, всегда должно выполняться условие  $v_k < v_{\max}$ , нарушение которого означало бы, что все поры окажутся меньше критического размера и, растворяясь, повакансионно перейдут в раствор. Из этого условия следует, что

$$\Delta c_v(t) \approx \varphi^{2/3}(D_v t)^{-1/3} \sim t^{-1/3}. \quad (8.20)$$

В [3] показано, что временная зависимость среднего размера поры  $\bar{R}(t)$  (асимптотический закон) в размерных величинах определяется соотношением

$$\bar{R}(t) = [(4/9)D_v \varphi t]^{1/3} \sim t^{1/3}, \quad (8.21)$$

т.е. средний и критический размеры поры изменяются со временем по одинаковому закону.

Рассмотрим [3, 4] вопрос об области применимости полученных соотношений и приведем оценки некоторых характерных времен процесса коалесценции. 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 процесса, 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  $n$  — число растущих пор в единице объема (зарождение новых пор исключается),  $\bar{R}_1$  — средний размер, до которого будут расти поры за счет вакансий "из раствора". Тогда  $(4/3)\pi\bar{R}_1^3 \approx (\Delta c_v)_0/n$  ( $(\Delta c_v)_0$  — исходное пересыщение). Кинетика роста пор описывается соотношением (8.15), из которого следует оценка продолжительности первой стадии:  $t_1 \approx \bar{R}_1^2/D_v(\Delta c_v)_0$ . Численная оценка  $t_1$  при  $\bar{R}_1 \approx 10^{-5}$  см,  $D_v = 10^{-6} - 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с,  $(\Delta c_v)_0 = 10^{-4}$  приводит к значению  $t_1 = 1 - 10$  с.

Вторая стадия начинается тогда, когда средние размеры пор станут порядка критических, 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. Ха-

ракетное время длительности этой стадии оценивается соотношением (см. (8.21))  $t_2 \approx R_2^3/\varphi D_v$ . При  $\bar{R}_2 = 5 \cdot 10^{-5}$  см,  $\varphi = 10^{-10} - 10^{-11}$  см получаем  $t_2 = 10^3 - 10^4$  с. На заключительной стадии происходит коалесценция пор, при этом их распределение по размерам является асимптотическим и устойчивым во времени. Описанные асимптотические решения справедливы на этой стадии, т.е. когда  $t \gg t_2$ .

При построении изложенной теории диффузионной коалесценции пор предполагалось, что поры имеют сферическую форму и что расстояние между ними велико по сравнению с линейными размерами, т.е. рассматривалась совокупность сферических пор, не "сталкивающихся" в том смысле, что не учитывалось возможное диффузионное взаимодействие между отдельными порами. Известно, что в связи с анизотропией поры будут не сферическими, а огранены плоскостями с минимальными индексами. В связи с этим величине  $R$  следует придавать смысл некоторого эффективного радиуса  $R = (3V/4\pi)^{1/3}$ , где  $V$  — объем поры. Величина  $\varphi$  также отличается постоянным множителем, учитывающим форму пор, что принципиально не изменяет конечные формулы. Изложенная теория коалесценции, как уже упоминалось, построена в предположении, что поры являются невзаимодействующими. Учет возможного взаимодействия пор в указанном выше смысле приводит [3] лишь к незначительному изменению асимптотической функции распределения.

Расчет кинетики коалесценции, подобный изложенному, может быть выполнен [30] применительно к ситуации, когда узким звеном процесса является граничная кинетика, т.е.  $R^* \ll D_a/\beta\omega$ . В этом случае исходной должна быть формула (6.14). Асимптотический закон  $R(t)$ , подобный (8.21), в этом случае оказывается следующим:

$$\bar{R}(t) \approx (\beta\omega\varphi t)^{1/2} \sim t^{1/2}. \quad (8.21a)$$

Некоторый вклад в процесс коалесценции может внести прямое столкновение пор, которые взаимно сближаются (§ 6.7). Вклад этого механизма может быть заметным на том этапе процесса, когда залечивание пор остановлено заключенным в них газом и образовавшиеся при этом газовые включения достаточно малы для того, чтобы их перемещение в основном определялось механизмом поверхностной диффузии. Процессу коалесценции вследствие столкновения газовых включений способствует поле неоднородных напряжений в прессовке, под влиянием которых газовые включения могут двигаться по закону  $v \sim D_S/R$ , когда малые включения, двигаясь быстрее, настигают более крупные и сливаются с ними. Такое слияние включений выгодно, так как оно сопровождается уменьшением поверхностной энергии.

В предположении, что коалесценция осуществляется только вследствие процесса столкновений включений и что ширина  $\delta R$  начального распределения включений по радиусам вокруг наиболее вероятного значения  $\bar{R}$  велика ( $\delta R \sim \bar{R}$ ), в [5] выполнена оценка характерного времени, в течение которого средний размер включения увеличится вдвое:

$$\tau \approx \bar{R}/v\Pi.$$

При  $\bar{R} = 10^{-4} - 10^{-5}$  см,  $\Pi \approx 0,1$ ,  $v \approx 0,1 - 1$  нм/с величина  $\tau$  имеет порядок



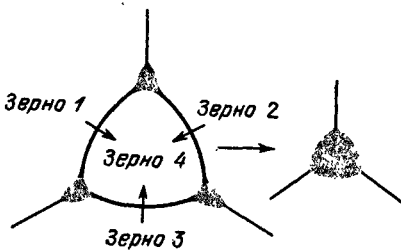


Рис. 8.4. Схема слияния пор, движущихся с границами в процессе рекристаллизации.

нескольких часов. Описанный механизм коалесценции может оказаться существенным вблизи скопления движущихся дислокаций и при спекании в условиях, когда в прессовке поддерживаются неоднородные напряжения.

Приведенная оценка относится к случаю, когда поры заполнены газом и, следовательно, при движении сохраняют свой объем. Заметим, что, сталкиваясь и объединяясь, такие поры все же увеличивают свой объем. Это происходит в связи с тем, что при столкновении суммируется число молекул газа в каждой из пор, а оно  $\sim R^2$  <sup>1)</sup>. Следовательно, радиус образовавшейся поры  $R^2 = R_1^2 + R_2^2$ . При этом, очевидно,  $R^3 > R_1^3 + R_2^3$ . Указанное обстоятельство существенно влияет на свеллинг (разбухание) тепловыделяющих элементов реакторов, к оси которых движутся в поле  $\nabla T$  поры, заполненные газовыми продуктами деления.

На начальной стадии процесса спекания, когда активно происходит собирательная рекристаллизация, может происходить слияние пор, которые движутся вслед за перемещающимися границами. Схематически этот процесс изображен на рис. 8.4. В условиях, близких к предполагаемым в теории, временная зависимость среднего размера пор изучалась в [7], где в качестве объекта исследования были избраны монокристаллы каменной соли. В исходном состоянии в этих кристаллах были мелкие поры  $R \approx 10^{-5}$  см, обнаруживаемые при помощи электронного микроскопа. На далеких стадиях высокотемпературного отжига в кристалле вследствие процесса коалесценции формировались оптически видимые поры. Найденная в этих опытах зависимость  $\bar{R}(t)$  свидетельствует о выполнении закона  $\bar{R} \sim t^{1/3}$ .

Кинетика коалесценции в условиях, когда суммарный объем пор остался неизменным, подробно изучалась в [31], где ставились опыты с крупнокристаллическими образцами железа и меди. В пределах каждого зерна поры были расположены хаотически и их средний размер был приблизительно в 500 раз меньше размера зерна. Типичная последовательность структур, формирующихся в процессе диффузионной коалесценции (двумерные сечения), изображена на рис. 8.5.

Эволюция функции распределения числа пор по размерам в первом приближении согласуется с предсказанием диффузионной теории коалесценции. Об этом, в частности, свидетельствует то, что асимптотики  $\bar{R}^3 \sim t$  себя обнаружили в опытах и с медью, и с железом. При этом, однако, в

<sup>1)</sup> Действительно, если  $P = 3n_r kT / 4\pi R^3 \approx 2\alpha / R$ , то  $n_r = (8\pi\alpha / 3kT) R^2 \sim R^2$ .

условиях проводившихся опытов (с образцами железа  $T = 1300^\circ\text{C}$ ,  $t = 60$  ч) отчетливо асимптотическое распределение числа пор по их размерам не формировалось, число крупных пор оказалось аномально большим. Возможная причина этого может заключаться и в ограниченности ансамбля пор. Существенный результат опытов с образцами железа состоит в том, что при переходе через температуру  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращения ( $T = 910^\circ\text{C}$ ) коэффициент пропорциональности между  $\bar{R}^3$  и  $t$  (8.21) терпит скачок, аналогичный тому, который при  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращении терпит коэффициент объемной диффузии.

Процесс коалесценции в реальных порошковых прессовках подробно исследовался в [8, 9]. Изучалась коалесценция пор в медных прессовках в широком диапазоне температур и времен отжига. Результаты этих опытов свидетельствуют о том, что идущее со временем уменьшение числа и объема пор сопровождается ростом их среднего размера. На далеких стадиях процесса спекания появляются поры, размер которых превосходит размер наибольших пор, имевшихся в прессовке до спекания. Опытами по коалесценции пор в меди гальванического происхождения в [9] показано, что имеет место предсказываемая теорией зависимость  $\bar{R} \sim t^{1/3}$ .

Экспериментально отчетливо отделить процесс диффузионной коалесценции от коалесценции, происходящей вследствие прямого столкновения пор, на ранней стадии процесса спекания прессовок из дисперсных порошков не представляется возможным: оба эти процесса происходят одновременно и во взаимосвязи.

Извне приложенное давление всестороннего сжатия может оказать существенное влияние на процесс коалесценции, так как под давлением изменяется критический радиус поры. При этом поры, которые в отсутствие давления относились к категории "надкритических", под влиянием давления перейдут в разряд "подкритических", т.е. залечивающихся.

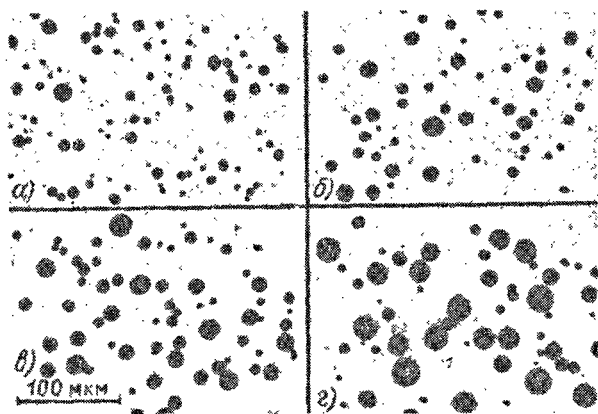


Рис. 8.5. Последовательные стадии коалесценции ансамбля пор при спекании Cu: а)  $t = 30$  ч; б)  $t = 80$  ч; в)  $t = 180$  ч; г)  $t = 280$  ч.  $T = 1000^\circ\text{C}$ .

### § 8.3. Коалесценция пор при наличии стоков вакансий.

#### Расширение локализованной пористой области

Особенности коалесценции ансамбля пор, существенные для процесса уплотнения пористой прессовки, обусловлены наличием стоков. Роль стоков вакансий могут играть внешние границы образца и внутренние границы раздела, "аморфизованные" в достаточной степени для того, чтобы поглощать вакансии. Очевидно, наличие действующих стоков формально означает, что коалесценция сопровождается уменьшением суммарного объема "пустоты" в пористом теле.

Рассмотрим задачу [3] о коалесценции с учетом стоков в простейшей постановке, когда учитывается лишь граница, которая является стоком вакансий бесконечной мощности. Такой границей, в частности, может быть внешняя граница пористого образца или внутренняя межзеренная граница, обладающая надлежащей "аморфизацией".

Уравнение (8.15), описывающее изменение объема поры, и уравнение непрерывности (8.17) справедливы и вблизи границы стока, где, однако, закон сохранения вещества (объема пор) не будет соблюдаться в связи с наличием макроскопического потока вакансий к границе. Закон сохранения объема пор в данном случае следует заменить уравнением диффузии, имея при этом в виду, что каждая точка зоны вблизи границы является, вследствие растворения пор, источником вакансий с интенсивностью  $dw(z, t)/dt$ , где  $z$  — расстояние от границы. Таким образом, уравнение (8.19) в точной системе уравнений должно быть заменено следующим:

$$d\Delta c_v/dt = D_v d^2 \Delta c_v/dz^2 - dw/dt. \quad (8.22)$$

Область кристаллического тела, примыкающая к его границе, в соответствии с физическим смыслом процессов, происходящих в ней, может быть разграничена на три зоны (рис. 8.6).

1.  $z > z_2$ . В этой зоне, удаленной от границы, как и в случае неограниченного пространства, коалесценция при больших временах описывается асимптотическими формулами. В частности, пересыщение со временем убывает по закону  $\Delta c_v \sim t^{-1/3}$ .

2.  $z_1 < z < z_2$ . В этой зоне имеются в основном поры, которые не растут, а растворяются в связи с малостью пересыщения.

3.  $0 < z < z_1$ . Поры в этой области отсутствуют, а избыточные вакансии диффундируют к внешней границе области.

Границы между этими зонами со временем перемещаются в глубь образца. Последнее означает, что "корка", в которой нет пор, утолщается. Этот процесс утолщения "корки" вследствие растворения пор и ухода избыточных вакансий из образца является процессом диффузионного слияния (коалесценции)

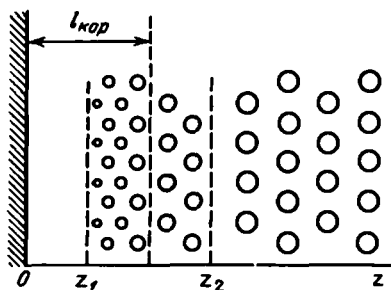


Рис. 8.6. Три зоны в приповерхностной области пористого кристалла.

мелких пор в образце с "бесконечно большой порой", которой является пространство, окружающее образец. Заметим, что рост ширины "корки" сопровождается увеличением плотности образца и не имеет места при обычной коалесценции вдали от границы и, следовательно, является заключительным этапом процесса спекания пористого тела.

Задачу об утолщении "корки" удобно рассматривать [3], положив, что толщина "корки"  $l_{\text{кор}} = (z_1 + z_2)/2$ . Это допустимо, так как ширина второй зоны мала по сравнению с шириной третьей зоны, т.е.  $(z_2 - z_1)/z_1 \ll 1$ . В области "корки" ( $0 < z < l_{\text{кор}}$ ) справедливы соотношения

$$d\Delta c_v/dt = D_v d^2 \Delta c_v/dz^2, \quad \Delta c_v|_{z=0} = 0, \\ \Delta c_v|_{z=l_{\text{кор}}} = \lambda t^{-1/3}, \quad M_0 dl_{\text{кор}}/dt = D_v (d\Delta c_v/dz)_{z=l_{\text{кор}}}. \quad (8.23)$$

Последнее условие означает, что граница  $l_{\text{кор}}(t)$  есть источник вакансий мощностью  $M_0 dl_{\text{кор}}/dt$ . Решение полной системы уравнений приводит к следующим временным зависимостям ширины "корки" и величины пересыщения вакансий в ней:

$$l_{\text{кор}}(t) = m(D_v \varphi t)^{1/3}/M_0^{1/2} \sim t^{1/3}, \quad (8.24)$$

$$\Delta c_v(t) = m\dot{M}_0^{1/2} \varphi^{4/3}/3(D_v t)^{2/3} = \lambda t^{-1/3} z/l_{\text{кор}}. \quad (8.25)$$

В (8.23) – (8.25)  $m \approx 2$ ,  $\lambda = (\varphi^2/D_v)^{1/3}$ .

Соотношение (8.24) количественно проверялось в работе [7]. Исследовались монокристаллы NaCl, которые многочисленными чередованиями операций деформирования и отжига доводились до состояния молочной мутности в связи с наличием большого количества мелких пор, играющих роль рассеивающих центров. В процессе длительного высокотемпературного отжига вблизи внешних поверхностей кристалла появлялась просветленная "корка", отчетливо видимая в проходящем свете (рис. 8.7). Просветление "корки" произошло вследствие повакансионного растворения пор, находящихся в приповерхностной зоне кристалла, и ухода вакансий на его внешние поверхности. Соответствие экспериментально наблюдаемой кинетики развития просветленной "корки" и следующей из теории авторы работы [7] проверяли, полагая, что  $l_{\text{кор}}(t) = At^n$ . Величина  $n$ , найденная в [7] по ходу зависимости  $l_{\text{кор}}(t)$ , равна  $0,31 \pm 0,02$ , т.е. практически совпадает со значением 0,33, следующим из теории.

В реальном пористом теле роль стоков вакансий могут играть пронизывающие его внутренние поверхности типа межзеренных границ, щелей, трещин. Развитие "корок" вблизи внутренних поверхностей стоков должно приводить к уплотнению пористого тела. Кинетику уплотнения вследствие развития "корок" ("корковое" спекание [10]) легко оценить в следующих упрощающих предположениях.

1. Все поверхности – стоки, образующие непрерывную пространственную сетку, являются стоками вакансий бесконечной мощности. Это условие означает, что в процессе "коркового" спекания все зерна изменяют свою форму самосогласованно, являются "незакрепленными", т.е. возможно их смещение в мере, достаточной для того, чтобы границы могли поглощать вакансии, не изменяясь качественно.

2. Средний линейный размер  $\bar{L}$  пространственной сетки границ велик по сравнению со средним расстоянием между порами.

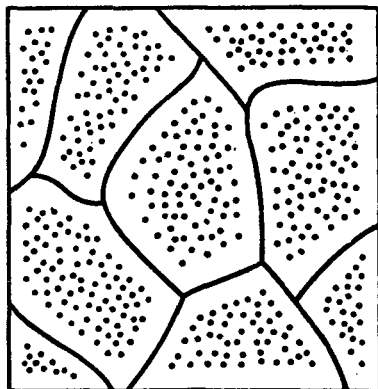
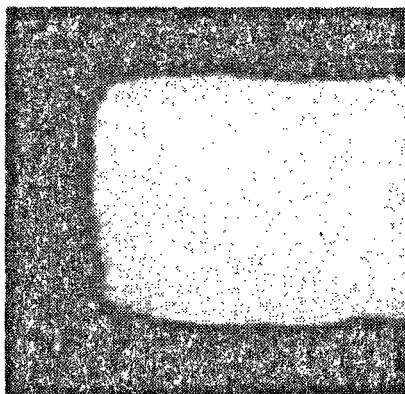


Рис. 8.7. Просветленная корка в пористом кристалле после отжига [7].  $T = 500$  °С,  $t = 43$  ч,  $\times 8$ .

Рис. 8.8. Схематическое изображение сетки "корочек", пронизывающих пористое тело. Точками изображены поры.

3. Границы-стоки образуют пространственную кубическую сетку.

Суммарная площадь всех граничных поверхностей в единице объема пористого тела

$$S = 3\bar{L}^2 / \bar{L}^3 = 3/\bar{L}$$

и, следовательно, относительный объем пор, ушедших из областей, где возникли "корки", определится соотношением

$$V = 2l_{\text{кор}}(t)\Pi S = 6\Pi l_{\text{кор}}(t)/\bar{L}, \quad (8.26)$$

где  $\Pi$  — пористость,  $l_{\text{кор}}(t)$  — ширина "корочек", которые развиваются с обеих сторон границ-стоков (рис. 8.8). Заменяв в (8.24)  $M_0$  величиной  $\Pi_0$ , из (8.26) получим

$$V = 12\Pi_0^{1/2}(D_v\varphi t)^{1/3}/\bar{L}.$$

В dilatометрическом эксперименте уменьшение пористости, которое фактически определено "корками", будет восприниматься как уменьшение средней пористости тела в целом. Очевидно,

$$\Pi(t) = \Pi_0 [1 - 12(D_v\varphi t)^{1/3}/\bar{L}\Pi_0^{1/2}]$$

и, следовательно,

$$d\Pi/dt = -4\Pi_0^{1/2}(D_v\varphi)^{1/3}t^{-2/3}/\bar{L} \sim t^{-2/3}, \quad (8.27)$$

где  $\Pi_0$  — начальная пористость.

В описываемом механизме "коркового" спекания реальная структура пористого тела учитывается величиной  $\bar{L}$ , которая в условиях изотермического отжига в процессе собирательной рекристаллизации может увеличиваться, вследствие чего скорость усадки со временем будет уменьшаться по закону, более сильному, чем  $t^{-2/3}$ . Экспериментально описанная кинетика "коркового" спекания специально не исследовалась. Име-

ются, однако, большое количество прямых свидетельств в пользу того, что внутренние приграничные "корки" в процессе спекания образуются. В частности, отчетливо это видно на рис. 8.9, где изображен участок пористой латуни, полученной длительным испарением в вакууме цинка из  $\alpha$ -латуни [11]. Аналогичные структуры часто наблюдаются в различных огнеупорных пористых объектах.

Описанный механизм "коркового" спекания является принципиально возможным. Однако он может проявить себя лишь в той части пористого тела, где осуществляются необходимые условия самосогласованного перемещения зерен, расположенных в области спекающегося ансамбля пор. В тех областях пористого тела, где имеются границы, которые из-за отсутствия самосогласованного перемещения зерен не могут играть роль стоков вакансий, коалесценция, сопровождающаяся уменьшением суммарной поверхности пор, будет осуществляться при неизменном их общем объеме.

Это естественно объясняется следующими обстоятельствами. Ансамбль пор, если он находится в окружении себе подобных и расположен в области, где нет источников и стоков вакансий, является изолированным в том смысле, что всегда можно указать некоторую замкнутую поверхность, ограничивающую ансамбль, поток вакансий через которую

Рис. 8.9. "Корки" вдоль межзеренных границ в пористой латуни, из которой частично удален цинк [11].

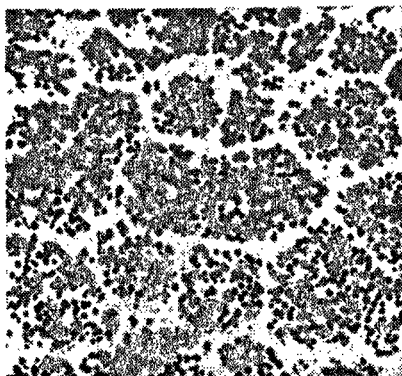


Рис. 8.10. Расширение пористой области в медных образцах [12]: а)  $t = 0$  ч; б)  $t = 25$  ч; в)  $t = 50$  ч.  $T = 1020^\circ\text{C}$ .



отсутствует, т.е.  $(\partial c_v / \partial n) dS = 0$  ( $n$  — нормаль к участку поверхности). Отсутствие макроскопического потока вакансий и означает отсутствие уплотнения в области, где расположен ансамбль пор.

Роль стока вакансий может играть область, свободная от пор и граничащая с пористой областью. В этом случае может наблюдаться появление пор в беспористой области — явление, названное в [12] "расширением локализованной пористой области". Это явление можно качественно истолковать в рамках представлений о диффузионном механизме процесса. В локализованной пористой области, где плотность пор велика, усредненная по объему концентрация вакансий  $\bar{c}_v$  повышена по сравнению с равновесной  $c_{v0}$ , характерной для беспористой области. Повышенная концентрация вакансий в пористой области поддерживается наличием множества искривленных поверхностей пор. Очевидно, величина  $\bar{c}_v$  сложным образом зависит от числа и распределения пор по размерам. В связи с тем, что  $\bar{c}_v > c_{v0}$  через поверхность, внутри которой заключена пористая область, будет течь направленный поток вакансий.

Избыточные вакансии, пришедшие в беспористую область, будут конденсироваться на различного рода неоднородностях, вследствие чего в беспористой области могут зарождаться и расти поры, что формально может быть описано как смещение границы пористой области в сторону, свободную от пор. Величина обсуждаемого потока по мере образования пор в беспористой области будет убывать. Полагая, что плотность потока  $J_v$  определяется градиентом концентрации вакансий, усредненной по объему в пористой и беспористой области, легко получить оценку

$$J_v \sim D_a \alpha (n_{\Pi} \bar{R}_{\Pi}^2 - n_{\sigma} \bar{R}_{\sigma}^2) / LkT, \quad (8.28)$$

где  $L$  — характерное расстояние между областями;  $n_{\Pi}$ ,  $n_{\sigma}$ ,  $\bar{R}_{\Pi}$ ,  $\bar{R}_{\sigma}$  — количество пор в единице объема и их средний радиус в пористой и беспористой областях соответственно. Поток прекратится, когда плотность пор в беспористой области будет  $n_{\sigma} \approx n_{\Pi} (\bar{R}_{\Pi} / \bar{R}_{\sigma})^2$ .

Необходимо подчеркнуть следующие особенности описанного явления: 1) в беспористой области новые поры возникают только на границах различного рода неоднородностей (микротрещинки, границы зерен, инородные включения типа окислов, очаги локализованных напряжений и др.), где зарождение пор облегчено; 2) новые поры возникают на расстоянии от пор в пористой области, существенно превосходящем радиус пор, вследствие чего диффузионные поля пор в различных областях являются практически не взаимодействующими.

Экспериментально появление пор в беспористой области, граничащей с пористой, впервые наблюдалось в [12], где изучались структуры медных ампул с несквозным цилиндрическим каналом, в котором был запрессован активный медный порошок. Приводимые на рис. 8.10 фотографии иллюстрируют обсуждаемый эффект. В пористой области происходит диффузионная коалесценция пор, которая сопровождается потерей части суммарного объема пор вследствие потока вакансий в беспористую область (рис. 8.11). В [13] экспериментально показано, что ускоряющую роль в расширении пористой области играют искажения решетки.

Описанный эффект расширения локализованной пористой области экспериментально наблюдался во многих исследованиях [14–17]. Этот

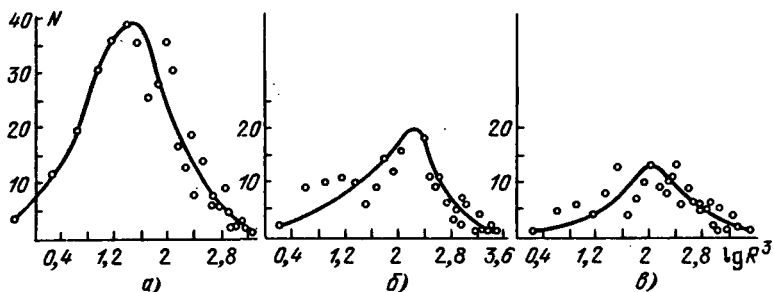


Рис. 8.11. Распределение пор по размерам в исходной пористой области на этапах, представленных на рис. 8.10.

эффект можно трактовать как частное проявление более общего эффекта, заключающегося в возможности поддержания в однокомпонентном кристаллическом теле направленного потока вакансий. В этом смысле эффект расширения пористой области подобен эффекту порообразования в одном из компонентов пары диффузионной пористости (эффект Френкеля). Отличие состоит лишь в том, что в первом случае направленный поток вакансий поддерживается разницей структурных состояний соседствующих областей однокомпонентного кристалла, которое определяет градиент химического потенциала вакансий, а во втором — разницей химических составов.

Наличие направленного потока вакансий в неоднородном однокомпонентном кристалле, вообще говоря, может себя обнаружить не только появлением макроскопических пор. В работе [18] экспериментально наблюдалось смещение меченой границы между областями различной степени дефектности (аналог эффекта Киркендалла), в [17] наблюдалось появление вакансионных петель в менее дефектной области составного образца. Эффект расширения пористой области от процесса возникновения пористости по одну сторону границы между двумя взаимно диффундирующими металлами существенно отличается тем, что расширение пористой области не может сопровождаться увеличением объема образца. На далекой стадии процесса может иметь место уменьшение объема образца (спекание!), когда диффундирующие вакансии достигнут внешней границы области, ранее бывшей свободной от пор. Рис. 8.12 иллюстрирует общность и отличие описываемого эффекта, эффектов Киркендалла и Френкеля.

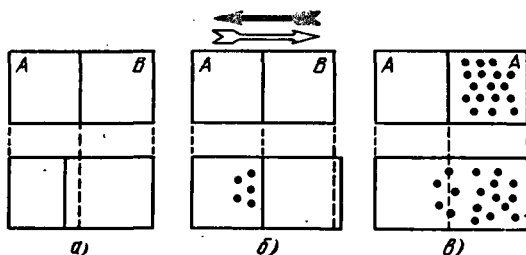


Рис. 8.12. Схематическое изображение эффектов Киркендалла (а), Френкеля (б) и расширения пористой области (в).



#### § 8.4. Ансамбль пор в ионном кристалле

Ранее было показано (§ 5.3), что изолированная пора в ионном кристалле несет на себе некоторый заряд кинетического происхождения, обусловленный неравенством коэффициентов диффузии анионных и катионных вакансий и компенсирующийся зарядом на "бесконечно удаленной поверхности", равным по величине и противоположным по знаку. Существенная особенность распределения заряда и потенциала в ионном кристалле, содержащем ансамбль пор, заключается в том, что заряд, образовавшийся вокруг данной поры, может компенсироваться на поверхности пор, находящихся в непосредственной близости [19, 20].

В каждой области ионного кристалла, малой по сравнению с его размером, однако содержащей большое количество пор, имеется определенный уровень пересыщения вакансиями  $\zeta = (c_v^+ - c_v^-)/2c_{v0}$ , который поддерживается искривленностью поверхности пор. Этому пересыщению соответствует эффективное значение величины  $P_{nn} \sim kT\zeta/\omega$ , играющей роль усредненного напряжения в данной области. Как это следует из § 5.3, заряд вокруг изолированной поры зависит от пересыщения вакансиями в том макроскопическом элементе кристалла, где эта пора расположена.

Очевидно, заряд вокруг различных пор будет различным и по величине, и по знаку. Знак заряда поры определяется соотношением между величинами  $R$  и  $P_{nn}$ . Поры, радиусы которых  $R < 2\alpha/|P_{nn}|$  и  $R > 2\alpha/|P_{nn}|$ , будут окружены зарядами различных знаков. Легко показать [19, 20], что в пределах локализованного ансамбля пор происходит компенсация зарядов, расположенных на отдельных порах, при условии, что суммарный объем пустоты в пределах ансамбля остается неизменным. Заметим, что экранировка поля поры может осуществляться не только аналогичными порами, но и любыми другими дефектами, которые могут быть источниками и стоками вакансий. К таким дефектам относятся границы раздела между элементами структуры, дислокации и др.

Очевидно, если условие "замкнутости" пористой области не выполняется, суммарный заряд в ней будет отличным от нуля. В частности, такая ситуация возникает в спекающемся пористом теле, полученном прессованием порошков ионных кристаллов, когда через внешнюю поверхность образца направлен поток вакансий. В некотором приповерхностном слое поры окажутся заряженными и их заряд будет компенсироваться зарядом на поверхности пористого образца. Величина возникающего при этом поверхностного заряда должна определяться скоростью смещения внешней граничной поверхности спекающегося тела  $v_{gp}$ . Очевидно,  $v_{gp} = I_v \omega/S$ , где  $S$  — площадь граничной поверхности,  $I_v$  — полный поток вакансий через поверхность сферы радиуса  $R$ :

$$I_v = \int_S J_v dS = 4\pi R^2 (J_v^+ + J_v^-), \quad (8.29)$$

где  $J_v^+$  и  $J_v^-$  — плотности соответствующих потоков. Величина  $I_v$  и полный заряд  $q$  в поверхностном слое связаны равенством [20]

$$I_v = Aq, \quad A = 4\pi e c_{v0} (D_v^+ - D_v^-) / \omega kT. \quad (8.30)$$

Таким образом,

$$q/eS = v_{gp} / e\omega A. \quad (8.31)$$

При разумных значениях входящих сюда величин  $v_{гр} = 10^{-7} - 10^{-6}$  см/с,  $D_b c_{во} \approx 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с,  $e \approx 5 \cdot 10^{-10}$  СГСЭ, получим  $q/eS \approx 10^8 - 10^9$  см<sup>-2</sup>, что соответствует коэффициенту заселения поверхности зарядами порядка  $10^{-7} - 10^{-8}$ .

Заметим, что приповерхностный слой заряженных пор и компенсационный заряд на поверхности образуют двойной электрический слой, который подобен слою дебаевской экранировки, с тем, однако, существенным отличием, что носителями заряда являются не отдельные вакансии, а макроскопические поры.

### § 8.5. Коагуляция близко расположенных неизомерных пор

Самопроизвольное изменение формы неизомерных пор может обусловить процесс их коагуляции (слияния). Такой механизм коагуляции может оказаться весьма существенным в тех случаях, когда имеются области близко расположенных газозаполненных неизомерных пор. Это может иметь место на ранней стадии процесса спекания порошковых прессовок, когда плотность пор велика, а форма существенно неизомерна.

Рассмотрим две близко расположенные неизомерные поры, находящиеся в изотропной среде. Для простоты предположим, что обе поры различны по объему и имеют форму трехосных эллипсоидов. Имея в виду вначале лишь геометрический аспект задачи, предположим, что процессы, приводящие к изменению объема пор (залечивание, разбухание), запрещены и могут происходить лишь процессы, приводящие к их сфероидизации. В этом случае, вне зависимости от характера взаимного расположения пор, их столкновение и слияние заведомо произойдут, если расстояние между центрами  $h$  (рис. 8.13) удовлетворяет следующему неравенству:  $h < (a_1 b_1 c_1)^{1/3} + (a_2 b_2 c_2)^{1/3}$ , где  $a_i, b_i, c_i$  ( $i = 1, 2$ ) — размеры эллипсоида в трех измерениях. Записанное условие справедливо применительно к изотропной среде, когда равновесная форма включения сферическая. Заметим, что применительно к монокристаллу, в котором формируется отрицательный кристалл, соответствующее условие существенно не изменится.

Очевидно, обсуждаемое условие может одновременно выполняться по отношению ко многим парам соседних пор. В этом случае столкновение и слияние приведут к быстрому развитию пор, размеры которых многократно превосходят размеры тех, из которых они возникли. Такое лавиноподобное образование крупных пор не может наблюдаться в процессе диффузионной коалесценции, и оно весьма маловероятно в режиме укрупнения включений, сталкивающихся при движе-

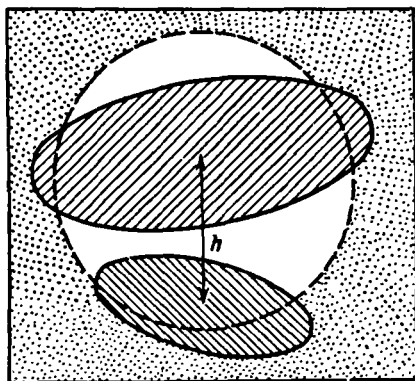


Рис. 8.13. Схема, иллюстрирующая условие слияния неизомерных соседствующих пор.

нии [5]. Если в некоторой локализованной области пористого тела размером  $L$  пористость  $\Pi \geq (L/h)^3$ , то в этой области может образоваться крупная пора, вследствие слияния многих пор.

Обсудим теперь возможное влияние процесса изменения объема пор на процесс коагуляции, вследствие их соприкосновения. Особый интерес это представляет для пористого тела, в котором поры могут и залечиваться и подрастать. Тривиальным является случай, когда близко расположенные поры, подрастая, соприкасаются. Их соприкосновению могут способствовать оба процесса: и сфероидизация, и рост. Рост пор может быть следствием либо притока вакансий к ним в режиме диффузионной коалесценции, либо он может происходить вследствие распирающего действия газа, заключенного в поре. Несколько более сложная ситуация возникает, когда сфероидизация сопровождается залечиванием пор. Качественно процесс залечивания проявляет себя в том, что поверхности пор, находящихся по соседству, удаляются друг от друга. Точнее говоря, то их сближение, которое могло бы быть обусловлено процессом сфероидизации, замедляется или вовсе не происходит.

Процесс столкновения, который в принципе может иметь место при соблюдении записанного неравенства, в условиях спекания может осуществиться, если характерное время залечивания ( $\tau_z$ ) будет существенно превосходить характерное время сфероидизации ( $\tau_c$ ), т.е. при выполнении следующего условия:  $\tau_z \gg \tau_c$ . Воспользовавшись ранее приводившимися оценками величин  $\tau_z$  и  $\tau_c$  при различных механизмах и, имея в виду последнее неравенство, можно получить оценки параметров системы, при которых обсуждаемый процесс коагуляции может наблюдаться, даже если он и сопровождается процессом залечивания.

Заметим, что, извне прилагая к кристаллу давление всестороннего сжатия, можно, существенно уменьшив величину  $\tau_z$ , добиться обращения неравенства и, следовательно, воспрепятствовать процессу коагуляции.

В [6] обсуждаемый механизм коагуляции пор изучался экспериментально на модельном объекте в опытах над ансамблем пор в монокристалле NaCl, которые формировались в одной плоскости в процессе залечивания незавершенной трещины. Опыты производились при  $T = 750^\circ\text{C}$ , когда упругость пара  $P = 1,5 \cdot 10^3$  дин/см<sup>2</sup>. Размеры полостей были  $L \approx 10^{-3}$  см. Рис. 8.14 является прямой иллюстрацией обсуждаемого механизма. На рис. 8.15 в качестве примера построены кривые распределения пор по размерам, относящиеся к различным этапам коалесценции. Подчеркнем, что эти кривые относятся к определенному ансамблю пор и поэтому выражают общую тенденцию лишь качественно, так как процесс в высокой степени чувствителен к локальному распределению пор по размерам и форме.

Заметим, что схематически механизм коагуляции, подобный обсуждаемому, наблюдается на ранней стадии формирования вакуумных конденсатов, когда процесс сфероидизации разобщенных островков и их подрастание, вследствие оставки вещества из молекулярного пучка, приводят к столкновению островков и преобразованию их формы.

В [6, 29] изучалось влияние извне приложенного давления всестороннего сжатия на обсуждаемый механизм коагуляции. Обращают на себя внимание следующие особенности процесса. Течение вещества в пору

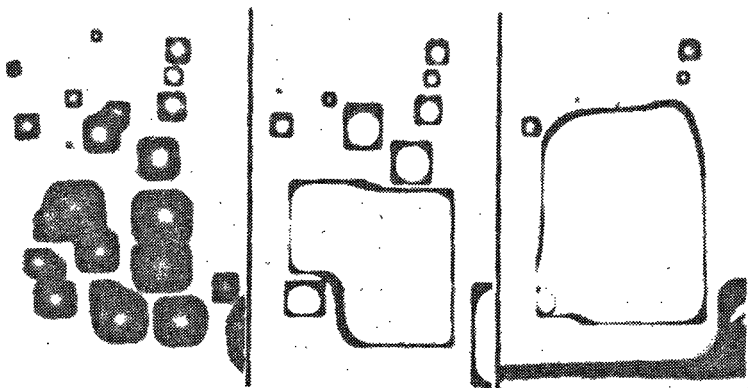


Рис. 8.14. Последовательные стадии коалесценции пор в режиме изменения их формы [6].

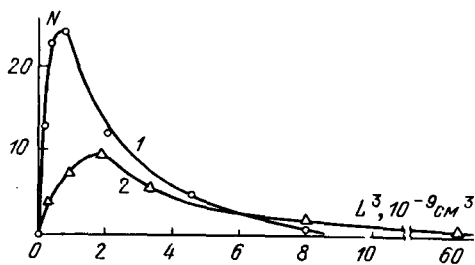


Рис. 8.15. Изменение функции распределения пор по объему вследствие коагуляции: 1 – исходное состояние; 2 –  $T = 750^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 40$  ч. [6].

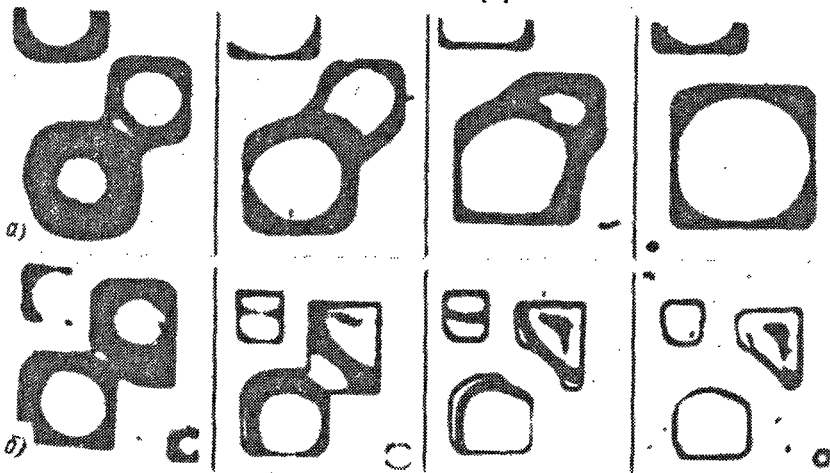


Рис. 8.16. Последовательные стадии залечивания сообщающихся пор без давления (а) и под давлением (б) [29].

под давлением происходит столь быстро, что поверхности соседних пор удаляются друг от друга и процесс сфероидизации практически никак не способствует сближению их. Кроме того, оказывается, что даже те поры, которые до приложения давления соприкасались, под давлением разобщаются, соединяющая их перемычка рвется. Качественно оба эти процесса естественно объясняются представлениями о вязком течении вещества матрицы под влиянием давления (рис. 8.16). Таким образом, как это и предсказывалось, извне приложенное давление препятствует и даже запрещает обсуждаемый механизм коагуляции.

### § 8.6. Геометрия и механизм уплотнения двухфазной смеси вещество—пустота

На промежуточном этапе спекания пористой порошковой прессовки, когда межчастичные контакты сформировались, структура прессовки может быть представлена как двухфазная неупорядоченная смесь вещества порошинок и пустоты. Конкретная геометрия этой смеси весьма сложна, она зависит от формы частиц, пористости и во времени не остается неизменной. Расчет кинетики уплотнения на этом этапе предполагает либо выбор определенной геометрии, который может быть сделан на основании изучения реальных структур прессовок, либо использование реологического подхода к проблеме, при котором прессовка может рассматриваться как статистическая (неупорядоченная) смесь фаз вещества и пустоты. Этот подход будет использован в следующем параграфе.

В излагаемом ниже рассмотрении [21] фаза пустоты представлена как совокупность сообщающихся протяженных пор-каналов, имеющих в первом приближении форму цилиндров с радиусом  $R$ . В реальных структурах, разумеется, постоянство  $R$  не имеет места; цилиндрические поры могут оказаться тупиковыми и оканчиваться полиэдром с характерным линейным размером, существенно отличным от  $R$ . Следуя идее работы [21], элемент структуры обсуждаемой двухфазной системы можно представить так, как на рис. 8.17, *а*, где жирными линиями обозначены положения межчастичных цилиндрических пор. В ином приближении, которое может соответствовать более позднему этапу спекания, фазу пустоты можно представить как совокупность почти изомерных пор, расположенных на стыках границ между порошинками (рис. 8.17, *б*). Для такой структуры характерно, что

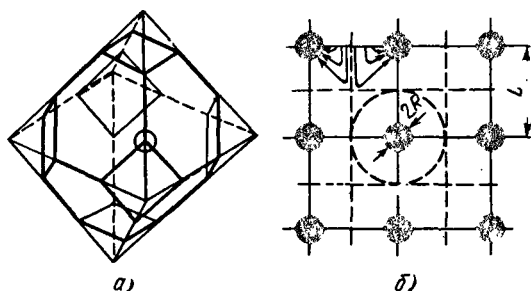


Рис. 8.17. *а*) Схема расположения цилиндрических пор между порошинками [21]. *б*) Схема расположения сферических пор на стыках между порошинками (штриховые линии — следы плоскостей, через которые нет переноса вещества) [22].

среднее расстояние между порами  $L$  и средний размер порошинки  $\bar{l}_k$  — величины одного порядка и  $L \approx kl_k$ . Коэффициент  $k$  зависит от количества пор, в среднем приходящихся на одну порошинку. Для правильной кубической упаковки  $k = 1$ , в случае плотной додекаэдрической упаковки  $k = 4$ . В отдельных участках прессовки величина  $k$  может оказаться порядка 10, когда порошинки разделены мелкой "шовной" пористостью.

Уплотнение таких структур может происходить вследствие диффузионно-вязкого течения пористой среды, когда объем пор уменьшается вследствие поглощения пустоты внутренними стоками (в основном межчастичными границами). Требуемое самосогласование перемещений отдельных элементов структуры облегчено ее пористостью, когда взаимное соскальзывание вдоль границ может легко осуществляться.

Диффузионно-вязкое уплотнение пористой структуры должно характеризоваться двумя коэффициентами вязкости, зависящими от пористости:  $\eta_1$  и  $\eta_2$ . Коэффициент  $\eta_1$  характеризует сдвиговую вязкость в режиме вязкого течения, не сопровождающегося изменением пористости. При малых пористостях  $\eta_1$ , вязкость беспористой среды  $\eta_0$  и пористость  $\Pi$  связаны приближенным соотношением<sup>1)</sup>

$$\eta_1 \approx \eta_0(1 - \Pi). \quad (8.32)$$

Коэффициент  $\eta_2$  определяет объемную вязкость пористого тела в режиме его уплотнения, и в соответствии с физическим смыслом этой величины она должна обращаться в бесконечность при нулевой пористости. Излагаемые в данном параграфе расчеты кинетики уплотнения являются приближенными по двум причинам: во-первых, они относятся к определенной идеализированной модели двухфазной системы "вещество—пустота", во-вторых, оставляют в стороне влияние процесса залечивания искажений, которые на этом этапе спекания еще существенно влияют на кинетику уплотнения реальной порошковой прессовки.

Рассмотрим задачу [22] о кинетике уплотнения пористого тела, имея в виду модель, двумерная схема которой изображена на рис. 8.17,б. Далее предполагается конкретный случай кубической застройки. Пористость такого тела определяется соотношением

$$\Pi = (R/L)^3 = Y^3. \quad (8.33)$$

При малой пористости изменение радиуса поры можно представить в виде [22]

$$\dot{R} = J\omega = J_0\omega(1 + \nu Y + \dots), \quad (8.34)$$

где  $J_0$  — плотность потока на изолированную пору в неограниченном пространстве с равновесной концентрацией вакансий, соответствующей некоторому постоянному давлению  $P$  на бесконечности. Используя ранее полученное выражение для  $J_0$  (гл. 6), можно соотношение (8.34) переписать в виде

$$J = -D_a(P + 2\alpha/R)(1 + \nu Y)/RkT. \quad (8.35)$$

<sup>1)</sup> Точнее см. далее (§ 8.7).

Используя определение пористости (8.33), можно получить уравнение, описывающее кинетику уплотнения пористой среды в принятой модели:

$$d\Pi/dt = -3Y(P + 2\alpha/LY)(1 + \nu Y)/\eta_1, \quad \eta_1 = kTL^2/\omega D_a. \quad (8.36)$$

Безразмерный множитель  $\nu \approx 2$  [22].

Заметим, что при  $Y \ll 1$  можно в (8.35) пренебречь величиной  $\nu Y$ . В этом случае (8.35) совпадает с уравнением, описывающим кинетику залечивания изолированной поры в бесконечной однородной беспористой среде. Имеется, однако, существенное отличие в процессах залечивания поры в беспористой и пористой средах. Повакансионное растворение изолированной поры в однородной среде не сопровождается следующим за ним изменением плотности вещества, — уплотнение, регистрируемое дилатометрически, произойдет лишь после выхода вакансий на внешнюю границу образца. В случае рассматриваемого пористого тела изменение размеров пор сопровождается уплотнением всего тела.

Второй коэффициент вязкости  $\eta_2$ , как следует из расчета [22], при принятой геометрии связан с параметрами системы соотношением

$$\eta_2 = \eta_1(1 - \Pi)/Y(1 + \nu Y). \quad (8.37)$$

Из (8.36), (8.37) следует кинетический закон уплотнения пористого тела, который можно записать в форме

$$d\Pi/dt = -3(1 - \Pi)(P_k + P)/\eta_2, \quad (8.38)$$

где  $P_k$  — эффективное давление всестороннего сжатия, которому подвержено тело, содержащее ансамбль равномерно распределенных пор (капиллярное давление). Согласно (8.38) уплотнение пористого тела на рассматриваемом этапе осуществляется в режиме вязкого течения ньютоновского типа с эффективным коэффициентом вязкости, который с уменьшением пористости возрастает, стремясь к бесконечности.

Рассмотрим временные зависимости пористости в предельных случаях больших и малых давлений.

*а. Большие давления*<sup>1)</sup>:  $P \gg 2\alpha/R$ . Интегрирование уравнения (8.38) с учетом начального условия  $\Pi = \Pi_0$  при  $t = 0$  приводит к следующему кинетическому закону:

$$\Pi_0^{1/3} - \Pi^{1/3} + \nu^{-1} \ln [(1 + \nu\Pi^{1/3})/(1 + \nu\Pi_0^{1/3})] = \tau_1, \quad (8.39)$$

где  $\tau_1 = P\nu t/\eta_1$ .

*б. Малые давления*:  $P \ll 2\alpha/R$ . После интегрирования уравнения (8.38) имеем

$$(1/2)(\Pi_0^{2/3} - \Pi^{2/3}) - \nu^{-1}(\Pi_0^{1/3} - \Pi^{1/3}) + \nu^{-2} \ln [(1 + \nu\Pi_0^{1/3})/(1 + \nu\Pi^{1/3})] = \tau_2, \quad (8.40)$$

где  $\tau_2 = 2\alpha t/\eta_1 L$ .

<sup>1)</sup> Имеются в виду давления, не превосходящие предела линейной ползучести.

### § 8.7. Реологическое описание спекания

Процесс самопроизвольного или обусловленного внешними усилиями уплотнения пористого тела (спекания) является типично релаксационным процессом, которому сопутствует течение вещества в твердой фазе. Как и иные процессы изменения объема и формы дисперсных систем, спекание может описываться методами реологии [23, 24].

Один из фундаментальных постулатов, лежащих в основе реологического описания деформации тела (в том числе и пористого), состоит в том, что сумма изменений в единицу времени работы сил, приложенных извне, свободной энергии, которая в нашей задаче определяется избыточной поверхностью, и механической энергии, диссипированной в процессе деформирования  $\mathcal{F}_\eta$ , равна нулю:

$$\sigma \dot{\epsilon} - \dot{\mathcal{F}}_S(\sigma, \epsilon) - \dot{\mathcal{F}}_\eta(\sigma, \epsilon, \dot{\sigma}, \dot{\epsilon}) = 0,$$

где для краткости записи опущены тензорные индексы при  $\epsilon$  (деформация) и  $\sigma$  (напряжение). Именно это условие ранее было использовано при описании самопроизвольного залечивания изолированной поры с помощью механизма вязкого массопереноса и поведения ансамбля пор в квазивязкой сплошной среде. Подчеркнем, что при реологическом описании уплотнения пористого тела конкретный механизм процесса не обсуждается, а свойства системы описываются ее феноменологическими константами.

Имея в виду процесс самопроизвольного уплотнения пористой структуры, определяемой тенденцией к уменьшению свободной поверхности — разветвленной границы между фазами вещества и пустоты, определим действующее при этом эффективное давление всестороннего сжатия  $P_k$ . Его можно оценить, сделав конкретные предположения о локализации фаз пустоты и вещества. Рассмотрим две предельные ситуации, соответствующие малой и большой пористости. В случае малой пористости можно полагать, что пустота локализована в порах радиуса  $R$ , расположенных на среднем расстоянии  $L$ , т.е.  $\Pi = (R/L)^2$ . Учтя, что от поверхности поры лапласовские напряжения спадают по закону  $\sim 1/r^3$ , для среднего значения  $P_k$  получим

$$P_k \sim \alpha \Pi / R. \quad (8.41)$$

Прессовку большой пористости можно моделировать мотком проволоки длиной  $L$ , диаметр которой близок к линейному размеру порошинок  $l_n$ . Такая модель может быть оправдана при  $2\alpha \gg \alpha_{гр}$ . В рассматриваемой модели избыточная поверхностная энергия  $\Delta \mathcal{F}_S = \pi l_n L \alpha$ , а пористость  $\Pi = 1 - \pi l_n^2 L / 4V$  (где  $V$  — объем прессовки). Интересующее нас давление, очевидно, определится оценкой

$$P_k = \partial \mathcal{F}_S / \partial V \sim -\alpha(1 - \Pi) / l_n. \quad (8.42)$$

Прежде чем обратиться к собственно реологическому описанию поведения пористой прессовки обратим внимание на так называемую гидродинамическую аналогию теории упругости. Именно на этой аналогии основан современный вариант реологической теории спекания [24].



Как уже упоминалось, деформированию реальных твердых тел сопутствует диссипация механической энергии, которая превращается в тепло. Механизм этого процесса заключается в вязком внутреннем трении, реальность которого отчетливо обнаруживается в области повышенных температур, при которых характерное время релаксации упругих напряжений оказывается достаточно малым для того, чтобы релаксация могла успевать за возможным изменением внешних усилий. При этом условии необратимое деформирование твердого тела является квазистационарным процессом, который можно описывать, пользуясь так называемой диссипативной функцией  $\Psi$  [25], удвоенное значение которой  $2\Psi$  является мерой скорости рассеяния механической энергии в единице объема тела.

Через компоненты тензора скорости деформации  $(\dot{\epsilon}_{ik}, \dot{\epsilon}_{lm})$  и тензор вязкости  $(\eta_{iklm})$  функция  $\Psi$  выражается следующим образом:

$$\Psi = (1/2) \eta_{iklm} \dot{\epsilon}_{ik} \dot{\epsilon}_{lm}. \quad (8.43)$$

Обсуждаемая гидродинамическая аналогия теории упругости восходит к аналогии между определением диссипативной функции согласно (8.43) и следующего из теории упругости [25] определения плотности свободной энергии упругодеформированного тела

$$\bar{\mathcal{F}}_y = (1/2) \lambda_{iklm} \epsilon_{ik} \epsilon_{lm}, \quad (8.44)$$

где  $\lambda_{iklm}$  — тензор модулей упругости.

Подчеркнутое обстоятельство является основанием для того, чтобы по аналогии с формулами линейной теории упругости записывать формулы, описывающие вязкое деформирование твердых тел. В качестве примера приведем определения тензора упругих напряжений:

$$\sigma_{ik} = \partial \bar{\mathcal{F}}_y / \partial \epsilon_{ik} = \lambda_{iklm} \epsilon_{lm}$$

и тензора вязких напряжений:

$$\sigma_{ik} = \partial \Psi / \partial \dot{\epsilon}_{ik} = \eta_{iklm} \dot{\epsilon}_{lm}.$$

В связи с дальнейшим изложением заметим, что число независимых компонентов тензора модулей упругости в изотропном теле равно двум, в качестве которых, как известно, удобно выбрать модуль всестороннего сжатия  $K$  и модуль сдвига  $G$ .

Основываясь на гидродинамической аналогии теории упругости можно полагать, что применительно к изотропной среде тензор вязкости имеет две компоненты:  $\chi$  — коэффициент объемной вязкости и  $\eta$  — коэффициент сдвиговой вязкости. Они аналогичны модулю всестороннего сжатия и сдвига соответственно. Заметим, что отличие от сплошного (беспористого) тела, в котором нет внутренних степеней свободы для взаимного изменения его частей и модули  $K$  и  $G$  велики, в пористом теле, где такая свобода есть, их величина существенно меньше и зависит от пористости.

При реологическом описании пористой структуры важно знать взаимосвязь между коэффициентами объемной и сдвиговой вязкостями пористых тел. Рассмотрим [2, 24] для этого уже обсуждавшийся нами случай, когда фазу пустоты можно представить как локализованную в ансамбле невзаимодействующих равновеликих сферических пор, отстоящих друг от друга настолько далеко, что можно ввести в рассмотрение элемент пористого

тела, состоящий из поры, окруженной слоем несжимаемого вещества. Если  $R$  — радиус поры, а  $R^0$  — радиус слоя, то  $\Pi = (R/R^0)^3$ . Под влиянием гидростатического давления  $P$ , приложенного к поверхности, ее элемент сместится на величину [25]

$$u_c = -PR^3 R^0 / 4G(R^0 - R^3) = -PR^0 \Pi / 4G(1 - \Pi),$$

так что средняя радиальная деформация окажется следующей:

$$\bar{\epsilon}_{rr} = u_c / R^0 = -\Pi / 4G(1 - \Pi). \quad (8.45)$$

Так как по определению

$$\epsilon_{rr} = -P / 3K_{\Pi}, \quad (8.46)$$

то из (8.45) и (8.46) следует

$$K_{\Pi} = 4G(1 - \Pi) / 3\Pi. \quad (8.47)$$

В (8.46) и (8.47)  $K_{\Pi}$  — модуль всестороннего сжатия пористого тела. Гидродинамическая аналогия дает основание записать связь между  $\chi$  и  $\eta$  в форме

$$\chi = 4\eta(1 - \Pi) / 3\Pi. \quad (8.48)$$

Зависимость коэффициента сдвиговой вязкости от пористости исследована в работах [1, 24] и оказывается следующей:

$$\eta = \eta_0(1 - \Pi)^{5/3}. \quad (8.49)$$

В качестве примера реологического описания деформации пористой структуры рассмотрим вязкое течение и уплотнение пористого тела при однородном напряженном состоянии в условиях всестороннего сжатия. Такая постановка задачи имеет прямое отношение к процессу спекания и под влиянием лапласовского давления, и под влиянием гидростатического давления, приложенного извне (которое суммируется с лапласовским):  $P = P_{\kappa} + P_{\Gamma}$ .

Известно [25], что безразмерная объемная деформация при всестороннем сжатии описывается соотношением

$$\Delta V / V = \epsilon_{ii} = -P / \chi, \quad (8.50)$$

где  $\epsilon_{ii}$  — сумма диагональных членов тензора деформации. Основываясь на гидродинамической аналогии теории упругости, можно записать следующее уравнение вязкого течения сжимаемого тела:

$$\dot{V} / V = \dot{\epsilon}_{ii} = 3\dot{\epsilon}_{rr} = -P / \chi. \quad (8.51)$$

В нашей задаче тензор скорости деформации является сферически симметричным и сводится к одной радиальной компоненте  $\dot{\epsilon}_{rr}$ . Так как между объемом пористого тела  $V$  и объемом заключенного в нем вещества  $V_{\text{в}}$  имеет место очевидная связь  $V = V_{\text{в}} / (1 - \Pi)$ , то

$$\dot{V} = \dot{V}_{\text{в}} / (1 - \Pi). \quad (8.52)$$

Воспользовавшись соотношениями (8.49), (8.51) и (8.52) и полагая  $(1 - \Pi)^{5/3} \approx 1 - (5/3)\Pi$ , получим следующий закон уплотнения пористого тела:

$$[(1 - 5\Pi/3) / \Pi] d\Pi = (3P / 4\eta_0) dt. \quad (8.53)$$

При  $P_k \ll P_r$  в (8.53)  $P = P_r = \text{const}$ . Пренебрегая возможной слабой временной зависимостью сдвиговой вязкости вещества, уравнение (8.53) можно проинтегрировать:

$$\ln(\Pi_0/\Pi) - 5(\Pi_0 - \Pi)/3 = 3Pt/4\eta_0, \quad (8.54)$$

где  $\Pi_0$  — начальная пористость. Применительно к случаю, когда  $P_k \gg P_r$ , т.е. когда происходит самопроизвольное спекание под влиянием лишь капиллярного давления, уравнение (8.53) переписывается в виде

$$R(\Pi)[(1 - 5\Pi/3)/\Pi^2] d\Pi = -(3\alpha/2\eta_0) dt, \quad (8.55)$$

где  $R(\Pi) \approx R_0 [(1 - \Pi_0)\Pi/\Pi_0(1 - \Pi)]^{1/3}$  — радиус поры, зависящий от пористости,  $R_0$  — начальный радиус поры. После интегрирования уравнения (8.55) получим

$$\ln(\Pi_0/\Pi) - (\Pi_0 - \Pi) \approx -\varphi t, \quad \varphi = (3\alpha/2\eta_0 R_0)/[\Pi_0/(1 - \Pi_0)]^{1/3}. \quad (8.56)$$

Предполагаемая в изложенном описании кинетики усадки аддитивность лапласовского и внешнего давлений экспериментально подтверждена в опытах [26–28] с прессовками ( $\Pi_0 \approx 0,3$ ) из порошков меди и никеля ( $\Delta l \approx 3 \cdot 10^{-3}$  см). Это обстоятельство косвенно свидетельствует о том, что модель пористого тела, где пустота локализована в форме квазисферических пор в указанной области пористости является приемлемым приближением к действительности.

## СПЕКАНИЕ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ПРЕССОВОК

В данной главе рассмотрены процессы, которые сопутствуют спеканию однокомпонентных прессовок из кристаллических порошков и во взаимодействии определяют кинетику спекания.

Последовательное формальное описание процесса самопроизвольного уплотнения ансамбля кристаллических порошков, образующих пространственную пористую структуру, выполненное с единой точки зрения, практически исключено в связи с тем, что уплотнение (спекание, усадка) оказывается следствием множества одновременно протекающих процессов, как в объеме каждой из порошинок, так и в их ансамбле. Именно поэтому последовательно могут обсуждаться лишь отдельные процессы, которые в различных экспериментальных условиях и при различных характеристиках прессовки оказывают заметное влияние на кинетику уплотнения.

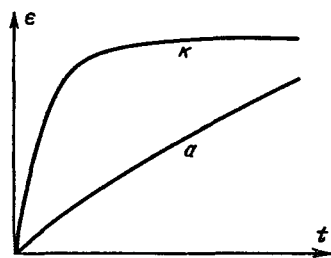
Кинетика самопроизвольного спекания кристаллических порошков отличается следующей особенностью. На ранней ("активной") стадии, когда происходит нагрев прессовки и ее выход в изотермический режим, уплотнение происходит с большой скоростью, которая со временем в изотермическом режиме уменьшается и оказывается существенно, иногда на порядок меньшей, чем на активной стадии.

Совокупность аморфных порошинок ведет себя по-иному, обнаруживая монотонную кинетику без стадии начальной активной усадки. Описанное обстоятельство схематически иллюстрируется сопоставлением дилатометрических кривых усадки аморфных и кристаллических пористых структур (рис. 9.1), которые мы далее будем именовать *a*-кривыми и *k*-кривыми соответственно. Особенности кинетики самопроизвольного уплотнения пористых структур удобно проследить, сопоставляя такие кинетические кривые:

Известно, что приемлемое описание *a*-кривой может быть получено, если сделать простейшее предположение, что пористость локализована в одинаковых сферических порах, усадка осуществляется механизмом вязкого течения вещества в объем пор и что коэффициент вязкости является константой вещества, зависящей от температуры, и не изменяющейся со временем. Ход *a*-кривой может быть успешно описан и в предположении, что общая усадка является суммой усадок на контакте. Описание *a*-кривой может быть основано на самых общих посылах теории спекания, не усложненных предположениями о механизмах, отличных от обычного вязкого течения аморфного вещества (гл. 8).

Существенно иная ситуация складывается в случае *k*-кривой. Описание *k*-кривой явно нуждается в привлечении представлений о механизмах,

Рис. 9.1. Типичный ход  $\kappa$ -и  $a$ -кривых.



которые ранее не рассматривались при обсуждении результатов модельных опытов.

Для того чтобы последовательно обсудить особенность кинетики начальной стадии усадки кристаллических порошков, необходимо принять опре-

деленную модель процесса массопереноса в пористой структуре. Простейшая модель состоит в том, чтобы экспериментально наблюдаемую макроскопическую усадку представить как сумму усадок на контакт между порошинками, пересекаемыми прямой, параллельной направлению дилатометрического измерения. В этой модели на протяжении всего процесса в основном сохраняются соседства между порошинками и общая усадка прессовки осуществляется лишь в меру смещения центров их масс. Существенная особенность такой модели состоит в том, что перенос вещества, обуславливающий усадку, осуществляется в пределах контактной области либо диффузионным механизмом, т.е. поатомно, либо механизмом пластического течения, который, как известно, может внести заметный вклад в усадку лишь в случае дисперсных порошков.

Если руководствоваться этой моделью, то резко уменьшающаяся скорость усадки может быть, в частности, обусловлена меняющимися со временем физическими свойствами собственно порошинок. Так, в исходном состоянии структура порошинок должна быть достаточно дефектна для того, чтобы скорость процесса массопереноса была существенно повышена и со временем убывала.

Здесь следует подчеркнуть, что, как уже упоминалось, обсуждаемая модель процесса усадки ансамбля порошинок, которые взаимно сращиваются, оказывается достаточной для удовлетворительного описания спекания аморфных пористых структур, в которых граница между порошинками и искажения в объеме отдельной порошинки отсутствуют по определению понятия аморфности.

Изложенных соображений, видимо, достаточно для того, чтобы полагать, что одну из возможных причин "активности" кристаллических пористых структур следует искать в том, что между соседствующими кристаллическими порошинками, произвольно ориентированными друг относительно друга, в отличие от аморфных, сохраняется граница. Именно это обстоятельство, видимо, должно определить "активность", обусловленную свойствами не порошинки, а ансамбля порошинок, в частности, наличием границы. Она создает возможность взаимного смещения порошинок, благодаря которому может обнаружиться, т.е. ее активное уплотнение.

В обсуждаемой проблеме наибольшую трудность и наибольший интерес представляет описание начальной стадии процесса в области невысоких температур, когда диффузионный массоперенос, осуществляющийся в меру равновесного коэффициента диффузии, заведомо недостаточен, чтобы обусловить наблюдаемую кинетику уплотнения. На далекой стадии процес-

са при высокой температуре, когда пористость уже мала, а коэффициент диффузии велик, диффузионный механизм, действующий в дефектной структуре, может оказаться определяющим медленную усадку.

## § 9.1. Моделирование спекания ансамблей порошинок.

### Эффект локализации усадки

В ансамбле  $N$  соприкасающихся порошинок, скрепленном  $N\bar{Z}/2$  контактами ( $\bar{Z}$  – среднее координационное число) должны происходить процессы, которые себя заведомо не обнаруживают в одиночном симметричном контакте, изучавшемся приемами классического моделирования (гл. 3). В данном параграфе мы обсудим некоторые особенности поведения ансамбля порошинок, обнаруженные в опытах с моделями, составленными более чем из двух равно- и разновеликих сферических крупинки. Результаты опытов с такими моделями естественно обобщаются на реальные порошковые прессовки.

Обсудим эффекты, которые могут иметь место в модельных ансамблях. Главным образом они обусловлены отличиями в величине и распределении напряжений в зоне реального контакта от осуществляющегося в идеальном симметричном одиночном контакте.

Изменить взаимное расположение двух контактирующих частиц может геометрическая асимметрия начального контакта между ними (рис. 9.2) [1]. Она определит асимметрию капиллярной силы, прижимающей частицы:

$$F_{\downarrow} \approx 2\pi x \alpha / \varphi,$$

где  $\varphi = x/R \ll 1$ . Асимметрия силы  $F_{\downarrow}$  определит наличие вращающей силы

$$F_{\text{в}} \approx 2\pi x \alpha (\varphi_2 - \varphi_1) / \varphi_1 \varphi_2$$

и соответственно появления в контактной зоне напряжений

$$\sigma_{\text{в}} \approx 2\alpha (\varphi_2 - \varphi_1) / x \varphi_1 \varphi_2, \quad (9.1)$$

которые обусловят потоки вещества, приводящие к перекашиванию кон-

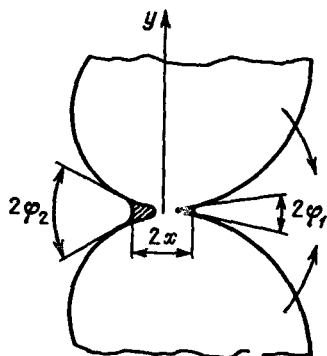


Рис. 9.2. Схема асимметричного контакта между двумя сферическими крупинками.

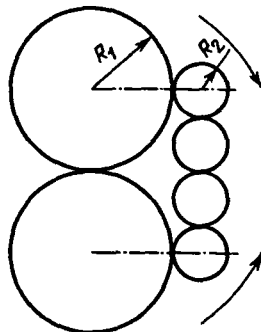


Рис. 9.3. Схема контактов равновеликих частиц.

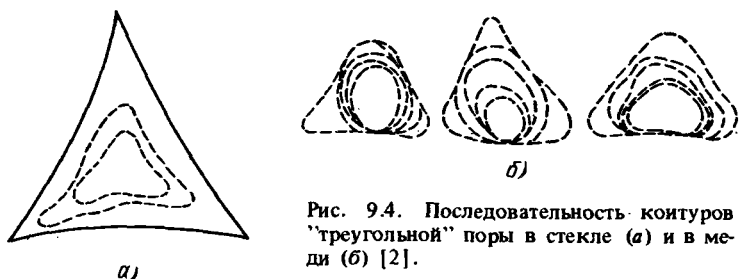


Рис. 9.4. Последовательность контуров "треугольной" поры в стекле (а) и в меди (б) [2].

такта, к взаимному повороту частиц в направлении к меньшему углу  $\varphi$ . При  $\alpha \approx 10^3$  эрг/см<sup>2</sup>,  $x \approx 10^{-5}$  см,  $\varphi_2 - \varphi_1 \approx \varphi$ ,  $\varphi = x/R \approx 10^{-1}$  значение  $\sigma_{\text{в}} \approx 10^9$  дин/см. Такие напряжения могут определить не только диффузионный, но и пластический массоперенос в контактной области, необходимый для ее перекашивания.

Локальные напряжения в ансамбле крупинок, искажающих их исходную конфигурацию, могут возникнуть вследствие отличия в размерах спекающихся частиц и, следовательно, величин усадки на соответствующих контактах. Оценим верхнюю границу этих напряжений применительно к идеализированной конфигурации, представленной на рис. 9.3. Допустим, что между  $R_1$  и  $R_2$  выполняется связь:  $R_1 = (n-1)R_2$ , где  $n$  — число частиц меньшего размера. Для определенности предполагая, что в процессе спекания сближение центров происходит механизмом объемной диффузии в области контакта (см. (2.15)), легко получить формулу, определяющую разность дилатаций мелких и крупных частиц:

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \psi t^{2/5} [(n-1) - (n-1)^{-1/5}] R_2^{-1/5},$$

$$\psi = (5\alpha\omega D_d / 2kT)^{2/5}.$$

Эта разность дилатаций определяет напряжения в обсуждаемой модельной ячейке:

$$\sigma \approx E \Delta h / 2R_1 = (E\psi / 2R_1^{6/5}) [1 - (n-1)^{-6/5}] t^{2/5}. \quad (9.2)$$

При значениях констант ( $E \approx 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>,  $R_2 \approx 10^{-4}$  см,  $\alpha \approx 10^3$  эрг/см<sup>2</sup>,  $\omega \approx 3 \cdot 10^{-23}$  см<sup>3</sup>,  $D_d \approx 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с,  $kT \approx 10^{-13}$  эрг,  $h \gg 1$ ) можно записать  $\sigma \approx 5 \cdot 10^8 t^{2/5}$  дин/см<sup>2</sup>. В самом начале процесса ( $t \approx 10$  с) напряжения могли бы достичь значительной величины  $\sigma \approx 5 \cdot 10^9$  дин/см<sup>2</sup>. Они, однако, будут не накапливаться ( $\sigma \sim t$ ), а релаксировать, деформируя обсуждаемую модельную ячейку.

Существенные изменения в геометрии ансамбля могут быть обусловлены частичными перекрытиями полей напряжений в области близко расположенных контактов. Реальность такого перекрытия наблюдалась [2] в опытах по спеканию поры, заключенной между тремя цилиндрическими стеклянными палочками (рис. 9.4,а). В этих опытах отчетливо наблюдается движение к центру поры участков ее контура и с положительной, и с отрицательной кривизной. Это обстоятельство на первый взгляд неожиданно, так как направление сил, определяющих движение данного участка контура, определяется знаком его кривизны. В действительности, однако,

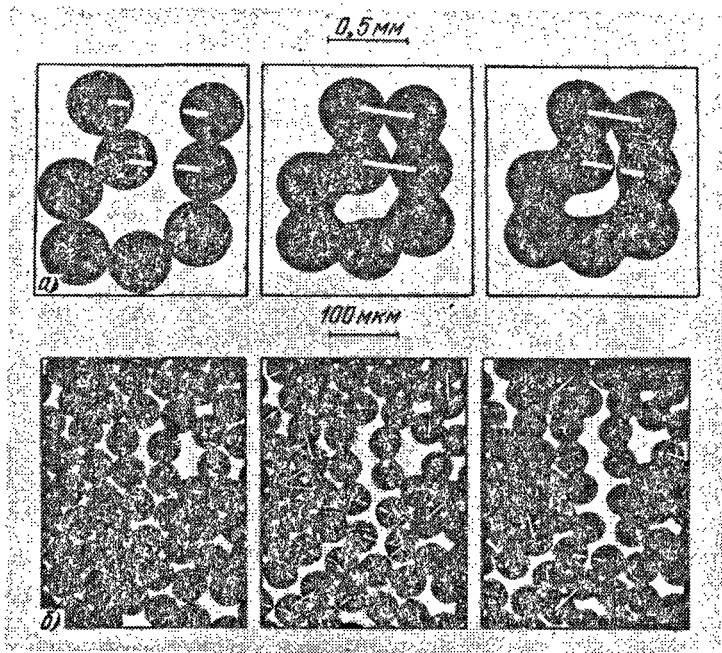


Рис. 9.5. Формирование новых (а) и разрушение имеющихся (б) контактов при спекании сферических крупинок меди в двумерной модели [3].

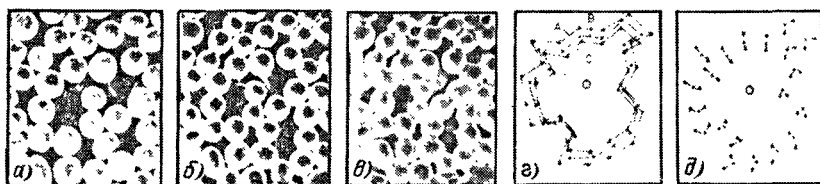


Рис. 9.6. Эволюция замкнутых пор, образованных ансамблем равновеликих сфер в двумерной модели: а) – е) последовательные стадии; з) изменение формы поры; д) движение центров частиц.

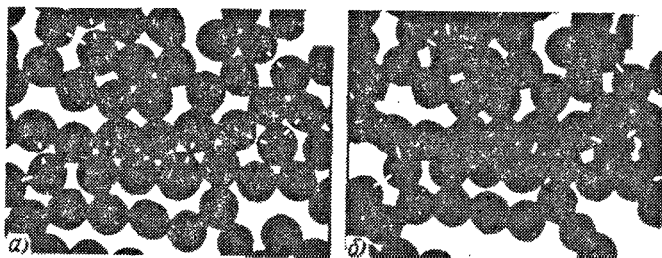


Рис. 9.7. Обословление усадки с образованием пор в двумерной модели: а, б – последовательные стадии процесса.



к участкам контура с малой отрицательной кривизной, находящихся между вершинами поры со значительной положительной кривизной, вследствие перекрытия соответствующих полей напряжений оказываются приложенными силы, вынуждающие движение к центру поры участков контура с малой отрицательной кривизной.

Перечисленные причины появления и перераспределения локальных напряжений могут обусловить изменения во взаимном расположении частиц в пористой структуре. Эффекты, сопутствующие перемещению сферических частиц в ансамблях (главным образом, в двумерных моделях), подробно изучены в работах Г.Е. Экснера и сотрудников [3]. Они отчетливо наблюдали перестройку структур вследствие асимметрии контакта, разрушение имеющихся и формирование (рис. 9.5) новых контактов, формирование и эволюцию замкнутых пор (рис. 9.6). Одним из наиболее существенных эффектов, обнаруженных в описываемых опытах, состоит в локализации (обособлении) усадки вследствие накопления смещений отдельных частиц, в осуществлении пятнистой усадки (рис. 9.7).

Как это следует из опытов с прессовками и из обсужденных выше модельных опытов, усадка оказывается в высокой степени чувствительной к начальному распределению локальной плотности, которая, в частности, может быть определена локальным значением среднего координационного числа.

Из общих соображений ясно, что совпадение величины усадки на контакт с величиной линейной усадки прессовки может иметь место лишь в предельном случае, когда прессовка представляет собой совокупность идентичных частиц сферической формы, которые плотно упакованы (координационное число  $Z = 12$ ). Обсудим ситуацию [4], более близкую к реальной, когда прессовка представляет собой совокупность равновеликих сфер, центры которых распределены в пространстве случайно так, что частицы образуют случайную плотноупакованную структуру, которая, в частности, формируется при встряхивании совокупности идентичных шаров, произвольно насыпанных в емкость. Известно, что случайным плотноупакованным структурам могут соответствовать два значения относительной плотности. Если случайная плотноупакованная структура образовалась произвольно,

плотность упаковки оказывается равной 0,637. Если же к ней приложено гидростатическое давление всестороннего сжатия, плотность упаковки оказывается равной 0,664.

В работе [5] методом машинного моделирования, примененного к ансамблю, состоящему из некоторого числа сферических частиц, изучен процесс уплотнения образцов при конкретном предположении о

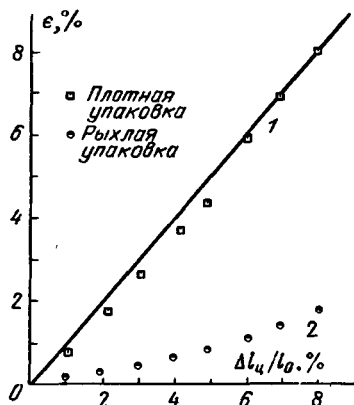


Рис. 9.8. Зависимость усадки прессовки от среднего сближения контактирующих частиц для плотных (1) и рыхлых (2) упаковок одинаковых сферических частиц.

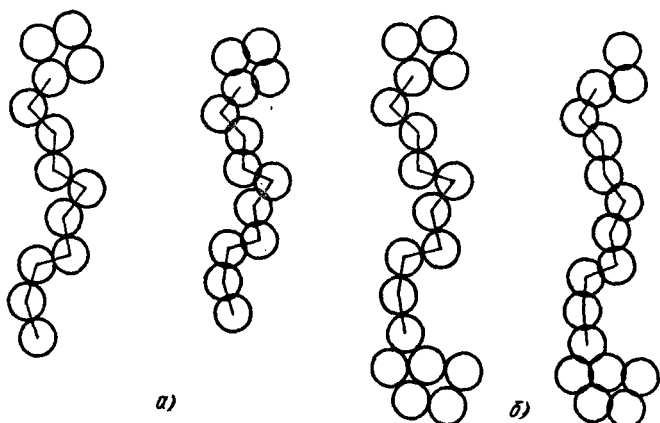


Рис. 9.9. Эволюция цепочки равновеликих сферических частиц, закрепленных с одного (а) и с двух (б) концов.

механизме переноса вещества в область контакта, определяющем "усадку на контакт". В частности, в качестве такого механизма можно избрать механизм граничной диффузии.

В этих исследованиях было выяснено, что, вообще говоря, в областях, где локальная плотность близка к соответствующей плотной упаковке, формирование контактов неизменно сопровождается уплотнением прессовки. В иных областях, отличающихся рыхлостью структуры, и там, где "усадка на контакт" имеет ту же величину, усадка прессовки может быть существенно пониженной. Этот экспериментальный результат отчетливо иллюстрируется (рис. 9.7). Этот же результат иллюстрируется рис. 9.8, на котором по данным машинного эксперимента представлены зависимости величины усадки прессовки от средней усадки на контакт в плотных и рыхлых структурах. Отличие процессов спекания плотных и рыхлых структур состоит в том, что в первых медленнее увеличивается координационное число, чем во вторых.

Существенная особенность обсуждаемого процесса состоит в том, что спекание пространственных цепей (нитей) зависит от того, оказывается эта нить закрепленной с одного или с двух концов. В первом случае может происходить укорочение цепи, вносящее вклад в увеличение объема локальных пустот. При этом происходит частичное искривление цепи, которое может сопровождаться увеличением координационного числа. Во втором случае, когда цепь закреплена с двух концов, процесс спекания при  $1000^{\circ}\text{C}$  приводит ее к частичному спрямлению, которое не сопровождается дилатацией (рис. 9.9).

## § 9.2. "Активность" порошков

Скорость процесса уплотнения порошковых прессовок зависит от структурного состояния порошков, от степени их "активности". Понятие "активность" формально не определено; более "активным" считается порошок, прессовка из которого при прочих равных условиях уплотняется с большей скоростью.

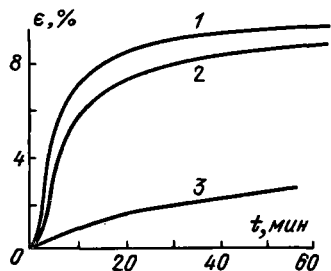


Рис. 9.10. Кривые линейной усадки прессовок из медных порошков: 1) активный порошок в исходном состоянии; 2) порошок отжигался при  $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 30$  мин; 3) порошок отжигался при  $T = 1000^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 30$  мин.  $T_{\text{сп}} = 1000^\circ\text{C}$ .

Степень "активности" порошка может быть значительно изменена путем изменения условий его получения. В [6] была исследована возможность повлиять на "активность" медного порошка, получаемого электролитически, меняя режим электролиза. С помощью электронно-микроскопического исследования было установлено [6], что форма частиц порошка меди, полученного при различных плотностях тока (от 10 до 50 А/дм<sup>2</sup>), практически не менялась. Между тем "активность" порошков оказалась резко зависящей от плотности тока, при которой порошок был получен.

Известно, что "активность" порошка можно увеличить, если подвергнуть его длительному механическому помолу в шаровой или вихревой мельницах. С другой стороны, порошок можно существенно дезактивировать, если подвергнуть его высокотемпературному отжигу в условиях, исключающих взаимное припекание отдельных порошинок. На рис. 9.10 приведены кривые усадки пористой прессовки из "активного" порошка меди и порошка, перед прессованием дезактивированного в различной степени отжигами при различных температурах. Эти кривые свидетельствуют также и о том, что изменение "активности", обусловленное механическим прессованием, оказывается незначительным (при применявшемся режиме прессования, когда пористость прессовки велика, 35–40%) и кинетика спекания в основном обусловлена исходной "активностью" порошков. Об этом также свидетельствуют результаты работы [7], где изучалось влияние промежуточного прессования спекающихся прессовок на скорость их уплотнения.

Сведения об "активности" порошков ионных кристаллов содержатся в работе [8], где изучалась кинетика помутнения прозрачных прессовок, полученных из порошков KCl. Порошки получались в [8] двумя методами — механическим дроблением монокристалла и высаживанием из пересыщенных растворов. Прессовки из порошков двух сортов с исходной прозрачностью, равной 0,85 %, подвергались изотермическому отжигу при различных температурах. В процессе отжига прессовки мутнели вследствие образования в них большого количества рассеивающих центров в виде микропор с линейными размерами  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  см. Так как такие поры могли возникнуть либо вследствие диффузионной коалесценции субмикропор (или трещин) в порошинках или коагуляции вакансий, возникающих при залечивании микроискажений решетки, кинетика помутнения прессовок должна зависеть от исходной дефектности порошков. Как об этом качественно свидетельствуют опыты, порошки, полученные осаждением из пересыщенного раствора, существенно более дефектны, чем полученные механическим дроблением.

О связи между дефектностью решетки порошков и кинетикой спекания свидетельствуют dilatометрические опыты [9, 10–12], выполненные с весьма пористыми прессовками ( $P = 0,4$ ) из "активных" порошков железа. В [10–12] было показано, что скорость уплотнения при  $T = 895^\circ\text{C}$  резко падала после кратковременного перегрева прессовки выше точки перехода  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  (до  $T = 920^\circ\text{C}$ ) с последующим возвращением в  $\alpha$ -фазу ( $T = 900^\circ\text{C}$ ). Аналогичные данные были изучены и в работе [9]. Твердофазная перекристаллизация, происшедшая при двукратном фазовом переходе, привела к практически полной потере "активности" порошков в связи с тем, что образовавшаяся  $\alpha$ -фаза была существенно более равновесна, чем в порошках в исходном состоянии.

Изложенных факторов достаточно для того, чтобы "активность" порошков поставить во взаимосвязь с наличием искажений в кристаллической решетке порошинок. В связи с этим представляет интерес установить тип тех искажений в "активных" порошках, которые определяют их "спекаемость" в области температур, когда скорость уплотнения велика. Решению этой задачи посвящено много экспериментальных исследований, цель которых состояла в том, чтобы установить коррелятивную связь между характером искажений решетки порошинки и обнаруживаемой ими "активностью".

В [13] рентгенографически исследовалось наличие и температурная устойчивость динамических и статических искажений в кристаллической решетке порошков меди, полученных в электролитической ванне (размер порошинки — порядка  $3 \cdot 10^{-3}$  см).

Динамические искажения в [13] характеризовались среднеквадратичным смещением атомов из положения равновесия  $\sqrt{\bar{u}^2}$  в решетке равновесных ("0") и искаженных ("i") порошков. Эта величина определялась по отношению интенсивностей линий с одинаковыми индексами на рентгенограммах от исследуемого образца, полученных при комнатной температуре и температуре жидкого кислорода. Опыты проводились с неотжигавшимися порошками и порошками, прошедшими длительный отжиг при  $T = 1000^\circ\text{C}$ . Величина искажений характеризовалась разностью величин  $\sqrt{\bar{u}^2}$ , найденных для равновесного и искаженного порошков. Были получены величины  $(\sqrt{\bar{u}^2})_0 = 1,2 \cdot 10^{-2}$  нм и  $(\sqrt{\bar{u}^2})_i = 10^{-2}$  нм, разность между которыми весьма мала и лежит на пределе точности применявшейся методики. Этот результат означает, что сколько-нибудь значительного отличия в силах связи в "активном" и дезактивированном порошках нет.

Сопоставление данных о спекаемости медных порошков, частично дезактивированных отжигом, и данных о температурной устойчивости статических искажений, содержащихся в этих порошках, свидетельствует о том, что истинная "активность" порошков в основном определяется не статическими искажениями, которые залечиваются в той области температур, где "активность" исследованных порошков практически не изменяется.

О наличии в "активных" порошках дефектов, которые залечиваются при температурах более низких, чем те, при которых происходит спекание, свидетельствуют также калориметрические измерения [14, 15] и данные о кинетике обострения размытых рентгеновских линий на рентгенограммах, полученных от прессовок из "активных" порошков [16].

Калориметрические опыты, выполненные в режиме непрерывного нагрева порошковой прессовки, помещенной в высокотемпературный адиабатический калориметр [14], свидетельствует о том, что избыточная энергия, содержащаяся в "активных" порошках меди, железа и никеля, выделяется в интервале температур 200–600 °С. В этой же области температур за время порядка десятка минут полностью "снимаются" микронапряжения, которые обуславливают размытие рентгеновских линий.

Рентгеновские и калориметрические исследования вместе свидетельствуют о том, что динамические искажения, неупорядоченные, нерегулярные смещения атомов из положения равновесия, микронапряжения, локализуемые в пределах элемента микроструктуры (блок, фрагмент), не являются искажениями, определяющими высокотемпературную "активность" порошков, так как эти искажения недостаточно температурно устойчивы.

Дефекты, влияющие на повышенную "активность", естественно, должны обладать устойчивостью в области тех температур, где "активность" проявляется. К таким дефектам следует отнести дислокации и макроскопические дефекты типа границ раздела между элементами структуры, капиллярные несплошности, элементы шероховатости поверхности и др.

Изложенные выше соображения о роли "активности" порошков в процессе спекания могут быть экспериментально проверены в модельных опытах, где порошки моделируются цилиндрическими проволочками, покрытыми слоем гальванического происхождения, т.е. полученным по той же технологии, по которой получают порошки весьма высокой "активности". Эти модели, сохраняя наглядность и правильность геометрии моделей, широко применявшихся при изучении механизмов спекания, отличаются от них существенной искаженностью структуры. Такие опыты являются шагом на пути от изучения проволочных моделей к изучению спекания реальных порошков, где эффект искажений может вуалироваться эффектами, связанными со сложной геометрией порошинок.

В работах [17–19] изучалось взаимное припекание медных проволочек со слоем гальванопокрытия. На медную проволоку диаметром 50–70 мкм равномерно откладывался слой гальванической меди толщиной 30 мкм. Образцы готовились навивкой проволоки на медную катушку. При навивке чередовались слои обычной проволоки ( $\sigma$ ) со слоями проволоки,

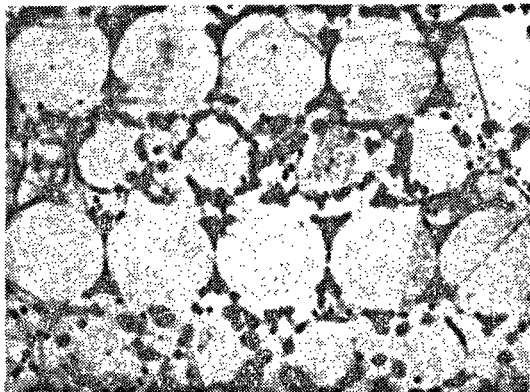


Рис. 9.11 Взаимное припекание обычных медных проволочек и покрытых слоем меди гальванического происхождения [17].  $T = 1020^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 20 \text{ ч}$ .  $\times 200$ .

$T, ^\circ\text{C}$	$\chi$	$\lambda$	$T, ^\circ\text{C}$	$\chi$	$\lambda$
750	320	1,30	1020	6	1,08
870	30	1,15			

гальванически покрытой медью ( $z$ ), так, чтобы были контакты типа  $o-o$ ,  $o-z$ ,  $z-z$ . Типичные структуры, формирующиеся в диаметральном сечении образца в процессе высокотемпературного отжига, изображены на рис. 9.11. Качественный результат, полученный в описываемых опытах, состоит в том, что взаимное припекание (характеризуемое величиной хорды в месте контакта) проволок гальванического происхождения ( $z-z$ ) происходит быстрее, чем обычных проволок ( $o-o$ ).

По данным о временной и температурной зависимости хорд в местах контакта типа  $z-z$  и  $o-o$  в [18] вычислены безразмерные отношения коэффициентов самодиффузии и энергий активации

$$\chi = D^r/D_0, \quad \lambda = Q_0/Q^r$$

(величины  $D^r$  и  $Q^r$  относятся к меди гальванического происхождения, полученной при плотности тока  $5 \text{ А/дм}^2$ ). При нахождении величин  $D$  (или непосредственно  $\chi$ ) учитывалось, что протяженность хорды  $x$ , время спекания  $t$  и коэффициент диффузии связаны соотношением типа  $D \sim x^5/t$ . Данные о величинах  $\chi$  и  $\lambda$ , сведенные в табл. 4, свидетельствуют о том, что дефекты, обуславливающие в условиях описываемых опытов повышенное значение коэффициента  $D^r$ , оказываются устойчивыми вплоть до предплавильных температур.

В этих опытах, когда отжиги проводились при высоких температурах и в течение длительного времени, повышенное значение эффективного коэффициента, видимо, в основном обусловлено наличием сетки путей облегченной диффузии, образующейся вследствие залечивания искажений кристаллической решетки. Изменяя степень искаженности решетки проволок, используемых в опытах, можно добиться более высокого уровня диффузионной "активности".

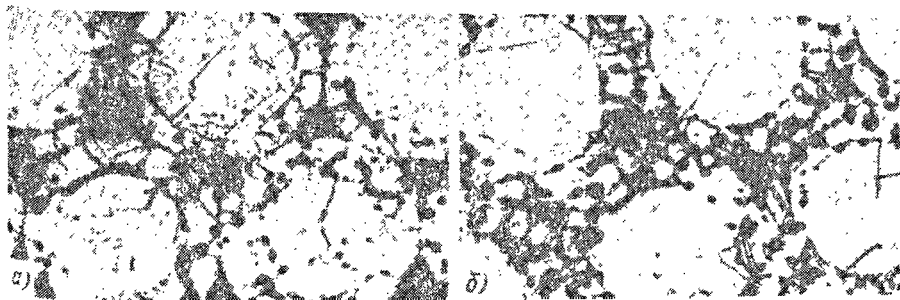


Рис. 9.12. Взаимное припекание медных проволок, покрытых слоем меди гальванического происхождения при различных плотностях тока [19]: а)  $j = 1 \text{ А/дм}^2$ ; б)  $j = 10 \text{ А/дм}^2$ .  $T = 750^\circ\text{C}$ ,  $t = 20 \text{ ч}$ ,  $\times 200$ .

В работе [19] различный уровень диффузионной "активности" проволочек гальванического происхождения достигался путем изменения плотности тока при отложении покрытия. Покрытие, полученное при большей плотности тока, обладает большими искажениями, и поэтому в нем можно ожидать появления в процессе отжига более развитой сетки поверхностей и соответственно более высокой диффузионной "активности". Как об этом свидетельствуют фотографии (рис. 9.12), медные проволочки со слоем гальванопокрытия, полученного при плотности тока  $5 \text{ А/дм}^2$ , взаимно припекаются со скоростью значительно меньшей, чем те, покрытие на которых наносилось при плотности тока  $10 \text{ А/дм}^2$ . Повышенная диффузионная "активность" десятиамперных образцов находится в согласии с явно видимой на рис. 9.12 "рыхлостью" структуры, заключающейся в наличии развитой сетки свободных поверхностей.

Из описанных модельных опытов следует реальность влияния "рыхлости" структуры на "активность" при спекании. Очевидно, однако, что "активность", обнаруживаемая на начальном этапе процесса спекания реальных прессовок, "рыхлостью" структуры порошинок полностью не определяется.

### § 9.3. Сверхпластичность пористой структуры

Как это было выяснено в работе [20], высокотемпературная ползучесть даже беспористой поликристаллической структуры может осуществляться в режиме взаимного скольжения элементов структуры, при котором, вообще говоря, могут и нарушаться, и формироваться соседства между ними. В этом процессе центры масс элементов структуры участвуют не в упорядоченном "ламинарном", а в неупорядоченном "турбулентном" движении.

Обсудим возможности подобного механизма применительно к пористой прессовке, где в качестве элементов структуры оказываются и порошинки и пустоты [21–23].

Процесс уплотнения под действием давления сжатия, которое может быть приложено к образцу извне или определяться наличием избыточной развитой поверхностью, можно представить себе следующим образом. Основной транспортный механизм перемещения вещества, необходимого для уплотнения прессовки, состоит в скольжении порошинок как целого вдоль границ между ними в пустоты. При надлежащей аморфизации этих границ величина граничной диффузионной вязкости может быть малой и обеспечит большую скорость процесса, т.е. "активность" уплотнения. Взаимное диффузионное соскальзывание двух порошинок, вообще говоря, будет тормозиться и стопорами, расположенными на граничной плоскости и иными порошинками, в которые скользят упрутся. Это торможение, однако, может либо срелаксировать вследствие преобразования формы порошинки вблизи места торможения с целью приспособления ее формы к форме окружающих соседей, либо быть преодолено действующим напряжением. Преобразование формы порошинки может произойти любым механизмом переноса массы.

Согласно описываемому механизму, уплотнение пористой прессовки является следствием самосогласования двух существенно различных про-

цессов: процесса граничного диффузионного скольжения, скорость которого зависит от степени "аморфизации" границы, т.е. величины граничной диффузионной вязкости  $\eta_{гр}$ , и процесса приспособления друг к другу формы скользящих порошинок (процесс аккомодации). Скорость этого процесса контролируется тем потоком (в частности, диффузионным), который способен наиболее скоро обеспечить необходимый перенос массы при данной температуре и геометрии порошинок. Легко понять, что средний объем вещества, перенос которого необходим для взаимного приспособления порошинок, резко уменьшается с ростом пористости прессовки и может быть пренебрежимо малым в насыпных порошках или в прессовках с большой пористостью. В механизме самосогласования двух названных потоков процесс аккомодации должен ограничивать скорость усадки в тем большей степени, чем меньше пористость прессовки. В работе [20], где обсуждается согласование диффузионного скольжения и "аккомодации" формы зерен в деформируемом беспористом поликристалле применительно к плоской, плотноупакованной гексагональной структуре типа паркета, показано, что объем вещества, которое в расчете на одно зерно должно быть перенесено для взаимного приспособления зерен, составляет лишь 14% от объема зерна. Учет пористости, который корректно осуществить очень сложно, должен существенно понизить это число.

Говоря о процессе "аккомодации", следует иметь в виду не только требуемое изменение формы перемещающихся порошинок, но и преодоление различных стопоров (зугорки, элементы шероховатости), расположенных на поверхностях, вдоль которых должно осуществляться диффузионное скольжение контактирующих порошинок. Заметим, что преодоление таких стопоров, вообще говоря, может происходить и не диффузионно, а механически (см. § 9.4).

Уточним понятие "аморфизации" применительно к границе раздела между двумя контактирующими кристаллическими порошинками. Оценим для этого коэффициент граничной вязкости  $\eta_{гр}$  при некоторых конкретных предположениях о механизме взаимного вязкого скольжения порошинок вдоль разделяющей их границы.

Граничное скольжение в режиме непорогового диффузионного массопереноса осуществляется диффузионным переносом атомов между "источниками" и "стоками", которые можно моделировать ступенями, расположенными друг от друга на среднем расстоянии  $\bar{l}_{ст}$  и имеющими среднюю высоту  $\bar{h}_{ст}$ . В этой модели величина  $\bar{l}_{ст}$  имеет смысл среднего расстояния между "источниками" и "стоками".

Тангенциальные напряжения  $\sigma_{\tau}$ , вынуждающие вязкое скольжение, и коэффициент вязкости  $\eta_{гр}$  связаны соотношением

$$\sigma_{\tau} = \eta_{гр} \nabla v, \quad (9.3)$$

где градиент скорости в пределах границы  $\nabla v \approx v_{гр}/a$ . Таким образом,

$$\eta_{гр} \approx \sigma_{\tau} a / v_{гр}.$$

Скорость граничного диффузионного скольжения, определяющая скорость движения ступеней, можно оценить, исходя из соотношения

$$v_{гр} \approx D_{гр} a \nabla \mu / k T \bar{h}_{ст}. \quad (9.4)$$



где  $\nabla\mu \approx \omega\sigma_T/\bar{l}_{CT}$  — градиент химпотенциала, создаваемый напряжением  $\sigma_T$ , действующим на торцы ступеней. Из последних соотношений следует<sup>1)</sup>

$$\eta_{ГР} \approx kT(\bar{l}_{CT}\bar{h}_{CT}/a^2) / D_{ГР}a. \quad (9.5)$$

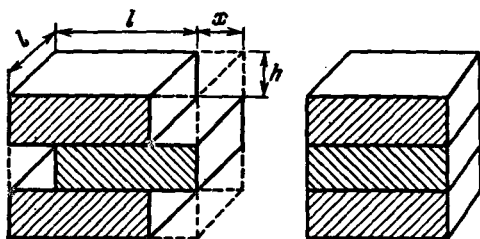
Минимальной вязкость окажется в случае, соответствующем полной аморфизации границы, когда  $\bar{l}_{CT} \approx \bar{h}_{CT} \approx a$ . В области высоких температур, когда  $D_{ГР} \approx 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с и  $kT \approx 10^{-13}$  эрг, величина  $\eta_{ГР}$  оказывается весьма малой, около 10 П (!).

Особенность описываемого механизма "активированной" усадки состоит в том, что основной перенос массы, приводящий к усадке, происходит не поатомно, как это предполагается в диффузионной теории, а вследствие движения порошинки как целого, осуществляющегося механизмом диффузионного скольжения. Как упоминалось, в этом процессе центры соседних скользящих порошинок не обязаны перемещаться параллельно, а при надлежащем стечении обстоятельств могут перемещаться в произвольных направлениях, обуславливая, однако, уплотнение всего ансамбля порошинок, т.е. пористой структуры. Движущиеся порошинки могут поворачиваться вокруг своих центров. В этом смысле обсуждаемый механизм подобен вязкому течению жидкости. В такой аналогии роль атома в жидкости в пористой прессовке предназначается макроскопической порошинке [21].

Качественно особенности описанного механизма иллюстрируются следующим модельным опытом [21]. На поверхности вязкого глицеринового масла, залитого в конусную воронку, располагаются плавающие плоские пластинки произвольной формы, моделирующие порошинки в прессовке. При медленном вытекании глицерина из воронки его свободная поверхность уменьшается, и при этом весь ансамбль "порошинок" в результате соприкосновения периферийных "порошинок" со стенками воронки испытывает двумерное сжимающее давление, аналогичное капиллярному давлению. Под влиянием этого давления происходит "двумерное спекание" вследствие взаимного соскальзывания "порошинок". В этом процессе они смещаются поступательно и поворачиваются на различные углы. Описанная модель не иллюстрирует роль "диффузионной подстройки", в которой, однако, как указывалось, при значительной пористости прессовки необходимость невелика.

<sup>1)</sup> В связи с полученной оценкой  $\eta_{ГР}$  уместно сделать замечание о возможном влиянии на эту величину степени дислоцированности взаимно скользящих порошинок. Выходы дислокаций на границу из объема порошинок могут обусловить увеличение плотности "источников" и "стоков" в механизме граничного скольжения в виде ступеней одноатомной высоты. Это, однако, может оказаться существенным лишь в случае, если фигурирующий в (9.5) множитель  $\bar{l}_{CT}\bar{h}_{CT}/a^2 < l_1/a$ , где  $l_1 \approx \rho^{-1/2}$ . Сделанное замечание означает, что предполагающийся в [24, 25] эффект "самоактивирования" процесса межчастичного скольжения вследствие формирования приконтактной дислокационной зоны может иметь место лишь при условии, если  $\rho > (a/\bar{l}_{CT}\bar{h}_{CT})^2$ . Так как в приконтактной дислокационной зоне  $\rho \approx 10^8$  см<sup>-2</sup> (см. [26]), то среднее расстояние между структурными ступенями в границе должно быть  $\bar{l}_{CT} > 3 \cdot 10^{-5}$  см  $\approx 10^3 a$ , т.е. граница должна собой представлять совокупность протяженных, практически атомно-гладких ступеней.

Рис. 9.13. Схема удаления пустоты механизмом самопроизвольного вытягивания крупинки в зазор между двумя соседними.



В качестве примера, иллюстрирующего существо механизма уплотнения пористого тела вследствие взаимного диффузионного скольжения поринок и свидетельствующего о реальности больших скоростей процесса, рассмотрим задачу о поведении свободного элемента пористой структуры, составленного из трех крупинки прямоугольной формы (рис. 9.13). Пористость такого элемента  $\Pi = (1 - x/l)/(2 - x/l)$  ( $0 \leq \Pi \leq 1/2$ ). В обсуждаемой структуре средняя крупинка должна самопроизвольно "вытягиваться" в пространство между двумя крайними, так как этот процесс будет сопровождаться уменьшением свободной поверхностной энергии. "Вытягивание" приводит к убыли  $\Pi(x)$ , что и означает спекание.

Оценим кинетику этого процесса, обусловленного тенденцией к сокращению свободной поверхности. Так как при смещении средней крупинки на  $dx$  энергия системы уменьшается на  $\Delta \mathcal{F}(x) = -4(\alpha - \alpha_{гр})ldx$ , то "вытягивание" происходит под действием силы  $F = 4(\alpha - \alpha_{гр})l$ . Эта сила определяет тангенциальное напряжение в плоскости скольжения:

$$\sigma_{\tau} \approx F/xl \approx 4(\alpha - \alpha_{гр})/x. \quad (9.6)$$

Воспользовавшись формулами (9.4)–(9.6), легко получить оценку скорости "вытягивания", которая оказывается следующей:

$$v_{гр} = \Psi/x, \quad \Psi = 4(\alpha - \alpha_{гр})D_{гр}a^2(a^2/\bar{l}_{ст}h_{ст})/kT. \quad (9.7)$$

Время  $\tau$ , необходимое для завершения процесса "вытягивания", можно определить, интегрируя уравнение  $dt = dx/v(x)$ . С константами задачи  $\tau$  оказывается связанным соотношением

$$\tau = l^2/2\Psi = kT(l/a)^2\bar{l}_{ст}\bar{h}_{ст}/8D_{гр}(\alpha - \alpha_{гр})a^2.$$

При разумных значениях констант ( $l/a \approx 10^4 - 10^5$ ,  $D_{гр} \approx 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с,  $T = 1000$  °С,  $\alpha - \alpha_{гр} \approx 10^3$  эрг/см<sup>2</sup>,  $\bar{h}_{ст} \approx \bar{l}_{ст} \approx a$ ) время диффузионного незаторможенного "вытягивания" (т.е. уплотнение) оказывается порядка нескольких секунд. Столь малое значение  $\tau$  свидетельствует о принципиальной возможности механизма обеспечить высокую "активность" спекания.

Обратимся к рассмотрению усадки прессовки, происходящей под влиянием эффективного давления всестороннего сжатия капиллярного просождения  $P_K$ .

Строгий расчет кинетики уплотнения пористой прессовки, происходящего с помощью описанного механизма, сложен в связи с необходимостью согласовывать диффузионные потоки скольжения и подстройки в двухфазной смеси вещество–пустота, где свободная поверхность вещества может быть произвольной формы. Оценим кинетику уплотнения в двух предельных ситуациях, когда необходимый для уплотнения перенос ве-

щества осуществляется либо незаторможенным диффузионным скольжением вдоль границ, либо только теми диффузионными потоками, которые изменяют объем пор или форму порошинок и в этом смысле подобны потокам подстройки.

Обсудим вначале усадку при незаторможенном скольжении порошинок. Скорость безразмерной линейной усадки определится дифференциальным уравнением

$$\dot{\epsilon} = \dot{\Pi}/3 = -v_{гp}/l(\Pi), \quad l(\Pi) = l/(1 - \Pi)^{1/3}, \quad (9.8)$$

$l(\Pi)$  — эффективное расстояние между порошинками в прессовке вдоль направления измерения  $\epsilon$ , зависящее от ее пористости. Так как  $\sigma_r \approx P_k S_0/S_{гp} \approx P_k/(1 - \Pi)$ , то, зная  $P_k$  (см. (8.42)), запишем  $\sigma_r = A\alpha(1 - \Pi_0)\Pi/l(1 - \Pi)$ . Учтя приведенные оценки, уравнение (9.8) можно записать в форме

$$\dot{\epsilon}(t) = \dot{\Pi}/3 = -\varphi\Pi/(1 - \Pi)^2 l^3, \quad \varphi = AD_{гp}\alpha(1 - \Pi_0)(a/l)^2/kT. \quad (9.9)$$

Интегрируя (9.9), получим кинетическое уравнение, описывающее усадку в режиме незаторможенного скольжения порошинок:

$$\ln [\Pi_0/(\Pi_0 - 3\epsilon)] + 2\epsilon \approx t/\tau_c, \quad \tau_c \approx (3\varphi)^{-1}. \quad (9.10)$$

В обсуждаемом процессе пористая прессовка обнаруживает вязкость, зависящую от пористости. Закон  $\eta(\Pi)$  можно получить из предыдущих формул, если описывать усадку как следствие вязкого течения ньютоновской среды, подчиняющегося закону

$$\dot{\Pi}/3 = P_k(\Pi)/\eta(\Pi). \quad (9.11)$$

Сопоставляя (9.9) и (9.11), находим

$$\eta(\Pi) = kT(l/a)^2(1 - \Pi)^2 l^3/D_{гp} a\Pi.$$

Заметим, что, как это следует из записанных соотношений, скорость усадки повышается с уменьшением линейного размера порошинок, что находится в согласии с огромным числом экспериментов и технологической практикой порошковой металлургии. Действительно,  $\dot{\epsilon} \sim \tau_c^{-1} \sim \varphi \sim l^{-2}$ . Заметим, что квадратичная зависимость  $\dot{\epsilon} \sim l^{-2}$  имеет иной смысл, чем подобная зависимость в теории Набарро—Херринга—Лифшица.

Обратимся к другой предельной ситуации, когда уплотнение есть следствие диффузионного преобразования формы порошинок. Для определенности будем иметь в виду модель пористого тела, состоящего из равновеликих сферических крупинок ( $R \approx l$ ), упакованных в плотной упорядоченной структуре с координационным числом  $Z = 12$ . В такой структуре взаимное соскальзывание крупинок под влиянием всестороннего давления  $P_k$  исключено, и уплотнение может быть результатом лишь сближения центров соприкасающихся сфер, которое происходит вдоль прямой, соединяющей центры. Этот процесс, состоящий в диффузионном переносе вещества из объема крупинок в область контактного перешейка, является аналогом "подстройки" в чистом виде.

Как это следует из формул § 3.7, безразмерное сближение центров контактирующих сфер под влиянием давления  $P_k$ , применительно к обсуждаемой упорядоченной структуре имеющее смысл линейной усадки  $\epsilon$ , опре-

деляется соотношением

$$\epsilon \approx t/\tau_{\text{п}}, \quad (9.12)$$

где  $\tau_{\text{п}} = kT(l/a)^2/8\tilde{D}P_{\text{к}}a$ . В (9.12)  $\tilde{D}$  — коэффициент самодиффузии, определяющий перенос вещества в область контактного перешейка. Если перенос осуществляется объемной диффузией, то  $\tilde{D} = D_a$ , а если диффузионным потоком вдоль границы между контактирующими крупинками, то  $\tilde{D} = D_{\text{гp}}a/l$ .

Чтобы сравнить мощности двух предельных механизмов усадки, оценим отношение соответствующих характерных времен. Согласно (9.10) и (9.12) (при  $\epsilon \ll \Pi_0/3$ )  $\gamma = D_{\text{гp}}(l/a)/D_a\Pi(t)$ . При  $D_{\text{гp}}/D_a \approx 10^3 - 10^4$ ,  $l/a \approx 10^4 - 10^5$ ,  $\Pi \approx 4 \cdot 10^{-1}$  оказывается, что  $\gamma \approx 10^5$ . Столь большое значение  $\gamma$  указывает на то, что механизм взаимного скольжения порошинок в принципе может обеспечить высокую скорость усадки структуры, обладающей большой пористостью. Следует подчеркнуть, что полученная оценка основана на сравнении двух предельных ситуаций, которые в реальных структурах осуществляются одновременно в разных степенях.

#### § 9.4. Кинетика спекания в неоднородном температурном поле

В предыдущем параграфе обсуждена возможность самопроизвольного уплотнения пористой структуры в изотермическом режиме под влиянием гидростатического капиллярного давления в предположении, что взаимное смещение порошинок осуществляется вследствие их вязкого скольжения вдоль макроскопически гладкой границы раздела. В действительности, однако, оказывается, что, как правило, границы шероховаты и для преодоления элементов шероховатости тех напряжений, которые создаются капиллярным давлением, может оказаться недостаточно. В этом случае элементы шероховатости явятся непреодолимыми стопорами и соответствующая пара граничащих порошинок будет исключена из участия в процессе усадки.

Ситуация, однако, может оказаться существенно иной, если прессовка находится в неоднородном температурном поле<sup>1)</sup>, которое поддерживается в стационарном режиме или в режиме нагрева. В этом случае в прессовке возникнут термоупругие напряжения  $\sigma_T$ , которые могут оказаться превосходящими капиллярные и достаточными для преодоления стопоров.

Термические напряжения, будучи внутренними по отношению к прессовке, не могут вызвать ее уплотнения, так как усредненное по объему гидростатическое давление, обусловленное термическими напряжениями, равно нулю. Эти напряжения, однако, на хаотически ориентированных границах, преодолевая стопоры, могут способствовать проявлению тенденции к уплотнению прессовки под влиянием эффективного гидростатического капиллярного сжатия.

Сформулированную идею наглядно можно проиллюстрировать процессом уплотнения сыпучего вещества в сосуде [33]. Это уплотнение, происходящее под влиянием гравитационной силы, прекратится задолго до достиже-

<sup>1)</sup> Возможная роль термоупругих напряжений на ранней стадии спекания обсуждалась в [59], однако без указания конкретного механизма.

ния предельной плотности вещества. Уплотнение можно существенно ускорить и довести до более далекой стадии, если по сосуду постукивать, разрушая заторможенные контакты между соприкасающимися частицами вещества и таким образом создавая возможность перемещения под действием гравитационной силы. В описанной аналогии между процессом спекания в неоднородном температурном поле и процессом уплотнения сыпучего вещества при постукивании роль гравитационной силы подобна роли силы капиллярного происхождения, а роль силы, создаваемой постукиванием, подобна роли силы напряжений термического происхождения.

Приведем оценки термоупругих напряжений, возникающих в прессовке в неоднородном температурном поле, применительно к двум ситуациям, легко реализуемым экспериментально.

а) Пористый стержень длины  $L$ , между концами которого поддерживается разность температур  $\Delta T$ . В этом случае

$$\sigma_T \approx G(\Pi) \gamma L |\nabla T| = \psi_1 |\nabla T|,$$

где  $G(\Pi) = G(1 - \Pi)^2$  — эффективный модуль сдвига пористой структуры [29],  $\gamma$  — коэффициент теплового расширения. При  $\Pi = 0,5$ ,  $G \approx 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>,  $\gamma \approx 10^{-5}$  К<sup>-1</sup> и  $\nabla T \approx 10^2$  К/см,  $\sigma_T \approx 3 \cdot 10^8$  дин/см<sup>2</sup>.

б) Цилиндрическая прессовка радиуса  $R_{ц}$ , нагреваемая в коаксиальной цилиндрической печи со скоростью  $\dot{T}$ . В этом случае

$$\sigma_T \approx G(\Pi) R_{ц}^2 \gamma c |\dot{T}| / \kappa(\Pi) = \psi_2 |\dot{T}|,$$

где  $c$  — теплоемкость вещества прессовки,  $\kappa(\Pi)$  — коэффициент теплопроводности, зависящий и от пористости, и от сорта газа, заполняющего поры [57]. При  $R_{ц} = 5 \cdot 10^{-1}$  см,  $\Pi = 0,5$ ,  $c \approx 10^7$  эрг/(см<sup>3</sup> · К);  $\kappa(\Pi) \approx 5 \cdot 10^4$  эрг/(с · см · К) и  $\dot{T} = 1 - 10$  К/с,  $\sigma_T \approx 10^9 - 10^{10}$  дин/см<sup>2</sup>.

Ситуация, близкая ко второй, реализуется в процессе нагрева прессовки до изотермического спекания. Именно на этом этапе наблюдается быстрая ("активная") усадка и, таким образом, излагаемая ниже теория описывает "активную" стадию спекания, которая обнаруживает себя, в основном, в области невысоких температур.

Приведенные оценки  $\sigma_T$  существенно превосходят капиллярные напряжения ( $P_k \approx 10^7$  дин/см<sup>2</sup>), и, следовательно, напряжения термического происхождения могут оказаться определяющими при преодолении стопоров.

В данном параграфе излагается феноменологическое описание процесса уплотнения пористой прессовки, которое от изложенного в § 9.3 отличается учетом шероховатости поверхностей соприкосновения порошинок и неоднородностью температурного поля в объеме прессовки.

Задача состоит в том, чтобы применительно к конкретному механизму преодоления стопора определить усредненную по всевозможным ориентациям границ между крупинками безразмерную скорость взаимного скольжения крупинок  $\langle \bar{v} \rangle / l^1$ . Зная  $\langle \bar{v} \rangle / l$ , можно определить скорость безразмерной усадки прессовки  $\dot{\epsilon}$ . Угловые скобки означают усреднение по всевозможным границам, черта над  $\bar{v}$  — усреднение по времени порядка времени преодоления одного стопора.

<sup>1)</sup> Расчет выполнен совместно с Л.И. Глазманом.

Движение порошинки в системе координат, связанной с соседней порошинкой, описывается уравнением

$$a\tilde{\eta}_r \dot{x} = F_T + F_K + F_p(x), \quad (9.13)$$

где  $\tilde{\eta}_r$  — эффективная вязкость границы, зависящая от имеющихся на ней стопоров и механизма их преодоления.

Сила капиллярного происхождения  $F_K \sim ad$ , определяемая действием давления  $P_K$ , ориентирована так, чтобы, сместив крупинки, уменьшить их свободную поверхность. Сила  $F_T \sim \sigma_T l^2$ , обусловленная действием  $\sigma_T$ , вообще говоря, ориентирована произвольно относительно  $F_K$ . Мы, однако, будем полагать, что она действует вдоль той же прямой, что и сила  $F_K$ , будучи направленной с равной вероятностью как параллельно, так и антипараллельно этой силе. Такое предположение согласуется с ролью, которую играют силы  $F_K$  и  $F_T$  в процессе уплотнения, немного уменьшая эффективную величину  $F_T$  по модулю. Сила сопротивления рельефа границы движению крупинки  $F_p$  направлена вдоль той же прямой, что и две предыдущие. Заметим, что эффективная сила  $\tilde{F} = F_K + F_T$  распределена асимметрично:  $-F_T^{\max} + F_K \leq \tilde{F} \leq F_K + F_T^{\max}$ . Асимметрию  $\tilde{F}$  обуславливает наличие силы  $F_K$ . Движение крупинки, очевидно, возможно при  $|\tilde{F}| > F_p$ .

Далее предполагается, что функция распределения  $F_T$  равна  $f = F_T^{\max}/2$  при  $|F_T| \leq F_T^{\max}$  и  $f = 0$  при  $|F_T| \geq F_T^{\max}$ . Величина  $F_p(x)$  прерывиста: она равна  $F_s$  — силе сопротивления данного стопора во время его пластического деформирования и обращается в нуль, когда процесс завершен. В пределах прессовки на различных границах между порошинками сила  $F_s$ , вообще говоря, различна и предполагается распределенной по гауссову закону.

Принципиальная особенность принимаемой модели, которая описывает "мгновенную" картину происходящих процессов, т.е. ситуацию, при которой пористость изменяется весьма мало, состоит в том, что преодоление стопора должно быть процессом пороговым. Это значит, что при данном значении силы  $F$  "раскрепощается" лишь некоторая доля границ. При этом оставшиеся границы вклада в усадку не вносят.

В обсуждаемой модели непороговый механизм "диффузионного расщипывания" стопоров-бугорков не может обусловить интересующую нас зависимость скорости уплотнения  $\dot{\epsilon}$  от  $\dot{T}$ . Действительно, в случае непорогового механизма, когда одновременно движутся все соприкасающиеся крупинки вдоль  $N_r$  граней, величина  $\langle v \rangle/l \sim \tilde{F} N_r = (\bar{F}_K + \bar{F}_T) N_r = \bar{F}_K N_r$ . В последнем равенстве учтено, что  $\bar{F}_T = 0$ . Таким образом, для непорогового механизма  $\langle v \rangle/l$ , не завися от  $\bar{F}_T$ , не зависит и от  $\dot{T}$ . Для порогового механизма такая зависимость возникает:  $\langle v \rangle/l \sim (\bar{F}_K + \bar{F}_T) N_{св}$ , где  $N_{св}$  — число свободных границ. Так как для свободных границ  $N_{св}/N_r \sim |\bar{F}_T|$ , то  $\langle v \rangle/l \sim \bar{F}_K |F_T|$ .

Рассмотрим ситуацию, когда торможение порошинок определяется пластическим смятием бугорков-стопоров. Эффект порогового пластического деформирования, очевидно, может обнаружить себя лишь в ситуации, когда локальное напряжение на стопоре  $\sigma_s$  оказывается достаточным для возбуждения и поддержания действия дислокационных источников в пределах элемента шероховатости (стопора), характерный размер которого  $l_s$ .

Оценим характерное значение напряжений  $\sigma_s$ , которые должны преодолеться за счет действия термических напряжений  $\sigma_T$ . Перед фронтом скользящей крупинки расположено  $N_s = n^{1/2}l$  стопоров ( $n$  — двумерная плотность стопоров). Если каждый из них тормозит движущуюся частицу силой  $F_s^{(1)}$ , то общую силу торможения можно оценить величиной  $F_s = n^{1/2}lF_s^{(1)}$ . Величина  $F_s^{(1)}$  определяется оценкой  $F_s^{(1)} \approx Gbl_s$ , где  $b$  — вектор Бюргерса. Таким образом,  $F_s \approx Gbn^{1/2}l_s$ , и, следовательно,  $\sigma_s \approx Gbl_s n^{1/2}/l$ .

В предположении, что  $n^{1/2}l_s \approx 1$ , мы получаем тривиальную оценку  $\sigma_s \approx Gb/l$ . При  $G \approx 10^{12}$  эрг/см<sup>3</sup>,  $b \approx 3 \cdot 10^{-8}$  см и  $l \approx 10^{-5}$  см  $\sigma_s \approx 3 \cdot 10^9$  эрг/см<sup>3</sup>.

Найдем эффективную вязкость  $\tilde{\eta}_{ГР}$ , которая обнаруживает себя при пластическом течении стопоров, сопровождающемся генерированием дислокационных петель.

Как известно, безразмерную скорость дислокационного деформирования одного бугорка можно определить формулой:  $\dot{\epsilon} = \rho b v_l(\sigma_1) = \sigma_1 / \tilde{\eta}_{ГР}$ , где  $\rho$  — плотность подвижных дислокаций,  $\sigma_1$  — напряжения, создаваемые в одном стопоре движущейся крупинкой,  $v_l(\sigma_1)$  — скорость движения дислокаций. Из записанной формулы следует формальное определение интересующей нас эффективной вязкости:

$$\tilde{\eta}_{ГР} = \sigma_1 / \rho b v_l(\sigma_1).$$

Следует обратить внимание на то, что вводимая таким образом вязкость отнюдь не является экспоненциальной функцией температуры и с температурой может изменяться весьма слабо.

Найдем связь между величиной  $\sigma_1$  и  $\sigma_T$ . Сила, действующая на все стопоры, деформируемые в данный момент движущейся крупинкой,  $F_T \sim \sigma_T l^2$ . Площадь этих стопоров  $S = n^{1/2}l_s^2$ . Следовательно,  $\sigma_1 = F_T/S = \sigma_T l / (n^{1/2}l_s^2)$ . При  $n \approx 1/l_s^2$  полученное соотношение дает:  $\sigma_1 = \sigma_T l / l_s$ .

Последовательное рассмотрение задачи в пределах изложенных соображений и оценок приводит к следующим выражениям, определяющим  $\langle \bar{v} \rangle / l$  применительно к паре контактирующих крупинок:

$$\begin{aligned} \langle \bar{v} \rangle / l &\sim \alpha a / l^2 \tilde{\eta}_{ГР} && \text{при } \sigma_T \gg Gb/l, \\ \langle \bar{v} \rangle / l &\sim \alpha a / l^2 \tilde{\eta}_{ГР} (\sigma_T l / Gb) && \text{при } \sigma_T \ll Gb/l. \end{aligned} \quad (9.14)$$

Физический смысл этих формул очевиден. В случае, когда термические напряжения велики настолько, что все стопоры легко преодолеваются, скорость движения определяется капиллярной силой. В противоположном случае, когда сила термического происхождения мала, эффект капиллярной силы корректируется долей "раскрепощенных" границ, определяемых множителем  $\sigma_T l / Gb$ . В реальной порошковой прессовке на различных границах одновременно могут осуществляться обе ситуации.

В качестве порогового механизма преодоления рельефа граничной поверхности может оказаться механизм граничного диффузионного скольжения вдоль неизменяющегося шероховатого рельефа. В этом случае пороговость обнаруживается в связи с тем, что при данном значении  $\tilde{F}$  действующими могут оказаться лишь границы, степень шероховатости которых ниже предельной. Формулы, определяющие  $\langle \bar{v} \rangle / l$ , в этом случае

оказываются следующими:

$$\langle \bar{v} \rangle / l \sim \alpha a / l^2 \eta_r \quad \text{при } \sigma_T \gg P_r,$$

$$\langle \bar{v} \rangle / l \sim \alpha a / l^2 \eta_r (\sigma_T / P_r) \quad \text{при } \sigma_T \ll P_r.$$

Здесь  $\eta_r$  — диффузионная вязкость границы,  $P_r = (2\alpha - \alpha_r)/a$  — давление, прижимающее крупинки одну к другой.

Рассмотрим теперь кинетику усадки порошковой прессовки в случае, когда стопоры преодолеваются пластическим смятием, воспользовавшись для этого формулами (9.14).

Интересующая нас скорость усадки может быть записана следующим образом:  $\dot{\epsilon} = \dot{\Pi}/3 = -\langle \bar{v} \rangle (\Pi) / l (\Pi)$ , где  $\langle \bar{v} \rangle (\Pi)$  — средняя скорость движения крупинок в прессовке,  $l (\Pi)$  — среднее расстояние между крупинками. В прессовке величины  $l (\Pi)$  и  $\langle \bar{v} \rangle (\Pi)$  зависят от ее пористости. Величина  $l (\Pi) = l / (1 - \Pi)^{1/3}$ . Зависимость  $\langle \bar{v} \rangle (\Pi)$  можно найти, обратив внимание на то, что  $\langle \bar{v} \rangle \sim a \tilde{\sigma} (\Pi) / \tilde{\eta}_r$ , где  $\tilde{\sigma} (\Pi)$  — напряжения, смещающие пару крупинок вдоль границы в пористой прессовке. Применительно к ситуации, когда  $\sigma_T \gg Gb/l$ , величина  $\tilde{\sigma} (\Pi) \approx P_r / (1 - \Pi^{2/3}) \approx \alpha (1 - \Pi) / l (1 - \Pi^{2/3})$ . В формуле (9.14), описывающей скольжение пары изолированных крупинок вне прессовки,  $\tilde{\sigma} \approx \alpha / l$ . В случае, когда  $\sigma_T \ll Gb/l$ , величина  $\tilde{\sigma} (\Pi) \approx \alpha \sigma_T (1 - \Pi) / Gb (1 - \Pi^{2/3}) \sim \sigma_T$ .

Учтя сделанные замечания и оценки, в случае, когда  $\sigma_T \gg Gb/l$ , можно записать

$$\dot{\epsilon} \approx -\alpha a (1 - \Pi)^{4/3} / \tilde{\eta}_r l^2 (1 - \Pi^{2/3}). \quad (9.15a)$$

В случае, когда  $\sigma_T \ll Gb/l$ , можно записать

$$\dot{\epsilon} \approx -\alpha a (1 - \Pi)^{4/3} \Gamma / \tilde{\eta}_r Gb l (1 - \Pi)^{2/3}, \quad (9.15b)$$

где  $\Gamma = \psi_1 |\nabla T|$  — в стационарном режиме и  $\Gamma = \psi_2 |\dot{T}|$  — в режиме нагрева. Величины  $\psi_1$  и  $\psi_2$  записаны в формулах, определяющих  $\sigma_T$ .

Следует подчеркнуть, что в обсуждаемых условиях "активность" спекания, по существу, сводится к уплотнению, сопровождающемуся пластическим смятием неровностей рельефа контактной поверхности. Подчеркнем, что специфика этого процесса самопрессования состоит в том, что он обнаруживается при одновременном действии термической и капиллярной силы.

В связи со сделанным замечанием можно считать, что многие опубликованные в литературе кинетические кривые усадки  $\epsilon(t)$ , на которых наблюдается быстрое уменьшение скорости  $\dot{\epsilon}$ , являются отнюдь не изотермическими и падение  $\dot{\epsilon}(t)$  в какой-то мере определяется процессом выравнивания температуры в пределах прессовки.

Обратимся к обсуждению экспериментов по спеканию прессовок в неоднородном температурном поле.

Обсудим вначале качественные результаты дилатометрических опытов, выполненные в нашей лаборатории с образцами, полученными прессованием ультрадисперсного порошка меди ( $l \approx 10^{-6}$  см). Их пористость  $\Pi_0 = 0,6$ , и, таким образом, есть основания полагать, что структура близка к предполагаемой в расчете.

Один из основных результатов обсуждаемых опытов заключается в том, что прекращение нагрева прессовки сопровождается резким уменьше-



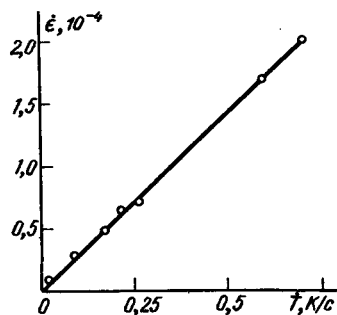
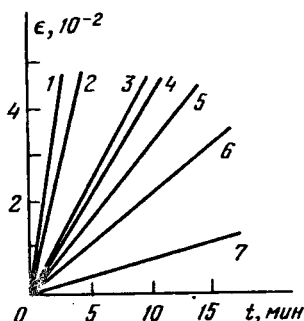


Рис. 9.14. Ускорение усадки  $\epsilon$  с ростом скорости нагрева  $\dot{T}$ : 1 —  $\dot{T} = 2,9$  К/с; 2 —  $\dot{T} = 0,7$  К/с; 3 —  $\dot{T} = 0,6$  К/с; 4 —  $\dot{T} = 0,3$  К/с; 5 —  $\dot{T} = 0,2$  К/с; 6 —  $\dot{T} = 0,04$  К/с; 7 —  $\dot{T} = 0,01$  К/с.

Рис. 9.15. Зависимость скорости усадки  $\dot{\epsilon}$  от скорости нагрева  $\dot{T}$ .

нием скорости усадки (рис. 9.23). Это естественно объясняется установленной расчетом закономерностью  $\dot{\epsilon} \sim |\dot{T}|$ . В этих же опытах была подтверждена следующая из расчета линейная связь между  $\dot{\epsilon}$  и  $\dot{T}$  при изменении  $\dot{T}$  от  $10^{-2}$  К/с до  $7,5 \cdot 10^{-1}$  К/с (рис. 9.14, 9.15).

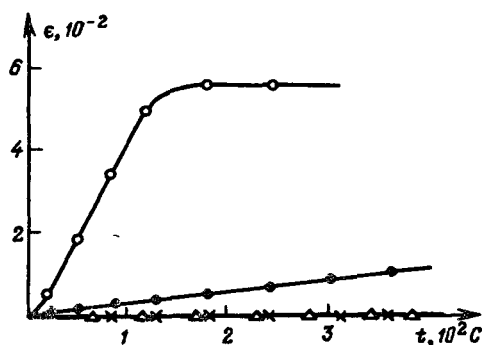
Существенный результат обсуждаемых опытов заключается в том, что повторный нагрев прессовки в идентичных условиях практически не сопровождается усадкой. "Активность" прессовки при данном режиме нагрева оказывается исчерпанной в первом цикле, так как все те межчастичные границы, которые при данном уровне  $\sigma_T$  могли оказаться "раскрепощенными", внесли свой вклад в усадку. Именно поэтому оставшийся ресурс усадки (возможное скольжение порошинок вдоль еще не "раскрепощенных" границ) может себя обнаружить лишь при повторном нагреве прессовки с большей скоростью, т.е. созданием более высокого уровня  $\sigma_T$  (рис. 9.16).

Известно, что существуют системы, в которых малая добавка легирующей примеси на несколько порядков ускоряет усадку на начальной стадии процесса, т.е. практически в режиме нагрева образца. Наиболее отчетливо данный эффект наблюдается при добавлении никеля в прессовки из порошков вольфрама, благодаря чему даже при догреве до температур 1200–1300 °С обнаруживается аномально быстрая усадка прессовки (см. § 10.3).

Как свидетельствуют многочисленные структурные исследования, добавка, активирующая усадку (в нашем случае никель), в основном располагается на поверхности порошинок, образуя слой раствора вещества порошинки в веществе покрытия. В рамках обсуждаемых представлений "активность" таких структур можно объяснить тем обстоятельством, что легирование границ совершенствует их структуру и что коэффициент граничной диффузии определяется структурой поверхностных легированных слоев, а не тугоплавкой сердцевиной порошинок. Таким образом, роль граничного скольжения в обсуждаемых системах вполне вероятна.

Обсудим опыты (см. [30, 31]), в которых нагрев прессовок в вакуумном dilatометре осуществлялся в циклическом режиме. Опыты ставились с прессовками из порошков титана, меди, никеля и молибдена с исходной пористостью  $\Pi_0 \approx 0,4$ . Образцы Ti, Cu и Mo нагревались и охлаждались

Рис. 9.16. Временная зависимость усадки  $\epsilon$  при многократном нагреве: 1 -  $\dot{T} = 4,3 \cdot 10^{-2}$  К/с - 1-й цикл нагрева ( $\circ$ ); 2 -  $\dot{T} = 4,3/10^{-2}$  К/с - 2-й цикл нагрева ( $\bullet$ ); 3 -  $\dot{T} = 3$  К/с - 3-й цикл нагрева ( $\Delta$ ); 4 -  $\dot{T} = 3$  К/с - 4-й цикл нагрева ( $\times$ ).



со скоростью  $\dot{T} = 7 \cdot 10^{-1}$  К/с, а образцы Ni - со скоростью  $\dot{T} = 7 \cdot 10^{-2}$  К/с. Типичная dilatометрическая кривая приведена на рис. 9.17.

В [30] описаны также сравнительные опыты, в которых одна из двух одинаковых прессовок из порошка титана спекалась в изотермическом, а вторая - в циклическом режимах. Циклический режим состоял из десятикратного нагрева до  $1100^\circ\text{C}$  и охлаждения до  $800^\circ\text{C}$ . Общее время такой обработки  $t = 16$  ч. Изотермическое спекание проводилось по режиму  $T = 1100^\circ\text{C}$ ,  $t = 16$  ч, т.е. при максимально высокой температуре. После циклического спекания пористость оказалась  $\Pi = 0,09$ , а после изотермического -  $\Pi = 0,27$ .

Существенный результат опытов по спеканию прессовок в режиме термодиклирования состоит в том, что их усадка наблюдается не только в режиме нагрева, но и в режиме охлаждения. В рамках соображений, изложенных выше, этот результат объясняется естественным образом: напряжения  $\sigma_T \sim |\dot{T}|$ , а величина  $|\dot{T}| \neq 0$  и при охлаждении. Этот результат тем более существен, что понижение температуры увеличивает вязкость границ, компенсируемую термическими напряжениями.

В прессовках менее пористых и спрессованных из крупных порошинок ( $l = 10^{-3} - 10^{-2}$  см) описанный механизм влияния термических напряжений на усадку может себя не обнаруживать. Наоборот, может возникнуть [23, 28] обратная зависимость между скоростью усадки и скоростью на-

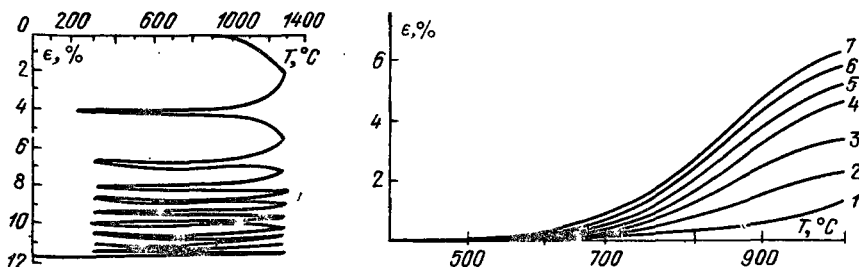


Рис. 9.17. Кривые усадки прессовки из медного порошка в циклическом режиме за вычетом тепловой дилатации [30].

Рис. 9.18. Кривые усадки прессовок из порошка меди гальванического происхождения [28]: Кривые 1 - 7 соответствуют  $\dot{T} = 5; 2; 0,8; 0,4; 0,2; 0,1; 0,05$  К/с.

грева (рис. 9.18). Это обстоятельство качественно можно объяснить тем, что перенос вещества, обуславливающий усадку, происходит поатомно, в процессе объемной диффузии, и, следовательно, поток пропорционален времени выдержки прессовки при данной температуре. Термические напряжения в этом случае релаксируют иными способами: формированием дислокаций, диспергированием структуры и др.

### § 9.5. Спекание ультрадисперсных порошков

Обратимся к обсуждению некоторых общих особенностей процесса спекания, которые себя особенно отчетливо обнаруживают при спекании прессовок из ультрадисперсных порошков. В этом смысле обсуждаемые далее эффекты можно полагать размерными.

Ранее (см. § 8.2 и § 8.5), обсуждая диффузионную коалесценцию ансамбля изолированных пор и коалесценцию в режиме их столкновения, обращалось внимание на то, что эти процессы могут быть описаны как внутреннее спекание, когда уменьшение свободной поверхностной энергии не сопровождается уплотнением пористой структуры, так как суммарный объем ансамбля пор, коалесцирующих в режиме диффузионного массопереноса, остается неизменным.

В данном параграфе будет обсужден принципиально иной механизм "внутреннего" спекания, когда в процессе рекристаллизационного укрупнения порошинок пустота, практически равномерно распределенная в объеме прессовки, оказывается локализованной в макроскопических кавернах, трещинах. Особенно отчетливо этот процесс обнаруживается при спекании ультрадисперсных порошков.

Существо обсуждаемого механизма заключается в следующем. Представим себе, что в некотором объеме вследствие рекристаллизационного укрупнения благоприятно расположенных порошинок образовался беспористый монокристаллик, характерный размер которого существенно превосходит характерный размер отдельной порошинки. Этот монокристаллик может оказаться в роли затравки, к которой пристраиваются соседние порошинки, как бы поглощаясь ею. Для того чтобы такая возможность могла осуществиться, необходимо, чтобы локальное значение плотности прессовки оказалось большим, чем близлежащих областей. Такая "пятнистая" плотность, как известно, в частности, может быть обусловлена "комкованием" ультрадисперсных порошков или же неоднородностью распределения напряжений, возникающих при прессовании.

Обсуждаемый далее процесс пристраивания к затравке соседних порошинок должен сопровождаться оттеснением пустоты к границе "укрупняющийся монокристалл — пористая матрица". Со временем этот процесс прекратится, так как вся пустота, ранее бывшая в объеме прессовки, ныне занятая монокристаллом, будет оттеснена к его поверхности и, следовательно, прервет связь между монокристаллом и матрицей. Изменяющееся со временем распределение плотности перед движущимся фронтом монокристалла, растущего в пористой матрице, схематически изображено на рис. 9.19.

Легко установить связь между предельным радиусом сферического монокристалльного включения  $R_k$ , шириной сформировавшегося зазора  $\lambda$  и исходной локальной пористостью  $P_0$ . Для этого нужно объем пустоты, ко-

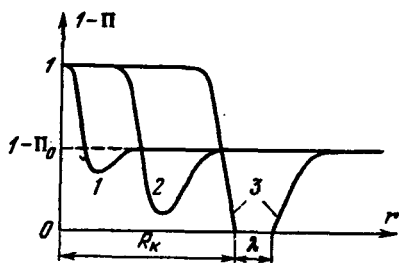


Рис. 9.19. Изменение локальной плотности прессовки вблизи растущего монокристалла: 1, 2, 3 – последовательные стадии.

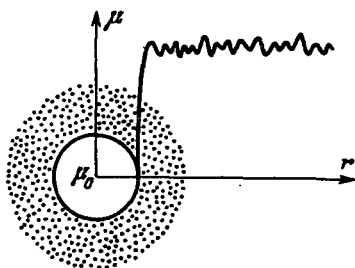


Рис. 9.20. Распределение химического потенциала вблизи растущего монокристалла.

торый был локализован в пористой сфере радиуса  $R_k + \lambda$ , приравнять объему пустоты, образующей сферический полый слой шириной  $\lambda$ . Учтя, что  $\lambda < R_k$ , легко убедиться, что

$$R_k \approx 3\lambda(1 - \Pi_0)/\Pi_0. \quad (9.16)$$

При  $\Pi_0 \approx 0,5$  оказывается, что  $R_k/\lambda \approx 3$ . Приведенная оценка соответствует случаю, когда вся возможная пустота вытесняется на границу растущего монокристалла. В действительности, однако, рост сферического монокристаллика может прекратиться существенно раньше вследствие особенностей локального расположения соседствующих порошинок. В обсуждаемом процессе укрупнение размера частиц сопровождается понижением свободной поверхностной энергии при практически неизменном объеме пустоты, то есть происходит внутреннее спекание, своеобразный распад двухфазной смеси на составляющие ее фазы – вещество и пустоту.

Обратимся к обсуждению кинетики процесса. На границе "дисперсная порошинка – макроскопическая затравка" имеет место скачок химпотенциала. Действительно, химпотенциал атомов сферической порошинки

$$\mu_{\Pi} = \mu_0 + 2\alpha\omega/l_{\Pi}, \quad (9.17)$$

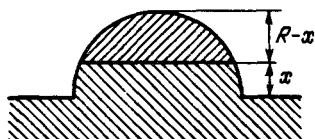
где  $\mu_0$  – химпотенциал атомов массивного объекта. Так как размер затравки намного больше размера порошинки, то можно считать, что химпотенциал атомов затравки  $\mu_3 = \mu_0$ . Поэтому

$$\Delta\mu = \mu_{\Pi} - \mu_3 \approx 2\alpha\omega/l_{\Pi}. \quad (9.18)$$

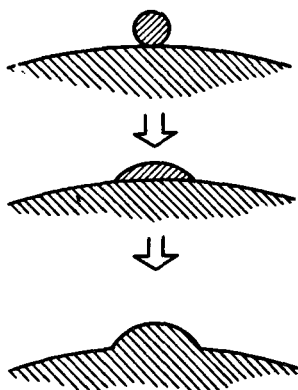
Указанное значение  $\Delta\mu$  при  $l_{\Pi} \approx 10^{-7}$  см в температурной шкале соответствует эффективному повышению температуры на  $\Delta T \approx 10^3$  К. На рис. 9.20 схематически изображено распределение химпотенциала атомов вблизи затравки.

Скачок химпотенциала  $\Delta\mu$  обуславливает "слияние" порошинки с затравкой. Говоря о слиянии, мы имеем в виду, что вследствие диффузионной или пластической деформации порошинки резко уменьшается кривизна ее свободной поверхности. Этот процесс отнюдь не предполагает принятия решеткой порошинки ориентации, задаваемой затравкой, т.е. собственно рекристаллизации. Этап слияния должен предшествовать собственно рекристаллизации, так как в противном случае смещение границы между

Рис. 9.21. а) Схема рекристаллизационного поглощения ультрадисперсной частицы крупной частицей. б) Последовательные стадии рекристаллизационного поглощения растущим монокристаллом ультрадисперсной частицы.



а)



б)

порошинкой, поверхность которой имеет большую положительную кривизну, и макроскопической затравкой будет термодинамически не оправданным, так как смещение границы в этом случае должно быть связано с ее удлинением (рис. 9.21, а).

Оценим скорость процесса слияния в предположении, что в связи с высокой дисперсностью порошинок быстрым механизмом диффузионного массопереноса является механизм поверхностной диффузии. Воспользовавшись формулами § 6.8, легко получить следующую оценку характерного времени преобразования формы порошинки на этапе слияния:

$$\tau_{сл} \approx kT(l_n/a)^4 / \alpha D_S$$

и соответственно скорости процесса:

$$v \sim l_n / \tau_{сл} \approx \alpha l_n D_S (a/l_n)^4 / kT. \quad (9.19)$$

При  $T \approx 0,3 T_{пл}$ ; когда обсуждаемый эффект уже наблюдается (см. далее), величина  $D_S \approx 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$  и при  $l_n \approx 10^{-6} \text{ см}$  скорость  $v \approx 10^{-8} \text{ см}/\text{с}$ . Эта величина существенно меньше экспериментально наблюдаемой скорости движения поверхности растущего монокристалла и, следовательно, заведомо меньше скорости процесса слияния в указанном выше смысле. Именно поэтому естественно полагать, что деформация порошинок происходит не диффузионным механизмом, а механизмом пластического течения (консервативное движение дислокаций, двойникование).

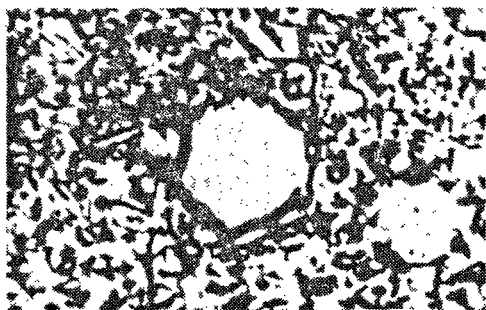
Обратимся к кинетике рекристаллизационного смещения границы затравка — порошинка, геометрию которой можно представить так, как это сделано на рис. 9.21. Смещение границы в сторону порошинки будет определяться тенденцией к сокращению поверхности границы. Очевидно, скорость рекристаллизационного движения границы

$$v_{гр} = -J_\beta \omega, \quad (9.20)$$

где  $J_\beta$  — плотность граничного потока атомов от порошинки к затравке, пристраивающихся к решетке затравки. Величина этого потока определяется уравнением

$$J_\beta = -\beta \Delta\mu / kT, \quad (9.21)$$

рис. 9.22. Монокристалл и обрамляющая его пустота, сформировавшиеся в прессовке из ультрадисперсной меди.



где  $\beta$  — коэффициент граничной кинетики, имеющий смысл плотности граничного потока при единичной разности химических потенциалов, выраженной в единицах  $kT$ . Из (9.20) и (9.21) следует

$$v_{гр} = \beta \omega \Delta \mu / kT. \quad (9.22)$$

Применительно к обсуждаемой геометрии (рис. 9.21), скачок

$$\Delta \mu = F_{гр} \omega / \pi (l_n^2 - x^2).$$

Величина силы, вынуждающей движение границы,  $F_{гр} \approx 2\pi \alpha_{гр} x$ . Таким образом,

$$v_{гр} = 2\beta \omega^2 \alpha_{гр} x / kT (l_n^2 - x^2). \quad (9.23)$$

Порядковую оценку величины  $v_{гр}$  можно получить, предположив  $x \approx l_n/2$ . В этом случае

$$v_{гр} = 2\beta \omega^2 \alpha_{гр} / 3kT l_n. \quad (9.24)$$

При  $\alpha_{гр} \approx 5 \cdot 10^2$  эрг/см<sup>2</sup>,  $\beta \approx 10^{18}$  см<sup>-2</sup> · с<sup>-1</sup> и  $l_n \approx 10^{-6}$  см скорость  $v_{гр} \approx 10^{-5} - 10^{-6}$  см/с, что близко к наблюдаемой величине.

Заметим, что, вообще говоря, процесс "поглощения" крупинки монокристаллом может следовать и иной схеме, согласно которой расплющиванию крупинки будет сопутствовать (или предшествовать) процесс диффузионного поворота крупинки относительно монокристалла, который завершится исчезновением границы крупинка — кристалл. Ранее (см. § 2.7) характерное время диффузионного поворота крупинки вычислялось. Если этот процесс незаторможен наличием соседей, то при контактной хорде  $x \approx 10^{-6}$  см время поворота  $\tau_{пов}$  оказывалось весьма малым, близким к  $10^{-4}$  с.

Рекристаллизационное (внутреннее) спекание экспериментально было обнаружено в опытах [34], в которых изучалось спекание ультрадисперсных порошков меди и никеля. В этих опытах отчетливо наблюдалось формирование обрамленных пустотой монокристаллов с размером  $R_k \approx 10^{-3}$  см при исходном размере крупинки около  $10^{-6}$  см, т.е. в одном монокристалле объединялись  $(10^{-3}/10^{-6})^3 = 10^9$  крупинки (рис. 9.22). Нижняя оценка средней скорости движения границы монокристалл — пористая матрица при  $T \approx 300$  °C оказалась равной  $10^{-5} - 10^{-6}$  см. Заметим, что не приводящий к усадке процесс рекристаллизационного спекания происходит одновременно

с иными процессами, которые могут обусловить уплотнение. Обсудим особенности самопроизвольного уплотнения пористых структур из ультрадисперсных порошков. Ранее уже обсуждавшаяся особенность кривых усадки  $\epsilon(t)$ , состоящая в смене быстрой стадии медленной, в случае прессовок из ультрадисперсных порошков наблюдается особенно отчетливо. Как это было показано нашими опытами по спеканию прессовок из ультрадисперсного ( $10^{-6}$  см) порошка меди, быстрая стадия прекращается практически одновременно с прекращением нагрева (рис. 9.23). Этот результат естественно объясняется соображениями о роли напряжений, поддерживаемых в процессе нагрева градиентом температуры. Дисперсность порошков сделала обсуждаемый эффект очевидным (рис. 9.24), видимо, в связи со следующим. Во-первых, капиллярное сжимающее напряжение, определяющее взаимное скольжение порошинок, в прессовках из ультрадисперсных порошков осуществляется активнее. Во-вторых, совершенство поверхности порошинок также способствует осуществлению сверхпластичности пористой структуры.

Следует обратить внимание на то, что пористые прессовки из ультрадисперсных порошков невозможно спечь до уровня малой пористости, тем более монолита. При ступенчатом нагреве прессовки зависимость ресурса усадки на ступени от температуры описывается кривой с максимумом, свидетельствующим о том, что высокотемпературный отжиг оказывается практически нерезультативным. Одна из причин обсуждаемого максимума может заключаться в том, что некоторые стопоры преодолены при низких температурах, а оставшиеся стопоры оказываются непреодолимыми.

Проявление сверхпластичности при самопроизвольном спекании порошка в насыпном состоянии наблюдалось в опытах [32], в которых процесс уплотнения изучался в растровом электронном микроскопе. Слой ультрадисперсного порошка меди или никеля ( $l_{II} \approx 10^{-6}$  см,  $\Pi_0 = 0,75$ )

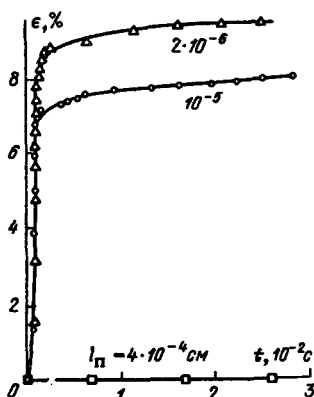
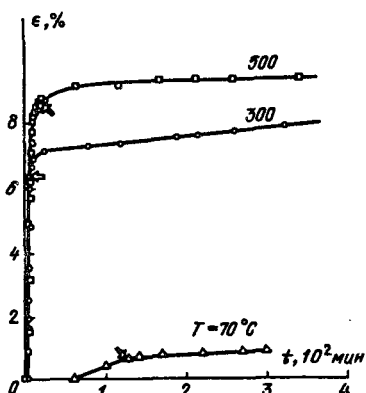


Рис. 9.23. Зависимость усадки медных прессовок от времени и температуры отжига. Моменты выхода на температуру изотермического отжига обозначены стрелками.

Рис. 9.24. Зависимость относительной усадки медных прессовок от исходного размера порошинок.

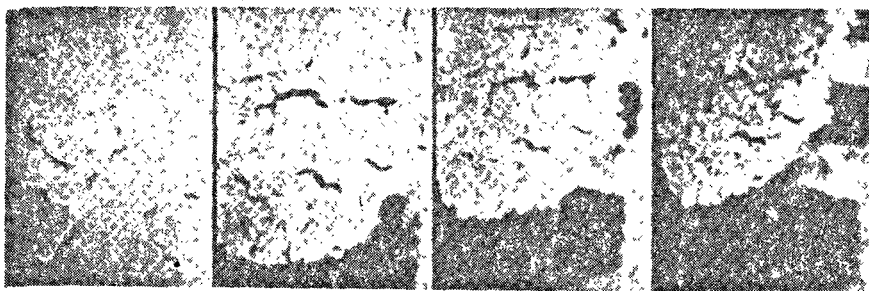


Рис. 9.25. Последовательность кинокадров, иллюстрирующих спекание ультрадисперсного порошка меди в насыпном состоянии (in situ).

располагался на предметной сетке микроскопа и нагревался до температуры  $T \approx 70^\circ\text{C}$  электронным пучком, который и формировал изображение.

В условиях проводившихся опытов действие механизма зернограничного проскальзывания порошинок существенно облегчено тем обстоятельством, что движение по образцу сканирующего пучка создает локальные термические напряжения, релаксация которых может приводить к срыву частиц с различного рода стопоров, препятствующих их свободному диффузионному скольжению. Происходит процесс, который в [33] назван "спекание постукиванием". На рис. 9.25 изображена последовательность кинокадров, иллюстрирующая процесс спекания in situ.

### § 9.6. Заключительная стадия спекания

Рассмотрим особенности механизма и кинетики спекания на стадии, когда вследствие залечивания искажений значительная часть пор расположена в матрице с малой плотностью дефектов, так что  $\gamma = R/l \ll 1$ . Прессовка может рассматриваться как пористый поликристалл с разветвленной сетью межзеренных границ; таким образом, избыточная свободная энергия системы в основном определяется энергией поверхностей пор и межзеренных границ. Дилатометрически измеряемая усадка на этой стадии характеризуется весьма малой и практически неизменной во времени скоростью.

Ранее было показано (см. гл. 8), что процесс спекания, сопровождающийся уменьшением объема пор, и процесс коалесценции, когда поверхность пор уменьшается при неизменном их суммарном объеме, при большой плотности пор оказываются энергетически целесообразными в равной степени. Это относится к совокупности пор, образующих ансамбль, удаленный от внутренних и внешних стоков вакансий. Такой ансамбль пор можно ограничить замкнутой поверхностью, через которую нет потока вакансий.

На обсуждаемом этапе спекания в порошковой прессовке образуются области, где происходит диффузионная коалесценция пор (процесс внутреннего спекания). Экспериментально это было показано, в частности, в работе [35], где изучалось распределение пор по размерам в плоскости произвольного сечения порошковых прессовок меди гальванического происхождения и образцов литой меди, предварительно прошедших много



циклов нагревов и резких охлаждений (циклическая термообработка) для создания ансамбля пор. Для того чтобы экспериментальные результаты не были искажены близостью внешних границ образцов, наблюдение велось за областью, удаленной от них. Кривые распределения пор по размерам строились после каждой стадии изотермического отжига по данным о размерах примерно 400 пор. С помощью метода объемной металлографии [36] измерялась также суммарная поверхность тех пор, которые учитывались при построении кривых распределения. Этими опытами были установлены следующие особенности процесса внутреннего спекания.

1. Средний размер пор со временем изотермического отжига возрастает, подчиняясь закону  $R^3 \sim t$ , который следует из диффузионной теории коалесценции.

2. Суммарная поверхность пор со временем отжига убывает.

3. Суммарный объем пор в ансамбле остается неизменным. Он несколько уменьшается лишь на весьма далекой стадии процесса, когда имеет место уплотнение вследствие уменьшения числа пор, за счет пор, которые расположены либо в непосредственной близости от границ, являющихся стоками вакансий, либо на собственно границах.

Для обсуждаемого процесса спекания характерно образование беспористых "корок", расположенных у внешней поверхности прессовки и вблизи различного рода внутренних поверхностей, которые для вакансий являются стоками бесконечной мощности<sup>1)</sup>. Процессы коалесценции ("внутреннее" спекание) и образование корок ("внешнее" спекание) могут происходить независимо, так как коалесценция не сопровождается изменением объема той области прессовки, где она осуществляется.

Сделанные замечания об особенностях поздней стадии процесса спекания формально означают, что на рассматриваемой стадии, в отличие от начальной, нельзя полагать, что скорость усадки пропорциональна числу пор. Число "активных" пор, которые вносят вклад в dilatометрически измеряемую усадку, на поздней стадии существенно меньше, чем на начальной, так как часть из них залечилась, а часть оказалась в областях, где происходит "внутреннее" спекание.

При решении многих практически важных задач необходимо получить спеченную беспористую прессовку. Пример такой задачи — создание технологии изготовления керамических материалов, оптически прозрачных в широком диапазоне длин волн [37, 40]. Очевидно [38, 39], для этого оптимальные условия спекания на заключительной стадии процесса должны быть такими, чтобы разветвленная сеть границ — стоков вакансий сохранялась до тех пор, пока все поры залечатся. Если рекристаллизация в значительной степени произойдет на этапе, когда прессовка еще богата порами, некоторые из них, оказавшись вдали от границ — стоков, будут залечиваться весьма медленно. Таким образом, для получения беспористой прессовки

<sup>1)</sup> Необходимость в стоках бесконечной мощности, т.е. поверхностях, где всегда  $c_D = c_{D0}$ , подчеркнута в связи с тем, что, как ранее указывалось, обычные межзеренные границы, которые не выходят на внешнюю поверхность образца, могут играть роль стоков лишь в меру самосогласованного изменения формы граничащих зерен. В этом случае развитие "корок" будет существенно более медленным, чем вблизи поверхностей, где  $c_D = c_{D0}$ .

надо технологически во времени разделить процессы собственно спекания (уплотнение) и рекристаллизацию. Те поры, которые все же оказались внутри выросших зерен, могут быть удалены, если промежуточной деформацией создать вокруг этих пор сеть стоков вакансий.

### § 9.7. Феноменологическое описание $k$ -кривых

Известны попытки феноменологически описать  $k$ -кривые. В таких описаниях предлагается эмпирически найденная связь между скоростью процесса и некоторыми феноменологическими константами, которые, как правило, не имеют ясного, однозначного физического толкования. Между тем такие описания представляют известный интерес не только с точки зрения прикладной, но и с точки зрения познавательной, так как могут оказаться в роли подсказки в поисках истинных физических закономерностей процесса.

Рассмотрим некоторые из этих описаний. Предлагающееся в [41, 42] описание кинетики усадки в изотермическом режиме основано на факте постоянства относительного сокращения объема пор после спекания в течение данного времени прессовок из порошка определенного сорта вне зависимости от исходной пористости прессовки. Этот факт был установлен экспериментально и, вообще говоря, не следует из каких-либо общих физических представлений.

Относительное сокращение объема пор характеризуется величиной

$$K = V_c/V_n = d_n(d_0 - d_c)/d_c(d_0 - d_n), \quad (9.25)$$

где  $V_c = m(d_c^{-1} - d_0^{-1})$ ,  $V_n = m(d_n^{-1} - d_0^{-1})$ . В (9.25)  $V_n$  и  $V_c$  — объемы пор до и после спекания;  $m$  — масса прессовки;  $d_0$  — плотность вещества;  $d_n$  и  $d_c$  — начальная плотность прессовки и плотность после спекания.

Постоянство относительного сокращения объема пор экспериментально проверялось в [41–45] в опытах с прессовками, имеющими существенно различную исходную пористость, спекавшимися в различном диапазоне температур и полученными прессованием порошков различных металлов с различной исходной активностью. В [41–45] установлено, что на начальных стадиях процесса, когда усадка осуществляется "свободно" (т.е. не тормозится давлением газа в замкнутых порах), постоянство  $V_n/V_c$  соблюдается с большой степенью точности.

Существенный результат описываемых опытов заключается также в том, что при спекании прессовок из порошка аморфного вещества постоянство  $K$  не соблюдается. Оно имеет место лишь при спекании металлических порошков, когда процесс усадки сопровождается потерей "активности" и поринок и структуры в целом, что не происходит при спекании аморфных порошков. Условию  $K = \text{const}$  удовлетворяют и данные о кинетике усадки, содержащиеся в работах [46] (медь) и [47] (молибден). Таким образом, величина  $K$  приобретает смысл количественной характеристики "активности" порошка, дающей возможность определить плотность спеченной прессовки при известной ее начальной плотности с помощью соотношения

$$d_c = d_n d_0 / [d_n + (d_0 - d_n) K],$$

следующего из (9.25).

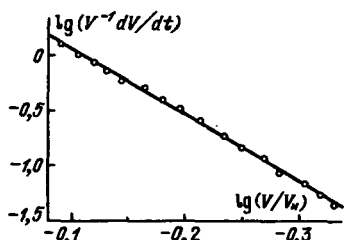


Рис. 9.26. Зависимость  $\lg(V^{-1} dV/dt)$  от  $\lg(V/V_N)$  по данным опытов с прессовками из порошков меди [44].

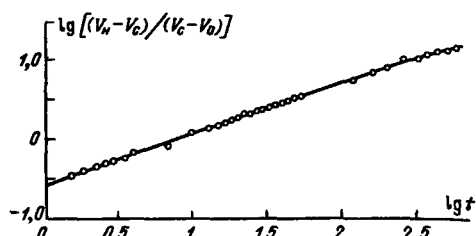


Рис. 9.27. Зависимость  $\lg[(V_N - V_c)/(V_c - V_0)]$  от  $\lg t$  по данным опытов с прессовками из порошков никеля [48].  $T = 1000^\circ \text{C}$ .

Так как во всех прессовках из данного порошка после определенной длительности спекания наблюдается одна и та же степень сокращения относительного объема пор, то и скорость относительного сокращения объема пор должна быть одинаковой во всех прессовках из данного порошка и должна определяться величиной  $K = V_N/V_c$ . В [44] на этом основании предлагается следующее эмпирическое уравнение:

$$V^{-1} dV/dt = -q(V/V_N)^n,$$

из которого после интегрирования следует

$$V(t) = V_N(1 + qnt)^{-1/n}. \quad (9.26)$$

Уравнение (9.26) содержит две феноменологические константы,  $q$  и  $n$ . Величина  $q$ , имеющая размерность  $\text{с}^{-1}$ , характеризует скорость усадки в момент начала изотермического спекания, т.е. исходную активность, а безразмерная константа  $n$  — интенсивность падения скорости в процессе спекания, т.е. величину, тесно связанную со скоростью падения активности.

Эмпирическое правило постоянства относительного сокращения объема пор является удачным выражением того обстоятельства, что скорость усадки прессовки тем больше, чем больше она удалена от равновесия по совокупности характеризующих ее параметров (пористость, дефекты решетки, порошинки и др.). Многочисленные опыты, выполненные с порошками меди и никеля [44], свидетельствуют о том, что уравнение (9.26) описывает кинетику усадки в изотермическом режиме (рис. 9.26).

Удовлетворительно кинетика усадки описана в работе [48], где также использованы две феноменологические константы. Убедившись на основании обработки результатов большого количества dilatометрических измерений в прямолинейной зависимости между  $\lg[(V_N - V_c)/(V_c - V_0)]$  и  $\lg t$  (рис. 9.27), авторы [48] предлагают кинетическое уравнение

$$V(t) = V_N \{ 1 - (1 - \alpha)/[1 + (qt)^{-n}] \},$$

где  $\alpha = V_0/V_N$ ,  $V_0$  — объем образца. Фигурирующие в этом уравнении константы  $q$  и  $n$ , разумеется, не совпадают с соответствующими константами уравнений (9.26), однако они имеют то же толкование.

Попытка описать кривую усадки с помощью уравнения, феноменологические константы которого можно истолковать в рамках представлений о

диффузионном механизме процесса, содержится в работе [49]. Основной экспериментальный факт, положенный в [49] в основу описания кинетической кривой усадки в изотермическом режиме, заключается в следующем. В условиях изотермического опыта скорость усадки со временем убывает, достигая некоторой постоянной величины, и, таким образом, экспериментальную кривую можно представить как сумму "кривой с насыщением" и прямой.

Такая кинетика, вообще говоря, может быть следствием непостоянства эффективного коэффициента самодиффузии  $D^*$ , определяющего перенос массы при усадке. В [49] предполагается

$$D^* = D_k + \Delta D \exp(-qt),$$

где  $D_k$  — квазиравновесное значение коэффициента диффузии, соответствующее линейной части кривой усадки;  $\Delta D$  — "избыточное" в момент установления температуры  $T$  слагаемое  $D^*$ ;  $q$  — константа, характеризующая скорость залечивания искажений, вследствие чего устанавливается квазиравновесный коэффициент диффузии. Так как скорость усадки [49]

$$V^{-1} dV/dt = -\xi D^*,$$

то из последних двух формул следует

$$V(t) = V_n \{ 1 - \xi' [D_k t + \Delta D (1 - e^{-qt})/q] \},$$

где  $\xi$  — размерная константа, которая зависит от пористости и констант вещества прессовки,  $\xi' = \xi/V_n$ . В [49] по данным опытов с прессовками из порошков меди и никеля изучались температурные зависимости констант  $D_k$ ,  $\Delta D$ ,  $q$ ; характер этих зависимостей оказался не противоречащим физическому смыслу констант.

Приведенное феноменологическое описание кинетической кривой усадки однокомпонентной прессовки отличается тем, что в нем заложена идея о сопутствующем уплотнению процессе залечивания искажений, который в существенных чертах определяет вид кинетической кривой.

### § 9.8. Влияние давления на уплотнение пористого тела при высокой температуре (горячее прессование)

Приводимые ниже расчеты и оценки выполнены в предположении, что в единице объема равномерно расположено  $n$  сферических изолированных пор одинакового радиуса  $R$ .

Учитывая лапласовское давление, обусловленное кривизной поверхности поры, и считая, что поры заполнены газом, нерастворимым в веществе матрицы, эффективное давление всестороннего сжатия можно записать в виде

$$P^* = P_0 + \tilde{P}, \quad (9.27)$$

где  $P_0$  — извне приложенное давление, а  $\tilde{P}$  — сумма газового и лапласовско-

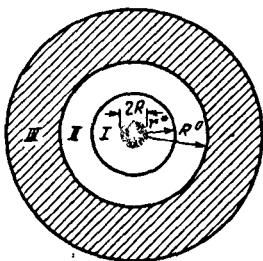


Рис. 9.28. Трехзонная модель пористого тела.

го давлений:

$$\tilde{P} = -P_n(R_n/R)^3 + 2\alpha/R, \quad (9.27a)$$

здесь  $P_n$  и  $R_n$  — соответственно начальное давление газа в поре и ее размер. Подчеркнем, что определение  $\tilde{P}$ , согласно (9.27a), справедливо лишь в случае, когда поры расположены равномерно в объеме тела. Только в этом случае

можно действие давления, связанного с каждой из пор, уподобить действию гидростатического давления, приложенного к внешней границе пористого тела.

Следуя идее Маккензи и Шатлворса [50], мы будем в определенных диапазонах давления описывать поведение пористого тела, пользуясь следующей моделью. Реальное пористое тело заменено некоторой сферой, в центре которой расположена одиночная пора, а вокруг нее — два концентрических сферических слоя (две зоны): слой беспористого вещества и слой некоторой гомогенной среды, свойства которой зависят от свойства собственно вещества и пористости рассматриваемого пористого тела (рис. 9.28). В области малых значений  $P^*$ , когда пластическая деформация еще не наступила, беспористый слой, окружающий пору, будет деформироваться с помощью механизма квазивязкого течения. Один определенный механизм деформирования этого слоя будет иметь место и в области больших давлений, превосходящих предел упругости, когда весь беспористый слой будет перемещаться в полость поры вследствие пластического деформирования. В этих двух предельных случаях кинетику уплотнения естественно описывать в двухзонной модели.

В промежуточной области давлений деформирование различных участков беспористого слоя вокруг поры может осуществляться с помощью различных механизмов: зона, непосредственно примыкающая к поре, деформируется пластически, а зона, следующая за ней, деформируется путем квазивязкого течения. Граница между этими зонами будет перемещаться вследствие изменения величины  $P^*$  при уменьшении размера поры. В этой области давлений описание кинетики уплотнения пористого тела может быть выполнено в приближении трехзонной модели (рис. 9.28), предполагающей, что вокруг поры концентрически расположены зона пластичности I, зона квазивязкого течения II и зона гомогенной среды III.

В данном параграфе излагаются расчеты кинетики усадки под давлением для трех диапазонов давлений.

*а. Малые давления. Механизм квазивязкого течения (двухзонная модель).* Рассмотрим задачу о кинетике спекания пористого тела под давлением в приближении двухзонной модели (рис. 7.1), считая, что деформирование может осуществляться лишь вследствие квазивязкого течения, когда между скоростью деформации и напряжением имеет место степенная зависимость. Воспользовавшись ранее найденным законом распределения напряжений в квазивязкой несжимаемой среде, содержащей пору (§ 7.1), можно записать следующие соотношения, характеризующие напряженное

состояние в зонах I и II:

$$\sigma_r^I = \frac{2m}{\sqrt{3} \kappa_0^{1/m}} \left( \frac{2\sqrt{3} C}{r^3} \right)^{1/m} + C_1, \quad (9.28)$$

$$\sigma_r^{II} = \frac{2m}{\sqrt{3} \kappa_1^{1/m}} \left( \frac{2\sqrt{3} C}{r^3} \right)^{1/m} - P_0.$$

В (9.28)  $\kappa_0$  и  $\kappa_1$  — коэффициенты пропорциональности между скоростью деформации и напряжением для первой и второй зон соответственно, остальные обозначения см. в § 7.1. Далее, будем считать

$$\kappa_1 = \kappa_0(1 - \Pi)^{-1}. \quad (9.29)$$

На границе зон и поверхности поры должны выполняться условия

$$\sigma_{r=r^*}^I = \sigma_{r=r^*}^{II}, \quad \sigma_{r=R}^I = \tilde{P}, \quad (9.30)$$

воспользовавшись которыми, можно определить константы  $C$  и  $C_1$  в (9.28).

Из соотношений (9.28) — (9.30) следует

$$\frac{\dot{R}}{R} = \frac{C}{R_3} = -\psi = -\frac{(P_0 + \tilde{P})^m \kappa_0 (\sqrt{3}/2m)^m}{2\sqrt{3}(m - \Pi^{(1+m)/m})^m}. \quad (9.31)$$

При  $m = 1$  (это соответствует области давлений, когда определяющим является механизм диффузионно-вязкого течения),  $P_n = 0$  и  $\Pi = 0$  формула (9.31) описывает кинетику залечивания одиночной поры и совпадает с формулой (6.7), найденной ранее.

Воспользовавшись определением пористости  $\Pi = (R/R^0)^3$  и соотношением (9.31), легко получить кинетическое уравнение

$$\dot{\Pi} = -3\psi\Pi, \quad (9.32)$$

которое при  $m = 1$ ,  $P_0 = 0$  и  $P = 2\alpha/R$  близко к уравнению (6.7), полученному для случая "самопроизвольного" спекания пористой ньютоновской среды.

Имея в виду возможность сопоставления расчета с результатами измерений, запишем уравнение (9.32), положив  $m = 1$ , что справедливо в области давлений, которые не превосходят "предела линейной ползучести", когда деформирование кристаллической матрицы осуществляется с помощью диффузионного механизма:

$$\dot{\Pi} = -3\Pi(P_0 + \tilde{P})/4\eta = -f. \quad (9.33)$$

Из (9.33) следует закон

$$\Pi = \Pi_0 \exp(-ft). \quad (9.34)$$

Так как экспериментально измеряется изменение плотности  $\Delta V/V_0 = \Pi_0 - \Pi$ , то влияние давления на усадку удобно характеризовать величиной  $[(\Delta V/V_0)_p - (\Delta V/V_0)_0]$ , которая, учитывая (9.34), при  $ft \ll 1$  определяется соотношением

$$(\Delta V/V_0)_p - (\Delta V/V_0)_0 = \Pi_0(f_p - f_0)t \sim P_0. \quad (9.35)$$

В обсуждаемой области давлений дополнительная усадка, обусловленная давлением, согласно (9.35), должна быть пропорциональной величине давления.

Физическая причина ускоряющего влияния давления на кинетику усадки в этой области давлений, когда пороговые механизмы деформирования не действуют, заключается в следующем. Потоки вакансий от поверхности пор к ближайшим стокам при наличии и отсутствии давления относятся как градиенты концентраций:

$$J_{vp}/J_{v0} = \nabla c_p / \nabla c_0.$$

Так как (§ 8.1)  $\nabla c_0 \approx c_{v0} \omega P_0 / RkT$ ,  $\nabla c_p \approx c_{v0} \omega (\tilde{P} + P_0) / RkT$ , то

$$J_{vp}/J_{v0} \approx 1 + \tilde{P}/P_0 \quad (9.36)$$

и, таким образом, в приближении, не учитывающем зависимость вязкости от пористости, усадка под давлением должна быть усилена в  $(1 + \tilde{P}/P_0)$  раз по сравнению с усадкой при  $P_0 = 0$ .

*б. Промежуточные давления (трехзонная модель).* В рассматриваемой области давлений, где механизм деформирования матрицы может быть различным в зависимости от расстояния от центра поры, кинетику уплотнения удобно описать в приближении трехзонной модели. Воспользовавшись обозначениями и решениями соответствующих уравнений, приведенными в § 7.1, можно распределение напряжений в каждой из зон описать следующими формулами:

зона пластического течения —

$$\sigma_r^I = -2\sigma_S \ln(r/R) + \tilde{P}, \quad (9.37)$$

где  $\tilde{P}$  определяется соотношением (9.27а);

зона квазивязкого течения —

$$\sigma_r^{II} = (2m/\sqrt{3} \kappa_0^{1/m}) (2\sqrt{3} C/r^3)^{1/m} + C_1; \quad (9.38)$$

эффективная (гомогенная) среда —

$$\sigma_r^{III} = (2m/\sqrt{3} \kappa_0^{1/m}) (2\sqrt{3} C/r^3)^{1/m} - P_0. \quad (9.39)$$

Величины  $\kappa_0$  и  $\kappa_1$  связаны соотношением (9.29). Константы  $C$ ,  $C_1$  и радиус  $r^*$  определяются условиями на границах зон (см. рис. 9.28):

(см. рис. 9.28):

$$\sigma_{r=r^*}^I = \sigma_{r=r^*}^{II}, \quad \sigma_{r^*} - \sigma_\varphi = \sigma_S, \quad \sigma_{r=R^0}^{II} = \sigma_{r=R^0}^{III}. \quad (9.40)$$

Из уравнений (9.36)–(9.39) и условий (9.40) после преобразований, аналогичных описанным в § 7.1, в предположении, что  $P_0 > P_r + 2m\sigma_S/3$ , следует кинетическое уравнение

$$\dot{R}/R = F_0(R) (1 - \beta \Pi^{(m+1)/m}), \quad (9.41)$$

где  $F_0(R)$  — функция, описывающая кинетику залечивания изолированной поры в среде под давлением (§ 7.1),

$$\beta = \text{const } P_0 \exp(P_0/2\sigma_S). \quad (9.42)$$

Воспользовавшись определением пористости  $\Pi = (R/R^0)^3$ , можно (9.41)

переписать в виде

$$\dot{\Pi} = -3\Pi F_0(R) (1 - \beta\Pi^{(m+1)/m}). \quad (9.43)$$

В соответствии с физическим смыслом происходящих процессов уравнение (9.43) описывает кинетику уплотнения, скорость которого со временем (с уменьшением пористости) убывает.

Температурная зависимость  $\dot{\Pi}$  при прочих одинаковых условиях определяется температурной зависимостью величины напряжения  $\sigma_S$ . Эта величина убывает с ростом температуры. Как это следует из (9.43), зависимость  $\dot{\Pi}$  от числа пор  $n$  определяется зависимостью давления  $\tilde{P}$  от  $n$  согласно (8.7). Очевидно, при  $\tilde{P} = 0$  скорость уплотнения  $\dot{\Pi}$  от  $n$  не зависит.

Условие одновременного существования зоны пластического деформирования и зоны квазивязкого течения можно определить с помощью соображений, аналогичных тем, которые были использованы в § 7.1. Это условие записывается в виде  $P_{01} < P_0 \leq P_{02}$ . Давления  $P_{01}$  и  $P_{02}$  сложно зависят от  $\sigma_S$ ,  $P_H$  и  $\Pi$ . Можно показать, что интервал давлений  $\Delta P = P_{02} - P_{01}$ , в котором при данной пористости  $\Pi$  неизбежно существуют зоны, деформирующиеся с помощью различных механизмов, т.е. когда приемлемым является описание кинетики уплотнения в приближении трехзонной модели, определяется соотношением

$$\Delta P \approx (3/2) \sigma_S \ln \Pi \approx \sigma_S.$$

*в. Механизм пластического деформирования (двухзонная модель).* Рассмотрим кинетику уплотнения пористого тела под влиянием давления  $P_0$ , достаточного для того, чтобы вся матрица деформировалась пластически. Соответствующие кинетические уравнения можно получить, воспользовавшись решением Маккензи и Шатлворса [50] для случая ансамбля пор, расположенных в бингамовской среде (см. формулу (7.14)), и обобщив его на случай, когда к пористому телу приложено давление всестороннего сжатия. Пороговым напряжением в данном случае является напряжение  $\sigma_S$ .

Очевидно, кинетическое уравнение (7.14) будет описывать уплотнение под давлением, если в нем осуществить замену

$$\alpha/R \rightarrow (1 + P^*R/2\alpha) \alpha/R, \quad (9.44)$$

где  $P^*$  определяется соотношением (9.27). Легко убедиться, что в области значительных давлений  $P_0 \gg \tilde{P}$ . Действительно, уравнение (9.27а) можно переписать в виде

$$\tilde{P} = -\gamma_1/\Pi + \gamma_2/\Pi^{1/3}. \quad (9.45)$$

Из (9.45) следует, что вблизи значений пористости  $\Pi^* = (\gamma_1/\gamma_2)^{3/2}$  величина давления  $\tilde{P} = 0$ . При  $\Pi < \Pi^*$  давление  $\tilde{P}$  в основном определяется первым слагаемым в (9.45), а при выполнении условия

$$|P_0| \gg P_H \Pi^*/\Pi \quad (9.46)$$

можно полагать, что кинетика уплотнения определяется лишь давлением, приложенным извне. При  $P_H = (1-3) \cdot 10^6$  дин/см<sup>2</sup>,  $\Pi \approx 5 \cdot 10^{-2}$  имеем  $P_0 = 10^7$  дин/см<sup>2</sup>. В технике горячего прессования широко применяются дав-



ления, равные  $10^8$  дин/см<sup>2</sup>, и пренебрежение величиной  $\tilde{P}$  в этих условиях оправдано. Таким образом, при выполнении условия (9.46) можно вместо (9.44) считать

$$\alpha/R \rightarrow P_0/2. \quad (9.47)$$

Для дальнейшего удобно уравнение (8.11) переписать в виде

$$\dot{\Pi} = - (3\alpha\Pi/2\eta R) [1 - (\sigma_S R/\sqrt{2}\alpha) \ln \Pi^{-1}]. \quad (9.48)$$

Осуществив замену согласно (9.47), получим

$$\dot{\Pi} = - \delta_1 P_0 \Pi [1 - (\delta_2/P_0) \ln \Pi^{-1}], \quad \delta_1 = 3/4\eta, \quad \delta_2 = \sqrt{2}\sigma_S \quad (9.49)$$

и после интегрирования

$$t = (\eta/\sigma_S) \ln [(1 + \varphi\Pi_0)/(1 + \varphi\Pi)], \quad \varphi = \sqrt{2}\sigma_S/P_0. \quad (9.50)$$

Так как  $\varphi\Pi < \varphi\Pi_0 \ll 1$ , то из (9.50) после разложения в ряд по малому параметру следует

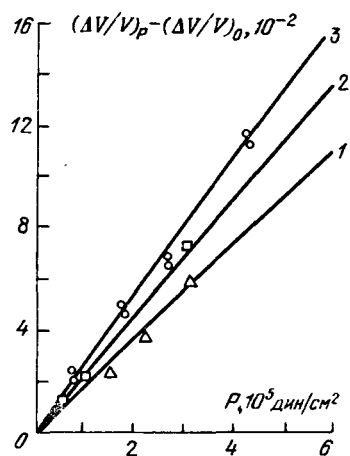
$$\Pi = \Pi_0 - P_0 t / \sqrt{2}\eta. \quad (9.51)$$

При больших внешних давлениях уравнение (9.51) оказывается справедливым практически до полного уплотнения ( $\Pi = 0$ ). Соответственно время полного уплотнения  $\tau$  определяется равенством

$$\tau = \sqrt{2}\eta\Pi_0/P_0. \quad (9.52)$$

В реальной порошковой прессовке из "активных" порошков, спекающихся под давлением, одновременно протекает много различных процессов, на которые давление оказывает влияние. Это обстоятельство затрудняет строгую классификацию имеющихся экспериментальных работ. Здесь мы придерживались их классификации по области применявшихся давлений.

Влияние малых давлений на спекание прессовок из порошка железа, меди и корунда изучалось в работах [51–54]. Идея измерений состояла в следующем. Одновременно спекались две идентичные порошковые прессовки с начальной пористостью  $\Pi_0 = 0,25-0,3$ ; при этом один из образцов спекался "свободно", а другой — под влиянием



приложенного эффективного всестороннего давления. В описываемых опытах применявшиеся давления были заведомо более низкими, чем "предел линейной ползучести" при температуре спекания. Графики (рис. 9.29) свидетельствуют о выполнимости ожидаемой,

Рис. 9.29. Зависимость  $(\Delta V/V)_p - (\Delta V/V)_0$  от приложенного эффективного всестороннего давления для прессовок из порошка: 1 — железо,  $T = 1100^\circ \text{C}$  [51]; 2 — медь,  $T = 950^\circ \text{C}$  [51]; 3 — корунд,  $T = 1500^\circ \text{C}$  [54].

согласно (9.36), линейной связи между дополнительной усадкой под давлением и величиной давления. Если на этих графиках определить значение эффективного давления, соответствующее усадке образца в отсутствие внешнего давления; то оно должно равняться величине  $\tilde{P}$ . Получающиеся значения  $\tilde{P}$  оказываются равны  $6 \cdot 10^6$  дин/см<sup>2</sup> для медных и  $3 \cdot 10^6$  дин/см<sup>2</sup> для железных прессовок. Считая  $P_T = (1-2) \cdot 10^6$  дин/см<sup>2</sup>, получим разумную оценку:  $P_K = (5-8) \cdot 10^6$  дин/см<sup>2</sup>. Такая величина лапласовского давления при значениях  $\alpha = 10^3$  дин/см соответствует размеру поры  $R = (2-5) \cdot 10^{-4}$  см, что согласуется с наблюдающимся средним размером пор.

Экспериментально влияние давления на кинетику спекания в области давлений, где деформирование матрицы происходит вследствие квазивязкого течения, при  $m > 1$  изучено в [55]. С помощью dilatометра велось наблюдение за уплотнением прессовок из порошков железа, меди, алюминия, циркония, тория, серебра, магния и бериллия. Опыты велись в вакууме. К прессовкам прилагались давления  $(19,4; 40,8; 57,1 \text{ и } 74,5) \cdot 10^6$  дин/см<sup>2</sup>, т.е. более высокие, чем предел линейной ползучести.

Так как согласно (9.32) можно записать

$$\ln \dot{\Pi} = A(\Pi) + m \ln P_0 \quad (9.53)$$

( $A(\Pi)$  — функция пористости), естественно dilatометрические кривые представить в координатах  $\ln \dot{\Pi} - \ln P_0$ , сравнивая при различных значениях  $P_0$  скорости усадки прессовок при одинаковой пористости. Типичные графики зависимости  $\dot{\Pi}(P_0)$  построены в работе [55]. Их прямолинейность свидетельствует о выполнимости соотношения (9.36). Показатель  $m$ , найденный по наклону прямых, равен примерно 2,5–3.

Исследованию связи между величиной усадки под влиянием давления и структурными изменениями, которые происходят в прессовке, посвящены работы [56]. Изучалась усадка и структура спекавшихся под давлением прессовок из порошка "активной" меди. Отжиги проводились под давлением инертного газа  $10^6$ ,  $3 \cdot 10^7$  и  $5 \cdot 10^7$  дин/см<sup>2</sup>. Этими опытами было установлено, что извне приложенное давление на различных этапах спекания оказывает различное влияние на процессы, происходящие в прессовке. На начальной стадии давление способствует увеличению скорости усадки, сопровождающейся залечиванием наиболее мелких пор. На этом этапе суммарный объем пор уменьшается в основном за счет исчезновения мелких пор; средний размер пор при этом меняется незначительно. На следую-

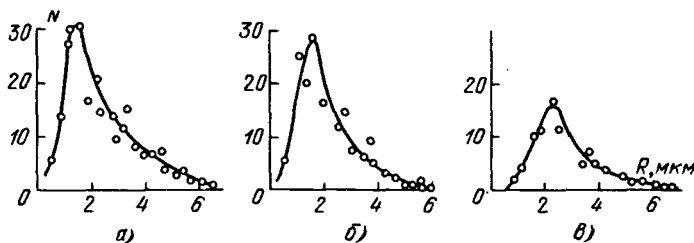


Рис. 9.30. Кривые распределения пор по размерам в образцах меди [56]: а) исходное состояние; б)  $T = 1000^\circ \text{C}$ ,  $t = 2 \text{ ч}$ ,  $P = 1 \text{ атм}$ ; в)  $T = 1000^\circ \text{C}$ ,  $t = 2 \text{ ч}$ ,  $P = 50 \text{ атм}$ .



Рис. 9.31. Структура пористой меди после отжига: а)  $P = 10^6$  дин/см<sup>2</sup>; б)  $P = 3 \cdot 10^7$  дин/см<sup>2</sup>; в)  $P = 10^8$  дин/см<sup>2</sup>.  $T = 1050^\circ \text{C}$ ,  $t = 2$  ч.

шем этапе давление практически не приводит к уплотнению и лишь способствует ускорению процесса коалесценции, при котором средний размер пор растет по закону  $\bar{R} \sim t^{1/3}$  при незначительном изменении их суммарного объема.

В области обсуждаемых давлений распределение пор по размерам зависит от давления: относительное количество пор малого размера уменьшается с увеличением давления. Влияние давления на изменение распределения пор по размерам в порошковых медных прессовках видно из кривых [56], приведенных на рис. 9.30. Линейные размеры пор, определяемые по положению максимума на соответствующей кривой распределения, оказались следующими:  $\bar{R} = 1,5$  мкм (а), 1,7 мкм (б) и 2,2 мкм (в) и соответственно плотности числа пор

$$а) n = 1,24 \cdot 10^3 \text{ мм}^{-2}, \text{ б) } n = 1,16 \cdot 10^3 \text{ мм}^{-2}, \text{ в) } n = 0,63 \cdot 10^3 \text{ мм}^{-2}.$$

Под влиянием извне приложенного давления ускоряется процесс собирательной рекристаллизации. Это, в частности, происходит вследствие уменьшения общего числа пор, которые могут оказывать тормозящее влияние на рекристаллизационное смещение границ (рис. 9.31).

Влияние давления на залечивание дефектов качественно иллюстрируется результатами опытов [58], в которых изучалось изменение прозрачности монокристаллов NaCl вследствие залечивания полостей, являвшихся центрами рассеивания света. Эти опыты заключались в наблюдении за просветлением кристаллов под влиянием давления в условиях изотермического отжига (в зависимости от длительности отжига) в интервале давлений от  $10^6$  до  $7 \cdot 10^7$  дин/см<sup>2</sup>. В [58] установлено, что при прочих равных условиях образец тем более просветляется, чем при большем давлении производился отжиг, что в значительной степени является следствием уменьшения числа полостей, т.е. рассеивающих центров.

Заметим, что в описанных опытах с прессовками из порошков меди и деформированными кристаллами NaCl уменьшение числа пор может быть следствием двух процессов: диффузионной коалесценции, когда с ростом давления граничный размер между растворяющимися и растущими порами в ансамбле смещается так, что большее число пор будет, растворяясь, залечиваться, и "задавливания" мелких пор давлением, приложенным извне.

Относительная роль этих процессов с ростом давления смещается в сторону второго из них.

Заметим, что спекание под давлением должно приводить не только к увеличению собственно прозрачности, но и к увеличению ее стабильности, т.е. к уменьшению эффекта оптического старения. Механизм такого влияния давления заключается в следующем. Избыточные вакансии, которые возникают при залечивании искажений в порошинках в обычных условиях спекания, коагулируя, образуют множество микропор — рассеивающих центров. Если внешним давлением запретить порообразование, избыточные вакансии уйдут в дислокации, которые, поглощая вакансии, будут диффузионно перемещаться, необратимо унося пустоту за пределы прессовки. Возникшая в этом процессе оптическая прозрачность будет устойчивой.

Большое количество экспериментальных работ было выполнено в условиях, когда к прессовкам прилагались большие давления,  $P \approx (1 - 2) \cdot 10^8$  дин/см<sup>2</sup>. Соотношения (9.51) и (9.52) подтверждаются многими опытами по высокотемпературному прессованию порошков, в частности порошков окиси бериллия [59]. При 1800 °С порошок окиси бериллия ( $T = 2500$  °С) спекался свободно и под давлением  $P = 1,4 \cdot 10^8$  дин/см<sup>2</sup>. Соответствующие кинетические кривые свидетельствуют, что в случае спекания под давлением практически до момента достижения плотности беспористой окиси бериллия ( $2,97$  г/см<sup>3</sup>) зависимость  $\Pi = \Pi(t)$  оказывается линейной. Найденное по ходу этой зависимости значение  $\eta$  составляет  $3 \cdot 10^{11}$  П, что представляется разумным.

Температурная зависимость скорости уплотнения определяется температурной зависимостью  $\eta$ . Это обстоятельство количественно подтверждено многочисленными опытами по горячему прессованию порошков чистых металлов и тугоплавких соединений — карбида титана и вольфрама, боридов титана, молибдена и циркония.

## СПЕКАНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ПРЕССОВОК

По сравнению со спеканием однокомпонентных прессовок, кинетика твердофазного спекания двухкомпонентных смесей "активных" порошков существенно усложнена процессами, сопутствующими диффузионной гомогенизации. Избыточная свободная энергия порошковой смеси, обусловленная наличием градиента концентрации, во многих системах оказывается столь значительной, что приближение системы к равновесию по этому параметру энергетически оказывается оправданным и тогда, когда оно сопровождается временным удалением от равновесия по другому параметру, например, развитием свободной поверхности, возникновением напряжений в диффузионной зоне и др. Эти побочные эффекты являются этапами на пути к истинному равновесию и приводят к усложнению кинетики спекания порошковых смесей в твердой фазе.

В смесях разноименных ультрадисперсных порошков может обнаружиться и существенно повлиять на кинетику спекания специфический механизм "холодной" гомогенизации при температурах, когда практически нулевой коэффициент объемной диффузии не может обеспечить гомогенизацию. В этом случае она оказывается следствием диффузионной проницаемости движущихся границ между порошинками.

Принципиально новые особенности кинетики, не наблюдающиеся при спекании однокомпонентных прессовок, возникают, когда спекание порошковых смесей сопровождается появлением жидкой фазы. При этом возникает новый механизм уплотнения, при котором порошинки твердой фазы, разделенные жидкой прослойкой, могут перемещаться как целое.

В общей постановке задача о кинетике спекания порошковых смесей может быть сколь угодно усложнена, если рассматривать смеси с большим количеством компонентов из порошков, отличающихся ситовым составом, дисперсностью, "активностью" и др. Однако, имея в виду проследить лишь основные физические особенности кинетики спекания смесей, мы в данной главе будем рассматривать только двухкомпонентные смеси.

### § 10.1. Концентрационная зависимость линейной усадки двухкомпонентных смесей в твердой фазе

Рассмотрим задачу о концентрационной зависимости линейной усадки двухкомпонентных смесей, имея в виду вначале смеси приблизительно изомерных порошков с близкими линейными размерами из взаимно растворимых веществ. Далее, мы будем считать, что экспериментально наблюдающийся дилатометрический эффект складывается из сближений центров пороши-

нок, находящихся в непосредственном контакте, т.е. будем пользоваться понятием "усадка на контакт", которая определяется процессами самодиффузии и взаимной диффузии в области соприкосновения порошинок. Далее, предполагается также, что диффузионная гомогенизация осуществляется как и в массивных образцах без возможных осложнений, обусловленных дисперсностью порошка.

Введение понятия "усадка на контакт" оправдывается следующими соображениями и оценками. Одновременно с ростом контактного перешейка происходит диффузионная гомогенизация порошковой смеси. На далекой стадии процесса увеличение контактных перешейков приводит к образованию изолированных межчастичных пор, а диффузионная гомогенизация — к образованию сплава, к потере химической индивидуальности порошинок смеси. Легко показать, что химическая индивидуальность порошинок практически теряется раньше (а с ней и основание для рассмотрения поведения смеси), чем образуются поры, и понятие "контакт" потеряет смысл.

Характерное время диффузионной гомогенизации  $\tau_1 \approx l_n^2 / \tilde{D}$ , где  $l_n$  — линейный размер порошинки,  $\tilde{D}$  — химический коэффициент взаимной диффузии. Для оценки характерного времени  $\tau_2$ , необходимого для образования пор, предположим, что диаметр контактного круга  $2x$  должен стать  $l_n/2$ . Тогда, воспользовавшись формулой (2.12), получим следующую оценку  $\tau_2$ :  $\tau_2 \approx 10^{-3} k T l_n^3 / \alpha \omega \tilde{D}_a$ . Здесь  $\tilde{D}_a$  — эффективный коэффициент самодиффузии, определяющий рост контактного перешейка. Сравнивая  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , получим

$$\tau_1 / \tau_2 \approx 10^3 \alpha \omega \tilde{D}_a / k T \tilde{D} l_n. \quad (10.1)$$

При  $l_n = 2 \cdot 10^{-3}$  см,  $\tilde{D}_a / \tilde{D} \approx 10^{-1}$  оказывается, что  $\tau_1 \approx 10^{-1} \tau_2$ . Сделанная оценка — весьма приближенная. Неравенство между  $\tau_1$  и  $\tau_2$  в действительности может оказаться более сильным в связи с тем, что в процессе припекания порошинок из взаимно растворимых металлов рост контактного перешейка тормозится специфическими явлениями, обусловленными дисперсностью и обсужденными в § 4.6.

Дилатометрически измеряемая величина линейной усадки  $\Delta L$ <sup>1)</sup> является результатом суммирования усадок на отдельных контактах между порошинками, пересекаемыми прямой, направление которой совпадает с направлением дилатометрического измерения [1]:

$$\Delta L = \sum_{i=1}^{n-1} l_{i,i+1}, \quad (10.2)$$

где  $l_{i,i+1}$  — усадка на контакте между  $i$ -й и  $(i+1)$ -й порошинками,  $n$  — число пересекаемых порошинок. Далее, имея в виду смесь порошинок сорта  $A$  и сорта  $B$ , будем различать величины  $l_{AA}$ ,  $l_{BB}$  и  $l_{AB}$ . Для дальнейшего удобно от весовых концентраций компонентов смеси  $A$  и  $B$  ( $c_A$  и  $c_B = 1 - c_A$ ) перейти к "зерновым" концентрациям ( $c_A^*$  и  $c_B^* = 1 - c_A^*$ ) и определить их как относительное количество зерен (порошинок) данного сорта в 1 г сме-

<sup>1)</sup> При небольших относительных изменениях линейных размеров с точностью до слагаемого  $(\Delta L/L_0)^2$  можно считать, что  $\Delta V/V_0 \approx 3\Delta L/L_0$ . Таким образом, излагаемые ниже концентрационные зависимости относительной линейной усадки описывают и соответствующие зависимости  $\Delta V/V$ .

си. Величины  $c^*$  и  $c$  связаны следующими соотношениями

$$c_A^* = c_A / [c_A + \gamma(1 - c_A)], \quad c_B^* = c_B / [\gamma c_B + (1 - c_B)], \quad (10.3)$$

где  $\gamma = V_A d_A / V_B d_B$  отношение весов порошков  $A$  и  $B$ .

Далее рассматривается случай, когда разноименные порошки близки по размерам. В этом случае  $\gamma$  может быть отлично от единицы лишь из-за отличия от единицы отношения удельных весов компонентов смеси. Применительно к двухкомпонентной смеси соотношение (10.2) можно записать в виде<sup>1)</sup>

$$\Delta L / L_0 = [l_{AA} c^{*2} + l_{BB} (1 - c^*)^2 + l_{AB} 2(1 - c^*) c^*] n / L_0, \quad (10.4)$$

где  $L_0$  — длина прессовки,  $c^{*2}$ ,  $(1 - c^*)^2$  и  $2c^*(1 - c^*)$  — соответственно вероятности соседств типа  $A - A$ ,  $B - B$  и  $A - B$ . При написании уравнения (10.4) предполагалось совершенное перемешивание смеси, когда вероятность соседства данного типа определяется законом случая. Введя величину

$$l_{см} = l_{AB} - (l_{AA} + l_{BB}) / 2, \quad (10.5)$$

которую назовем усадкой смешения, можно линейную усадку в функции от концентрации представить в виде суммы линейного и квадратичного слагаемых:

$$\Delta L / L_0 = [l_{AA} c^* + l_{BB} (1 - c^*) + 2l_{см} c^* (1 - c^*)] n / L_0.$$

Имея в виду удобство сравнения с результатами измерений, это соотношение можно переписать в виде

$$\Delta L / L_0 = [L_{AA} c^* + L_{BB} (1 - c^*) + 2L_{см} c^* (1 - c^*)] / L_0. \quad (10.6)$$

В (10.4)–(10.6)  $L_{AA} = n l_{AA}$  и  $L_{BB} = n l_{BB}$  — линейные усадки однокомпонентных прессовок, имеющих ту же геометрию и пористость, что и прессовка смеси;  $L_{AB} = n l_{AB}$  — линейная усадка прессовки 50%-ной смеси, у которой все парные контакты являются контактами типа  $A - B$  ("упорядоченная смесь");

$$L_{см} = n l_{см} = L_{AB} - (L_{AA} + L_{BB}) / 2.$$

Располагая экспериментально найденной кривой в координатах  $\Delta L$  и  $c$ , величину  $L_{см}$  можно найти по формуле

$$|L_{см}| = [(L_{AA} - L_{BB})^2 - \varphi\psi]^{1/2} / 2, \quad (10.7)$$

где

$$\varphi = \partial \Delta L(c) / \partial c |_{c=0} = (L_{AA} - L_{BB} + 2L_{см}) / \gamma,$$

$$\psi = \partial \Delta L(c) / \partial c |_{c=1} = (L_{AA} - L_{BB} - 2L_{см}) \gamma.$$

Найденная, таким образом, величина  $L_{см}$  может быть использована для нахождения по формуле (10.5) величины  $l_{AB}$ , знание которой необходимо при обсуждении процессов, происходящих на разноименных контактах.

Согласно изложенному феноменологическому описанию концентрационной зависимости линейной усадки двухкомпонентной смеси порошков

<sup>1)</sup> В (10.4) и далее для простоты при  $c^*$  опущен индекс  $A$ .

отклонение от аддитивности, определяемое величиной усадки смещения, может иметь место в связи с отличием этой величины от нуля и в соответствии со знаком  $l_{см}$  может в общем случае быть как положительным, так и отрицательным.

Легко видеть, что знак величины усадки смещения  $l_{см}$  зависит от процессов, происходящих на разноименных контактах. Вклад этих процессов в величину линейной усадки в изложенном описании определяется величиной усадки на контакт  $l_{AB}$ , которая в общем случае может иметь различные знаки. В случае смеси порошков из взаимно нерастворимых веществ ( $l_{AB} = 0^1$ ), и, таким образом, в обсуждаемой модели смеси отклонение величины усадки от аддитивности будет отрицательным.

Отклонение линейной усадки от закона аддитивности может иметь место как вследствие процессов взаимной диффузии ( $l_{AB} \neq 0$ ), так и вследствие только чисто геометрических причин, когда из числа "активных" контактов уходят контакты типа  $A - B$  ( $l_{AB} \approx 0$ , случай взаимно нерастворимых веществ). В связи с этим имеет смысл различать два слагаемых величины линейной усадки: "конфигурационное" ( $l_{AB} = 0$ , первые два слагаемых в формуле (10.4)) и "диффузионное" (третье слагаемое в (10.4)). Формулы, приведенные в данном параграфе, дают возможность выделить из кривой  $\Delta L/L_0(c^*)$  оба названных слагаемых.

Пользуясь изложенным описанием концентрационной зависимости линейной усадки двойных смесей для разделения "диффузионного" и "конфигурационного" слагаемых, необходимо иметь в виду, что с течением времени в связи с идущей взаимной диффузией меняется характер контактов, и поэтому интерес представляют не абсолютные значения  $l_{AA}$ ,  $l_{BB}$  и  $l_{AB}$ , а температурные и временные зависимости, характеризующие изменения этих величин в ходе процесса спекания.

В [2] развито феноменологическое описание концентрационной зависимости усадки смеси, учитывающее различие в размерах порошинок (радиусов сферических частиц). Получена следующая формула:

$$\Delta L/L_0 = \eta_1 \epsilon^2 + \eta_2 (1 - \epsilon)^2 + \eta_{12} \epsilon(1 - \epsilon), \quad (10.8)$$

где  $\epsilon$  и  $1 - \epsilon$  — объемные доли вещества обоих сортов. Величины  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  и  $\eta_{12}$  через константы системы выражаются с помощью соотношений

$$\eta_1 = (3/2) l_{AA}/R_A, \quad \eta_2 = (3/2) l_{BB}/R_B,$$

$$\eta_{12} = (3/2) q(1 + q) (l_A^B/R_A + l_B^A/R_B q^2). \quad (10.9)$$

Здесь  $q = R_A/R_B$ ,  $R_A$  и  $R_B$  — соответственно радиусы порошинок сорта  $A$  и сорта  $B$ ,  $l_A^B$  — сокращение расстояния между поверхностью касания разноименных порошинок и центром порошинки сорта  $A$ ,  $l_B^A$  — соответствующая величина для порошинки сорта  $B$ . Легко видеть, что при  $q = 1$  соотношение (10.9) с точностью до множителя  $3/2$  совпадает с (10.4). Введенная ранее величина  $l_{AB}$  имеет значение  $l_{AB} = l_A^B + l_B^A$ .

<sup>1</sup>) Строго говоря, как это обсуждалось в § 4.1, в случае контакта взаимно нерастворимых веществ величина  $l_{AB} > 0$ . Она, однако, весьма мала по сравнению с соответствующей величиной для случая, когда есть взаимная растворимость.



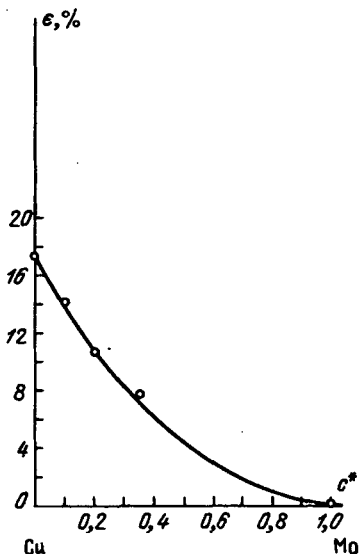


Рис. 10.1. Концентрационная зависимость усадки смесей Cu—Mo [2].

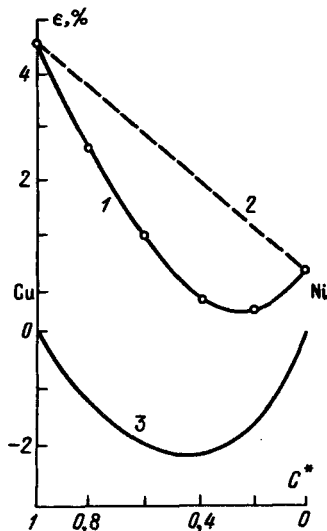


Рис. 10.2. Концентрационная зависимость усадки смесей Cu—Ni [1]: 1 — эксперимент,  $T = 1000^\circ \text{C}$ ,  $t = 15$  мин; 2 — зависимость  $\Delta L/L_0 = \{L_{AA}c^* + L_{BB}(1-c^*)\}/L_0$ ; 3 — зависимость  $\Delta L/L_0 = 2L_{\text{см}}c^*(1-c^*)/L_0$ , полученная вычитанием прямой 2 из кривой 1 (см. (10.6)).

Заметим, что из обширной производственной практики смешивания порошков известно, что трудности получения совершенного перемешивания весьма быстро возрастают с увеличением разности размеров порошинок различных сортов. Эти трудности тем более велики при смешении "активных" порошков различных размеров, так как поверхность порошинок в этом случае весьма развита и мелкие порошинки сорта *A* прилипают к крупным порошинкам сорта *B*, прячась во впадинах этих порошинок. В связи с этим сопоставление экспериментальных данных, полученных при изучении спекания смесей порошков с порошинками различных размеров, с формулой (10.9) всегда оставляет сомнение в законности этого сопоставления. На это обстоятельство указывают и авторы работы [2]. Надежность формулы (10.9) возрастает по мере приближения  $q$  к единице.

Рассмотрим результаты некоторых экспериментальных исследований спекания смесей порошков и сопоставим их с изложенным выше феоменологическим описанием зависимости  $\Delta L/L_0 = f(c^*)$ .

В [2] исследовалась концентрационная зависимость усадки смесей порошков Cu—W и Cu—Mo. Средний размер порошинок был одинаковым ( $l_n \approx 5 \cdot 10^{-3}$  см). Так как Cu и W, а также Cu и Mo взаимно нерастворимы и спекание производилось при температуре  $1000^\circ \text{C}$ , низкой для того, чтобы усадка на контактах типа W—W и Mo—Mo могла быть заметной, естественно ожидать, что в (10.4)  $l_{AA} = 0$  и  $l_{AB} = 0$  и концентрационная зависимость усадки будет описываться соотношением

$$\epsilon = \Delta L/L_0 = nl_{BB}(1-c^*)^2/\bar{l}_0 = L_{BB}(1-c^*)^2/\bar{L}_0.$$

Как это следует из рис. 10.1, экспериментальные результаты, полученные в опытах со смесями Cu—Mo, вполне удовлетворительно описываются этим соотношением. Усадка на единичном контакте Cu—Cu оказывается  $l_{BB} = 8,5 \cdot 10^{-4}$  см.

В качестве примера концентрационной зависимости усадки смесей порошков взаимно неограниченно растворимых металлов на рис. 10.2 приводятся результаты опытов со смесями Cu—Ni. Экспериментально найденная зависимость  $\epsilon = f(c^*)$  удовлетворительно описывается соотношением (10.6) при следующих значениях констант:  $l_{AA} = 2,5 \cdot 10^{-4}$  см,  $l_{BB} = 2,5 \times 10^{-5}$  см,  $l_{cm} = -5 \cdot 10^{-4}$  см,  $l_{AB} = -2,3 \cdot 10^{-4}$  см. Примеры, свидетельствующие о состоятельности изложенного описания зависимости  $\epsilon = f(c^*)$  можно умножить, заимствуя их, в частности, из работ [1–5].

## § 10.2. Явление "роста" при спекании смесей порошков взаимно растворимых металлов

Одна из существенных особенностей кинетики спекания смесей не очень дисперсных порошков взаимно растворимых металлов заключается в явлении "роста", т.е. в частичном увеличении пористости прессовки на ранней стадии спекания вследствие эффекта порообразования, сопутствующего взаимной диффузии. В гл. 4 обсуждены механизмы и кинетика появления и роста пустот в области контакта между разноименными крупинками. Здесь мы будем полагать, что такой процесс происходит и в дилатометрическом эксперименте, обнаруживая себя в виде дилатации, мера которой  $l_{AB}$ .

Представляют интерес данные о степени выраженности "роста" в зависимости от времени и температуры отжига и начальной пористости прессовки. Подробному экспериментальному изучению явления "роста" посвящено много работ [1, 4, 5, 6].

С целью исследования явлений, происходящих на ранней стадии спекания смесей порошков и на далекой стадии, когда диффузионная гомогенизация в значительной степени произошла, в [1] были предприняты две серии дилатометрических измерений. В первой серии измерения проводились в режиме ступенчатого нагрева при длительностях выдержки на температурной ступеньке  $\Delta t = 3$  мин и  $\Delta t = 15$  мин (температурный интервал между ступеньками  $\Delta T = 100$  °C). Опыты производились с прессовками из меди, никеля и смесей, содержащих 20, 40, 60 и 80% меди. Прессовки готовились из порошков приблизительно одинаковых размеров ( $l_p \approx 5 \cdot 10^{-3}$  см), что дает право при обработке результатов пользоваться формулами, приведенными в предыдущем параграфе. Типичные дилатометрические кривые, полученные в описываемых опытах, изображены на рис. 10.3.

Эти кривые, отчетливо иллюстрирующие явление "роста" и температурную зависимость эффекта, могут быть использованы для нахождения величины  $l_{AB}$ . Отрицательный вклад, вносимый процессом взаимной диффузии в величину линейной усадки на ранней стадии процесса, можно характеризовать величиной  $l_{AB}$ , отнесенной к одной изотермической ступени ( $\Delta l_{AB}$ ). Соответствующие кривые зависимости  $\Delta l_{AB}(T)$  изображены на рис. 10.4. Отличительной особенностью этих кривых является наличие явно выраженного максимума вблизи  $T_m = 900$  °C. Кривые  $\Delta l_{AA}(T)$  свидетельствуют о

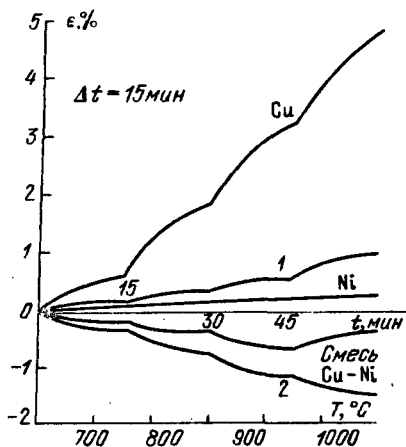


Рис. 10.3. Кривые усадки прессовок из Cu, Ni и смеси Cu-Ni (40% - 60%) в режиме ступенчатого нагрева [1]: 1 - расчетная кривая без учета взаимной диффузии; 2 - кривая диффузионного вклада в усадку смеси.

том, что максимум на кривых  $\Delta l_{AB}(T)$  не является выражением общего замедления усадки в связи с убывлю "активности" порошков, а отражает процессы, которые происходят на контактах типа A-B. Наличие ниспадающих ветвей на кривых  $\Delta l_{AB}(T)$  может явиться следствием того, что процесс гомогенизации в порошинках за время опыта успевае в значительной мере пройти. В связи с этим существенно убывают градиенты, объем вещества, переносимого при взаимной диффузии, уменьшается и соответственно уменьшается величина  $\Delta l_{AB}$ . Аналогичные соображения о "ресурсе" эффекта порообразования в связи с ограниченной диффузионной емкостью порошинок могут быть использованы и для объяснения отличий в высотах максимумов на кривых рис. 10.4 при  $\Delta t = 3$  мин и  $\Delta t = 15$  мин.

Опыты второй серии заключались в одновременном длительном изотермическом спекании комплектов, состоящих из трех образцов, спрессованных из медного, никелевого порошка и 50%-ой смеси меди и никеля, имеющих одинаковую геометрию и начальную пористость. Располагая кривыми временной зависимости усадки этих образцов и пользуясь формулой (10.4), можно построить кривые, соответствующие "конфигурационному" и "диффузионному" слагаемому усадки. Эти кривые на рис. 10.5 обозначены цифрами 4 и 5. Кривая 5, описывающая процессы на контактах типа A - B, имеет отчетливо выраженный минимум при  $t \approx 1$  ч, а затем при  $t \approx 5$  ч переходит в область положительных значений величины усадки, т.е. "диффузионное" слагаемое со временем меняет знак. Такой характер

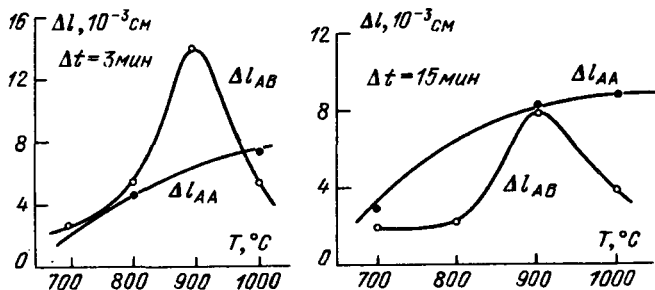


Рис. 10.4. Температурные зависимости  $\Delta l_{AA}$  и  $\Delta l_{BB}$  в смеси Cu-Ni в режиме ступенчатого нагрева [1].

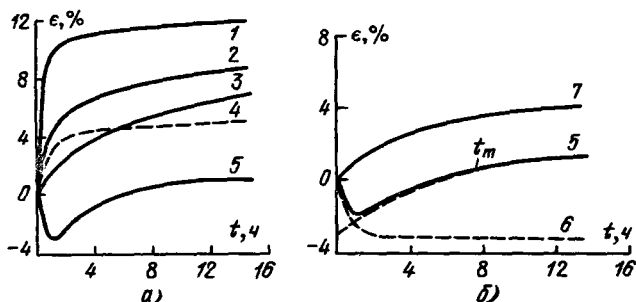


Рис. 10.5. Кинетические кривые, характеризующие спекание двух компонентов смесей порошков меди и никеля [3]: а) 1 — Cu; 2 — Ni; 3 — смесь Cu—Ni, 4 — расчетная кривая без учета взаимной диффузии, 5 — кривая диффузионного вклада; б) разложение кривой 5 на слагаемые (кривые 6 и 7).

временной зависимости "диффузионного" вклада в усадку может быть объяснен совместным действием двух процессов, которые вносят в dilatометрически наблюдаемый эффект вклады различных знаков.

Соответствующее графическое разложение кривой 5 на две кривые (6 и 7) приведено на рис. 10.5, б; кривая 7 построена по закону  $\epsilon \sim t^{1/2}$ , который хорошо передает ход кривой 5 при больших временах. Кривая 6 может выражать ускорение самодиффузионных процессов в области контакта А — В, обусловленное локальным разрыхлением структуры порошинок при взаимной диффузии (образование облегченных диффузионных путей вследствие конденсации избыточных вакансий в диффузионной зоне). Это явление наблюдалось в модельных опытах с проволочками никеля, покрытыми слоем меди, и описано в следующем параграфе. Кривая 7 выражает временную зависимость отрицательного dilatометрического эффекта ("роста"), обусловленного образованием диффузионной пористости. Описываемое кривой 6 замедление процесса порообразования и практически его полное прекращение через  $t \approx 1$  ч должно быть следствием замедления процесса диффузионной гомогенизации.

В [1] было выполнено рентгеновское исследование процесса выравнивания концентраций в 50%-ой смеси порошков меди и никеля. Граничные сосуществующие концентрации определялись по положению границ рентгеновских линий, размытых из-за существования в прессовке (на данном этапе отжига) набора концентраций твердых растворов. Результаты этих опытов (рис. 10.6) свидетельствуют о том, что основной диффузионный перенос вещества осуществляется в первый час отжига ( $T = 1000^\circ\text{C}$ , размер порошинок равен  $5 \cdot 10^{-3}$  см). В сопоставлении кривой 7 на рис. 10.5, б и кривой рис. 10.6 можно усмотреть взаимосвязь между образованием диффузионной пористости, определяющей "рост" прессовки, и процессом гомогенизации в смеси порошков различных металлов. Аналогичные рентгеновские данные, подтверждающие dilatометрические измерения, были получены в [7] при изучении кинетики спекания смесей порошков Cr—Mo, Cr—W.

Заметим, что время полного выравнивания концентрации в смеси порошков  $t_D$  должно существенно превосходить время, в течение которого

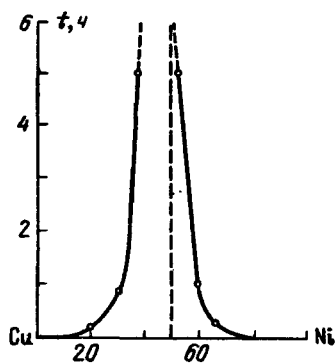


Рис. 10.6. Временная зависимость предельных концентраций сосуществующих растворов, образующихся при диффузионной гомогенизации смесей Cu - Ni [1].

достигается максимальный эффект "роста",  $\tau_p$ . Приближенная оценка отношения этих времен выполнена в [4]. Если  $V_n$  - объем порошинки, а  $S_k$  - площадь поверхности контакта разнородных порошинок, то относительный объем пор, возникающих вследствие неравенства

плотности диффузионных потоков  $J_A$  и  $J_B$ , определится уравнением

$$M = (S_k \omega / V_n) \int_0^t (J_A - J_B) dt. \quad (10.10)$$

Учитывая, что  $J \sim D/x\omega \approx (D/t)^{1/2}/\omega(x - \text{диффузионный путь})$ , и интегрируя (10.10), получим

$$\tau_p = [M_p V_n / 2S_k (D_A^{1/2} - D_B^{1/2})]^2, \quad (10.11)$$

где  $M_p$  - максимальное значение относительного объема пор, определяющих "рост" прессовки.

Время  $\tau_D$  определится уравнением

$$V_n = S_k \omega \int_0^{\tau_D} (J_A + J_B) dt, \quad (10.12)$$

из которого следует

$$\tau_D = [V_n / 2S_k (D_A^{1/2} + D_B^{1/2})]^2. \quad (10.13)$$

Из (10.11) и (10.13) следует искомое отношение времен  $\tau_D$  и  $\tau_p$ :

$$\tau_D / \tau_p = M_p^{-2} [(D_A^{1/2} - D_B^{1/2}) / (D_A^{1/2} + D_B^{1/2})]^2.$$

В предположении, что  $D_A \gg D_B$ , которое справедливо практически для всех систем, в которых наблюдается "рост",

$$\tau_D / \tau_p = M_p^{-2}. \quad (10.14)$$

Так как согласно экспериментальным данным [1, 4]  $M_p \approx 0,25$ , то  $\tau_D / \tau_p \approx 20$ .

Исходная пористость прессовки должна влиять на степень выраженности "роста", наблюдаемого дилатометрически. Из металлографических исследований [8], в которых изучалась взаимная диффузия металлов на объектах, моделирующих неоднородные пористые тела, известно, что в местах, где контакт типа  $A - B$  граничит со свободным пространством, возникают утолщения (наросты). Этот "рост" во внутрь свободного объема прессовки не регистрируется дилатометром, чувствующим изменения внешней линейных размеров образца, и, таким образом, следует ожидать, что с увеличением пористости величина дилатометрически определяемого "роста"

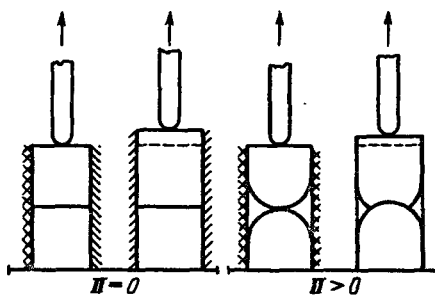


Рис. 10.7. Схематическое изображение "роста" при  $\Pi = 0$  и  $\Pi > 0$ .

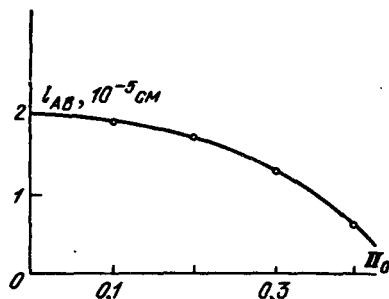


Рис. 10.8. Зависимость  $l_{AB}$  от начальной пористости прессовки.

будет убывать (рис. 10.7). Экспериментально зависимость "роста" от пористости прессовки изучалась в [4, 5] на прессовках Cu–Ni, Cr–Mo, Ni–W. По данным опытов с комплектами из трех прессовок (две – из чистых компонентов и одна – из 50%-ой смеси) в [5] построены кривые диффузионного вклада в усадку в зависимости от исходной пористости прессовок смесей Cu–Ni и по ним вычислены зависимости  $l_{AB}(\Pi_0)$ . Кривая рис.10.8 отражает ожидавшуюся зависимость эффекта "роста" от пористости.

Экстраполируя кривую  $l_{AB}(\Pi_0)$  на нулевую пористость и найдя  $l_{AB}(\Pi_0 = 0)$ , можно сравнить ее с величиной "роста" на один контакт, следующей из опытов [9], где изучалось изменение толщины многослойного образца в процессе диффузионного отжига. В опытах работы [9] многослойный образец был получен прокаткой пакета чередующихся пластин меди и никеля и, таким образом, являлся моделью упорядоченной прессовки (все контакты типа A–B!) с нулевой пористостью. После пересчета данных, сообщаемых в [9], находим  $l_{AB}(\Pi = 0) = 5 \cdot 10^{-5}$  см, что близко к величине, вычисленной по данным измерений с пористыми объектами.

Существенная особенность спекания смесей порошков взаимно растворимых металлов заключается в том, что некоторые из контактов между одноименными и разноименными порошинками могут в процессе спекания нарушаться (разрываться). К разрыву контактов могут привести несколько процессов. Он может быть обусловлен напряжениями в зоне контакта диффузионного происхождения, "исчезновением" порошинки, вещество которой вследствие испарения или поверхностной диффузии переместится на поверхность другой порошинки, и др. Экспериментально разрыв связей наблюдался, в частности, в работе [6].

### § 10.3. Легирование порошков в процессе спекания.

#### Самоактивирование спекания

Существенное ускорение процесса спекания может быть достигнуто, если одновременно с собственно спеканием будет происходить диффузионное легирование каждой из порошинок прессовки. Процесс диффузионной гомогенизации сопровождается повышением концентрации атомарных ва-

кансий, возникновением напряжений, которые обусловлены градиентом концентрации диффундирующего компонента, образованием разобщенных дислокаций и полигональных дислокационных стенок и др. Все эти процессы способствуют повышению "активности" порошинок и, как следствие этого, ускорению процесса спекания. Именно в этом смысле можно говорить о процессе самоактивирования усадки при гетеродиффузии.

Реально описанную возможность ускорения процесса усадки можно осуществить с помощью нескольких различных приемов, которые объединены общностью цели: создать на поверхности каждой из порошинок слой вещества, диффундирующего в процессе спекания в тело порошинки. Этот слой может быть нанесен химически или гальванически (до прессования) или же может образовываться в процессе спекания. В последнем случае вещество покрытия вводится в прессовку в форме малой примеси весьма мелкодисперсных порошинок, вещество которых либо, испаряясь, конденсируется на поверхность порошинок основного компонента, либо покрывает эту поверхность вследствие поверхностной диффузии.

Необходимо подчеркнуть отличия процессов в прессовках из порошков, легируемых в процессе спекания, от обсуждавшихся ранее процессов в прессовках из смесей порошков. Одно из них заключается в том, что при наличии локальных градиентов концентрации компонентов контакты между разноименными порошинками отсутствуют, и в этом смысле прессовка из легируемых порошков является "однородной". Второе заключается в том, что масса легирующей примеси значительно меньше массы порошинок основы. В связи с этим принципиально не исключенное влияние эффекта Френкеля на усадку практически не имеет места и процесс диффузионной гомогенизации лишь способствует усадке (см. рис. 10.5, кривая 5 при  $t > t_m$ ).

В зависимости от диффузионных констант системы "вещество порошинок — вещество покрытия" и от линейных размеров порошинок обсуждаемый механизм активирования может определить "активность" либо в объеме всей порошинки, либо в ее приповерхностных слоях. Во втором случае активирование процесса спекания скажется на ускоренном росте контактных площадей между отдельными припекшимися порошинками в большей степени, чем на ускорении усадки, регистрируемой dilatометрически.

Одна из основных причин самоактивирования порошинок вещества *A*, покрытых слоем вещества *B*, частично или неограниченно растворимого в веществе порошинки (и наоборот), заключается в том, что взаимная диффузия между этими веществами может приводить к существенному увеличению плотности дислокаций в объеме порошинки.

Как известно, дислокационные структуры в диффузионной зоне могут формироваться как вследствие релаксации напряжений диффузионного происхождения, так и вследствие перемещения с поверхности образца в его объем так называемых дислокаций несоответствия. В данном параграфе мы обсудим роль дислокаций несоответствия главным образом в связи с тем, что действие дислокационных источников в механизме релаксации диффузионных напряжений существенно затруднено малостью размера порошинки.

Плотность дислокаций несоответствия [10], формирующихся на поверхности крупинки вещества  $A$ , покрытой слоем вещества  $B$ , в расчете на единичную длину контактной поверхности  $\rho_n = \Delta a / \bar{a}^2$ , где  $\Delta a = a_1 - a_2$ ,  $\bar{a} = (a_1 + a_2)/2$ ,  $a_1, a_2$  — параметры решеток вещества порошинки и покрытия. Оценим среднюю плотность дислокаций, расположенных в объеме крупинки. На единичной поверхности сферической крупинки, радиус которой  $R$ , должно появиться  $N_S \approx 4\pi R \rho_n$  дислокаций. Уйдя в объем крупинки, эти дислокации обусловят среднюю объемную плотность

$$\bar{\rho}_0 = N_S / \pi R^2 \approx 4\Delta a / \bar{a}^2 R \sim R^{-1}.$$

При указанных значениях величин, определяющих  $\bar{\rho}_0$  ( $\Delta a / \bar{a} \approx 10^{-1}$ ,  $\bar{a} \approx 3 \cdot 10^{-8}$  см,  $R \approx 10^{-3} - 10^{-4}$  см), оказывается  $\bar{\rho}_0 \approx 10^{10}$  см $^{-2}$ . В процессе формирования диффузионной зоны дислокации несоответствия следуют за изоконцентрационными поверхностями. На каждой из них они способствуют релаксации диффузионных напряжений. Именно поэтому распределение обсуждаемых дислокаций в объеме крупинки определено распределением диффундирующих атомов (см. [11])<sup>1)</sup>. Будучи в связи с этим ограничено подвижными эти дислокации смогут принять участие в процессе переноса массы (скольжение, восхождение) лишь после того, как в меру идущей омогенизации они будут освобождаться. Характерное время этого процесса  $\tau \sim R^2 / D$ . При  $R \sim 10^{-4}$  см и  $D \sim 10^{-9}$  см $^2$ /с,  $\tau \approx 10$  с. Роль освободившихся дислокаций в процессе спекания главным образом обусловлена тем, что так как диффузионная вязкость  $\eta \sim \rho^{-1}$ , то повышение плотности дислокаций в объеме крупинки, играющих роль источников и стоков вакансий, может существенно понизить ее эффективную вязкость и, следовательно, более легкую деформируемость под влиянием капиллярных сил. Эти дислокации могут так же существенно облегчить деформацию порошинок в процессе горячего прессования, увеличивая ресурс пластичности.

Обсуждаемые дислокации, вообще говоря, могут явиться причиной увеличения диффузионной проницаемости порошинок, то есть роста эффективного объемного коэффициента диффузии. Оценки, выполненные в приближении модели Харта [13], свидетельствуют о том, что заметным изменение коэффициента диффузии может быть при  $\rho_0 \approx 10^{10}$  см $^{-2}$ .

Обратим внимание на энергетику дислокаций несоответствия. Их появление в объеме крупинки отнюдь не сопровождается увеличением энергии системы по следующим двум причинам. Во-первых, уход дислокаций с границы в объем сопровождается исчезновением границы между крупинкой и покрытием, то есть превращением дислокационной межфазной границы в ансамбль разрозненных дислокаций, которые в сумме имеют практически ту же энергию, что и граница. Сказанное означает, что межфазная энергия  $\alpha_m$  и величина  $\rho_n$  связаны соотношением

$$\alpha_m \approx 2\rho_n G b^2 \approx 2\Delta a G.$$

При  $\Delta a = a \cdot 10^{-2} \approx 3 \cdot 10^{-10}$  см и  $G \approx 5 \cdot 10^{11}$  дин/см $^2$ , оказывается,  $\alpha_m \approx$

<sup>1)</sup> Следует заметить, что вследствие взаимодействия полей напряжений отдельных дислокаций они могут перемещаться в глубь образца частично опережая собственно диффузионную зону.



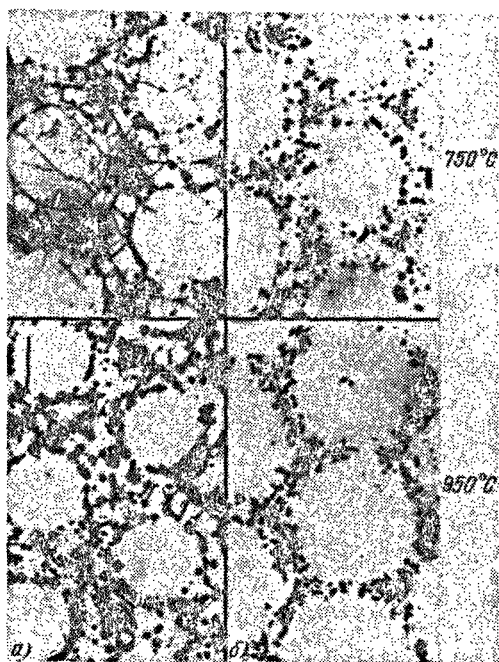


Рис. 10.9. Взаимное припекание гальванически омедненных проволок с медной (а) и никелевой (б) сердцевиной.

$\approx 3 \cdot 10^2$  эрг/см<sup>2</sup>. Во-вторых, энергия, заключенная в дислокациях  $W_{\perp}$  в сферической крупинке, существенно меньше того понижения энергии  $W_{\Gamma}$ , которое сопутствует гомогенизации. Действительно,

$$W_{\perp} \approx L_{\perp} G b^2 \approx (4\pi/3) \bar{\rho}_0 R^3 G b^2, \quad (10.15)$$

где  $L_{\perp}$  — длина всех дислокаций в объеме крупинки. Величина  $W_{\Gamma}$  определяется оценкой

$$W_{\Gamma} \approx (R/a)^3 \cdot 2c(1-c) U_0, \quad (10.16)$$

где  $c$  — концентрация сформировавшегося раствора,  $U_0$  — энергия смещения. Из (10.15) и (10.16) (при  $c \approx 5 \cdot 10^{-1}$ ) следует

$$\psi = W_{\Gamma}/W_{\perp} = (3/16\pi) (R/a)^3 c(1-c) U_0/GR^2 \Delta a.$$

При  $R \approx 10^{-3}$  см,  $U_0 \approx 10^{-12}$  эрг,  $G \approx 5 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup> оказывается,  $\psi \approx 10^2 - 10^3$ .

Существенное активирование порошинки может быть обусловлено появлением, вследствие диффузии в объеме порошинки, избыточных вакансий, которые, в частности, могут формировать дислокационные петли вакансионного типа.

Имеются экспериментальные работы, в которых идея активирования легированием изучалась на моделях. В работе [14] изучалось взаимное при-

пекание совокупности медных проволочек и совокупности никелевых проволочек, на которых был отложен слой медного гальванопокрытия. Типичные фотографии, свидетельствующие о повышенной активности проволок с никелевой сердцевиной, приведены на рис. 10.9. Диффузионное проникновение меди из покрытия в никелевую сердцевину приводит к действию источника вакансий в покрытии и, как следствие этого, к ее заметному разрыхлению.

Аналогичные результаты были получены в работах [6, 51], где изучалось припекание кобальтовых проволок к кобальтовой пластине при наличии и отсутствии тонкого промежуточного слоя никеля (рис. 10.10).

На реальных порошковых прессовках активирование легированием изучалось в работах [15–21]. Авторы [15] изучали влияние малых добавок Ni и Co на кинетику спекания прессовок из порошков железа. Добавки никеля и кобальта вводились путем смешивания порошка железа с растворами нитратов Ni и Co при непрерывном выпаривании влаги. При этом на поверхности железных порошинок осаждались слои нитратов, из которых при высокотемпературном разложении образовывались слои металлов. Как это следует из кривых, приведенных на рис. 10.11, слои Ni и Co способствуют ускорению усадки, т.е. активируют спекание. Контрольными опытами авторы убедились в том, что введение малых добавок Ni в прессовку из железного порошка путем механического смешивания способствует увеличению усадки в значительно меньшей степени, чем в случае химического смешивания, при котором обеспечивается равномерное распределение активирующей примеси на всей поверхности порошинок.

Производственная практика свидетельствует о том, что существенное активирование усадки может быть достигнуто при окислении и последующем восстановлении окислов на поверхности порошков, при отжиге в агрессивных газовых средах и др. [22].

Разительным примером активирующего влияния малых добавок никеля на кинетику уплотнения порошка вольфрама является эффект Агте–Вацека [23,24]. Оказалось, что добавление в порошок вольфрама сотой доли процента никеля понижает температуру активного спекания на 2000 К по сравнению с температурой плавления. При  $T = 1300^\circ\text{C}$  вольфрам, активированный никелем, за минуты уплотняется до предельной плотности.

Для понимания эффекта важные следующие особенности системы Ni–W. При  $T = 1300^\circ\text{C}$  никель в вольфраме нерастворим, а предельная растворимость вольфрама в никеле достигает  $c_W^0 \approx 0,3$ . Никель легко диффундирует по по-

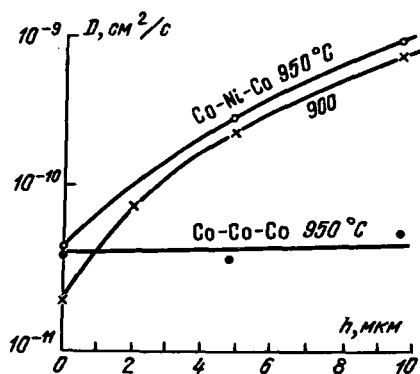


Рис. 10.10. Зависимость эффективного коэффициента самодиффузии от толщины промежуточного слоя никеля или кобальта при припекании кобальтовых проволок к кобальтовой пластине [51].

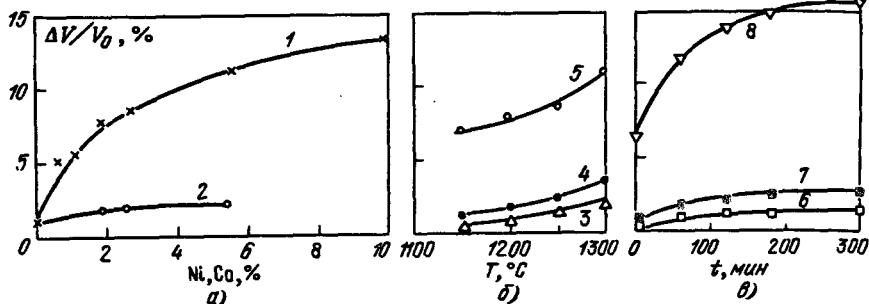


Рис. 10.11. Объемная усадка порошковых прессовок [15]: а) вихревое железо с добавкой Ni (1) и Co (2),  $T = 1200^\circ\text{C}$ ,  $t = 1$  ч; б) железо без добавки (3), с добавкой 1,8% Co (4) и 1,9% Ni (5),  $t = 1$  ч; в) железо без добавки (6), с добавкой 5,2% Co (7) и 5,5% Ni (8),  $T = 1200^\circ\text{C}$ .

верхности вольфрама и вдоль границ между зернами по поликристаллическому вольфраму. Атомы вольфрама обнаруживают значительную диффузионную подвижность в растворе вольфрама в никеле. На основании сделанных замечаний о системе Ni-W можно полагать, что каждая порошинка в активированном порошке находится в оболочке раствора вольфрама в никеле, в связи с чем практически отсутствуют контакты типа W-W, а в основном имеются контакты раствор-раствор. Таким образом, как бы происходит замена тугоплавкого вольфрама ( $T_f = 3400^\circ\text{C}$ ) с практически нулевыми значениями коэффициентов объемной и граничной самодиффузии раствором W-Ni, атомы компонентов которого отличаются высокой диффузионной подвижностью. Разумность такой интерпретации роли добавки никеля к вольфраму подтверждена результатами многих опытов. В [25] обсуждалась ползучесть поликристаллических нитей вольфрама — чистых и покрытых тонкой ( $h \approx 4 \cdot 10^{-4}$  см) пленкой никеля. При  $T = 1300^\circ\text{C}$  и  $\sigma \approx 10^8$  дин/см<sup>2</sup> первые ползучесть не обнаружили, а вторые удлинялись со скоростью  $\dot{\epsilon} \approx 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>. В нитях, покрытых слоем никеля, аномально быстро происходило рекристаллизационное укрупнение зерен [26], определяемое диффузионным потоком атомов вольфрама через прослойку раствора. В работе [12] изучалось припекание вольфрамовых проволок к монокристаллу вольфрама. Наличие никелевой прослойки между ними резко увеличивало скорость формирования контакта.

Наличие оболочек раствора вокруг порошинок вольфрама, образующих пористую структуру может себя обнаружить в двух важных для "активности" процессах. Во-первых, наличие оболочек, которые в зоне контакта разделяют порошинки вольфрама, облегчает процесс взаимного диффузионного проскальзывания порошинок и, таким образом, способствует облегчению механизма "активного" уплотнения (см. § 9.4). Во-вторых, прослойка раствора между порошинками вольфрама способствует взаимной подстройке их формы. В месте контакта действует сжимающее капиллярное давление, обуславливающее повышенную растворимость W в Ni, большую, чем равновесная растворимость, характерная для ненапряженных участков оболочки, граничащих с пустотой пор. В связи с этим из области контакта избыточный вольфрам вдоль оболочки диффундирует к напря-

женным участкам поверхности порошинок, что и определяет сближение их центров, т.е. спекание. В этом процессе вольфрамовые порошинки диффузионно деформируются, оставаясь диффузионно инертными. Роль транспортного пути в этом процессе играет оболочка раствора. Именно это обстоятельство и определяет резкое понижение температуры спекания.

Имея в виду модель "порошинка в оболочке", легко оценить необходимую концентрацию никеля  $c_{Ni}^*$  в смеси Ni-W. Концентрация никеля в оболочке  $c_{Ni}^0 = 1 - c_W^0 = 0,7$ . Если толщина оболочки  $\lambda$ , то ее объем в единице объема прессовки равен  $3\lambda/R$  и, следовательно,

$$c_{Ni}^* = c_{Ni}^0 \lambda/R \sim R^{-1}.$$

При  $R \approx 10^{-4}$  см,  $\lambda \approx 10^{-7}$  см получаем  $c_{Ni}^* \approx 7 \cdot 10^{-4} \approx 0,07\%$ . Таким образом, "гомеопатичность" необходимой добавки никеля оправдана. Зависимость  $c_{Ni}^* \sim R^{-1}$  свидетельствует о том, что для ультрадисперсных порошков вольфрама для достижения эффекта необходимы значительно большие добавки никеля, что практически означает исчезновение эффекта.

#### § 10.4. "Холодная" гомогенизация смесей ультрадисперсных порошков

В предыдущих параграфах, обсуждая диффузионную гомогенизацию, мы предполагали, что механизм и кинетика процесса никак не определяются фактом дисперсности и что в смеси порошков диффузионные потоки определяются теми же законами, что и в макроскопических объектах. В действительности такое предположение имеет тем меньше оснований, чем мельче порошинки смеси. Оказывается, что в смесях ультрадисперсных порошков ( $R \leq 10^{-6}$  см) в области невысоких температур гомогенизация может осуществляться механизмом, который принципиально отличается от наблюдающегося в макроскопических объектах.

В последние годы появляются факты, свидетельствующие о принципиальной возможности гомогенизации при низких температурах в условиях, когда для бездефектного кристалла характерно практически нулевое значение коэффициента объемной диффузии [27-30].

Речь идет об объектах, которые характеризуются аномально развитой системой взаимно пересекающихся поверхностей между элементами структуры. Такая ситуация, в частности, и наблюдается в спрессованных смесях ультрадисперсных порошков, а так же в высокодисперсных пленках и др. Тривиальная ситуация, когда гомогенизация осуществляется вследствие отсоса вещества с границ в объем, в данном случае не имеет места, так как в области достаточно низких температур, где наблюдается эффект, объемная диффузия практически не происходит. Именно в этом смысле следует понимать словосочетание "холодная гомогенизация".

Существенная особенность обсуждаемого процесса гомогенизации в дисперсных средах состоит в том, что он происходит в результате диффузии атомов  $B$  по межзеренным границам вещества  $A$  при движении этих границ с некоторой скоростью  $v_{gr}$  независимо от причины движения. Для простоты предположим, что оно происходит с некоторой скоростью, про-

порциональной разности химических потенциалов  $\Delta\mu$  атомов в приграничной области соседних зерен, вынуждающей движение границы, и коэффициенту граничной кинетики  $\beta$ , который определяет плотность потока атомов от одного зерна (допустим "левого") к другому ("правому"):

$$v_{гp} = J_{л \rightarrow п} \omega = \beta \omega \Delta\mu / kT = \beta \omega \delta F_{гp} / kT, \quad (10.17)$$

где  $\omega$  — атомный объем,  $\delta$  — ширина границы,  $F_{гp}$  — сила, вынуждающая ее движение.

Граница, насыщенная атомами диффундирующего компонента, перемещаясь, может оставлять за собой примесь, которая оказывается "замурованной" в объеме кристалла. Обсудим процесс "замуровывания", т.е. отставания атомов сорта  $B$  от движущейся границы и, следовательно, их вхождения в решетку  $A$ . Для того чтобы происходил такой процесс, навстречу потоку атомов сорта  $B$  в границу должен двигаться равный ему поток атомов сорта  $A$  из нее. Именно таким образом создаются те вакантные позиции сорта  $A$ , которые могут быть замещены атомами  $B$ . В случае, если граничные потоки  $A$  и  $B$  не равны, замуровывание атомов сорта  $B$  должно сопровождаться изменением числа позиций в образце, т.е. его дилатацией.

Энергетическая оправданность процесса замуровывания представляется очевидной, если вещества  $A$  и  $B$  взаимно растворимы, так как благодаря этому обстоятельству растворение  $B$  в объеме  $A$  сопровождается заведомым выигрышем свободной энергии, а выход атома  $B$  из границы не повышает ее энергии, если движение осуществляется в стационарном режиме.

Для проведения приближенного расчета кинетики гомогенизации вследствие замуровывания рассмотрим модельный объект в виде пластинки вещества  $A$  толщиной  $2h$  со сквозной границей, в которую диффундируют атомы  $B$  с обеих поверхностей, в условиях, когда граница движется с постоянной скоростью  $v_{гp}$ . Очевидно, находящиеся в границе атомы диффундирующего вещества  $B$  будут "замурованы" в решетку атомами  $A$  за характерное время  $\tau \approx K \delta / v_{гp}$  ( $K$  имеет смысл коэффициента адсорбции) и в тылу движущейся границы будет формироваться раствор.

Уравнение, описывающее изменение концентрации атомов сорта  $B$  в границе, имеет вид

$$\partial c_{гp} / \partial t = D_{гp} \partial^2 c_{гp} / \partial x^2 - c_{гp} / \tau, \quad (10.18)$$

где первым слагаемым в правой части учтено поступление атомов в границу, контролируемое коэффициентом граничной диффузии  $D_{гp}$ , а вторым — их уход из границы вследствие ее смещения. В стационарном режиме, когда  $\partial c_{гp} / \partial t = 0$  и при граничных условиях  $c(0) = c(2h) = c_0$ , решение уравнения (10.18) оказывается следующим:

$$c_{гp}(x) = c_0 [\operatorname{ch}(x/\lambda) - \operatorname{th}(h/\lambda) \operatorname{sh}(x/\lambda)], \quad \lambda = (KD_{гp} \delta / v_{гp})^{1/2}. \quad (10.19)$$

Фигурирующая в решении характерная диффузионная длина  $\lambda$  при данном значении  $h$  определяет характер распределения диффундирующих атомов в границе. Соответствующие зависимости  $c_{гp}(x)/c_0$  при различных значениях  $h/\lambda$  изображены на рис. 10.12. При  $h \ll \lambda$  или  $v_{гp} \ll D_{гp} \delta / h^2$  практически на всей протяженности границы  $c_{гp} \approx c_0$ . В стационарном режиме распределение вдоль оси  $x$  концентрации атомов, "замурованных" в твердом растворе

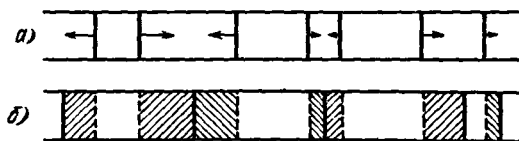
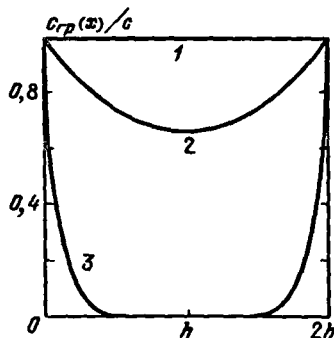


Рис. 10.13. Схема формирования беспримесных областей при "холодной" гомогенизации [31]: а) до смещения границ; б) после рекристаллизационного смещения границ.

Рис. 10.12. Распределение диффундирующей компоненты по толщине образца [31]: 1 -  $h/\lambda = 0,1$ ; 2 -  $h/\lambda = 1$ ; 3 -  $h/\lambda = 10$ .

в том объеме зерна, через который прошла граница, должно совпадать с распределением  $c_{гр}(x)$  концентрации в границе.

Обобщим обсуждаемую модель в виде плоскопараллельной пластинки на случай, когда она состоит не из двух, а из множества зерен, которые для простоты будем предполагать разделенными плоскими границами (рис. 10.13). Будем считать, что расстояния между границами (размер зерна) распределены по произвольному закону и границы движутся в любом из двух возможных направлений. Специфическая особенность этого процесса состоит в том, что должны образовываться области, свободные от "замурованных" атомов, то есть не принявшие участия в холодной гомогенизации. Обсуждаемый механизм приведет к "пятнистому" распределению атомов  $B$  в объеме вещества  $A$ , что будет усугубляться заведомо существующим различием в скоростях движения различных границ.

Последовательное рассмотрение задачи о распределении концентрации в поликристаллическом образце предполагает учет движения границ. Интересующее нас распределение можно, однако, получить, предположив, что все множество границ делится на движущиеся и покоящиеся границы так, что доля движущихся границ  $\kappa = S_d/S$  ( $S_d$  и  $S$  - соответственно удельные поверхности движущихся и всех границ).

В принятой модели процесса экспериментально определяемая концентрация должна быть пропорциональна граничной концентрации на данном расстоянии от источника. Приближенно полагая, что формируемое распределение концентрации квазистационарно, интересующую нас зависимость  $c_{гр}(x)$  можно найти из следующего уравнения:

$$\partial c_{гр} / \partial t = (\mathcal{L}_{гр} D_{гр} / S) \partial^2 c_{гр} / \partial x^2 - \kappa c_{гр} / \tau, \quad (10.20)$$

где  $\mathcal{L}_{гр}$  - удельная протяженность границ на поверхности, нормальной к направлению диффузии. Соответствующее решение (10.20) для случая диффузии из постоянного источника в полубезграничный кристалл имеет вид

$$c_{гр} = c_0 \exp(-\alpha x), \quad \alpha^2 = \kappa S v_{гр} / \delta K \mathcal{L}_{гр} D_{гр} \quad (10.21)$$

Формула (10.21) экспериментально была подтверждена в [31].

Изложенные соображения о механизме "холодной" гомогенизации экспериментально проверялись в опытах по кинетике формирования раствора  $\text{Cu-Ni}$  в смеси ультрадисперсных порошков, спекающихся при  $T = 300^\circ\text{C}$  [32]. Обычная "объемная" диффузия в данном случае не может обеспечить сколько-нибудь заметной гомогенизации, так как коэффициент диффузии  $D_{\text{Ni} \rightarrow \text{Cu}} < D_{\text{Cu} \rightarrow \text{Ni}} \approx 10^{-21} \text{ см}^2/\text{с}$  и, следовательно, за разумные времена ( $t \approx 4 \cdot 10^4 \text{ с}$ ) фронт диффузии мог бы продвинуться на расстояние лишь порядка межатомного. Между тем, как об этом свидетельствуют результаты опытов, оказывается, что в смеси ультрадисперсных порошков меди ( $l_{\text{п}} \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ ) за время  $t \approx 5 \cdot 10^2 \text{ с}$  успевает сформироваться сплав со средней концентрацией  $\bar{c} \approx 2 \cdot 10^{-1}$ . При этом относительная доля объема сплава также оказывается порядка  $2 \cdot 10^{-1}$ . В пользу обсуждаемого механизма "холодной" гомогенизации свидетельствует и то обстоятельство, что практически стабилизируется величина относительного объема сформировавшегося сплава. Это естественно объясняется тем, что сопутствующее гомогенизации рекристаллизационное укрупнение зерен меди приводит к формированию таких участков медных нитей, которые оказываются вне возможности поставки в их объем Ni.

Совокупность описанных экспериментальных результатов свидетельствует о реальности механизма "холодной" гомогенизации в смеси ультрадисперсных порошков в области тех невысоких температур, когда собственно усадка осуществляется с уже большей скоростью. В заключение параграфа следует заметить, что описанная схема "холодной" гомогенизации в смеси ультрадисперсных порошков искусственно упрощена тем обстоятельством, что в ней никак не учтено возможное взаимное перемещение порошинок в процессе усадки, сопутствующем гомогенизации. Учет этого процесса связан с большими трудностями.

## § 10.5. Спекание с участием жидкой фазы

Процесс спекания с участием жидкой фазы находит огромное техническое применение, в частности, при производстве изделий, в состав которых входят карбиды металлов. Они обладают большой твердостью и в связи с этим широко используются при производстве режущего инструмента. Жидкая фаза, кристаллизуясь, играет роль связки, цементирующей изделие в целом. Технология спекания с участием жидкой фазы широко применяется и при производстве различных композитных материалов.

Кинетика процессов, которые происходят при спекании (усадке) порошковой прессовки при наличии жидкой фазы, существенно зависит от начальной пористости прессовки, количества жидкой фазы, линейного размера порошинок, степени смачивания твердой фазы жидкостью, взаимной растворимости фаз и др. Она зависит также от происхождения жидкой фазы, т.е. появилась ли жидкая фаза вследствие расплавления легкоплавкого компонента смеси или вследствие "контактного" плавления, когда жидкая фаза возникает при температуре, более низкой, чем температура плавления компонентов смеси.

Последовательное формальное описание всех процессов, происходящих при жидкофазном спекании, практически исключено в связи с тем, что кинетика уплотнения и формирования твердофазного скелета определяются

многими процессами, происходящими одновременно и во взаимосвязи. Именно поэтому в данном параграфе будут сформулированы лишь некоторые общие физические представления о процессах, обнаруживающих себя при жидкофазном спекании.

Обсудим случай, когда жидкая фаза появляется вследствие расплавления малого количества легкоплавкой примеси, предполагая, что вещество тугоплавкого компонента частично растворимо в расплаве. Данный случай спекания с участием жидкой фазы отнюдь не является универсальным, однако именно он наиболее изучен и теоретически и экспериментально. Последовательность происходящих процессов может быть описана следующим образом [33–36].

*а. Процесс перегруппировки.* Появившаяся жидкая фаза заполняет зазоры между твердыми частицами и, таким образом, играет роль жидкой смазки, которая облегчает взаимное перемещение частиц, приводящее к уплотнению прессовки. Это перемещение сопровождается уменьшением свободной поверхности жидкости и происходит под влиянием давления, обусловленного кривизной поверхности. Ранее (§ 8.1) это давление оценивалось. Величина этого давления может оказаться весьма значительной в прессовках из дисперсных порошков, достигающей десятков атмосфер. В связи с равномерным распределением жидкости в объеме прессовки обсуждаемое капиллярное давление по влиянию на процесс перегруппировки эквивалентно действию давления всестороннего сжатия.

Для того чтобы жидкие прослойки образовались, необходимо, чтобы энергетически было целесообразным разделение жидкостью двух одноименных твердых частиц, которые ранее были в непосредственном контакте. Для этого должно удовлетворяться условие

$$\alpha_{SL} \cos \varphi < \alpha_{12}/2, \quad (10.22)$$

которое выполняется при любых значениях угла  $\varphi = \varphi_0 + 2\theta$ , если  $\alpha_{SL} < < \alpha_{12}/2$  ( $\alpha_{SL}$  — поверхностная энергия на границе раздела твердой и жидкой фаз,  $\alpha_{12}$  — поверхностная энергия на границе двух зерен,  $\varphi_0$  — угол между касательными к поверхности порошинок в месте их соприкосновения,  $\theta$  — угол смачивания). Для композиции, где твердая фаза растворима в жидкой, последнее условие не является жестким и во многих случаях соблюдается.

Последовательный расчет кинетики на данном этапе затруднен. Однако можно считать [37], что в той области значений пористости  $\Pi$  и величины радиуса  $r$  жидкого контактного перешейка между двумя разделенными им крупинками, когда эффективное капиллярное давление  $P \sim \alpha_L/r$  со временем растет, величина относительной объемной усадки  $\Delta V/V$  приближенно описывается законом  $\Delta V/V \sim P \sim t^k$  ( $k > 1$ ). Вклад процесса перегруппировки в объемную усадку увеличивается с ростом объемной доли жидкой фазы. Наиболее отчетливо этот процесс проявляется в системах, где взаимная растворимость компонентов практически отсутствует.

*б. Процесс растворения — осаднения.* Применительно к идеализированной модели двух соприкасающихся шаров, разделенных жидкой прослойкой, этот процесс подробно обсуждался в § 4.8. Здесь заметим лишь, что в совокупности спрессованных порошков между отдельными порошинками защемяны жидкие прослойки, являющиеся той жидкой средой, в кото-



рой происходят процессы растворения — осаждения. Существенную роль рассматриваемый процесс может играть в системах, где твердая фаза растворима в жидкой.

Временная зависимость усадки, определяемой этим процессом, для случая сферических частиц, согласно [37], описывается соотношением  $\Delta V/V_0 \sim t^{1/3}$ . Относительная усадка зависит от линейного размера порошки  $R$  при прочих неизменных условиях по закону  $\Delta V/V_0 \sim R^{-1/3}$ . Как свидетельствует опыт, механизм растворения — осаждения практически оказывается существенным, когда количество жидкой фазы составляет не менее 0,05 объемной доли.

Процесс растворения и осаждения в конгломерате твердых частиц, расположенных в жидкой фазе, может определить перенос вещества между частицами, не находящимися в непосредственном контакте. В обсуждаемой системе могут и должны происходить процессы диффузионной коалесценции, кинетика которой может оказаться подчиняющейся асимптотическим формулам теории Лифшица—Слезова [52] или Вагнера [53]. В чистом виде этот механизм может себя обнаруживать лишь при условии, если объемная концентрация твердых частиц достаточно мала для того, чтобы допущения, лежащие в основе упомянутых теорий, оправдывались.

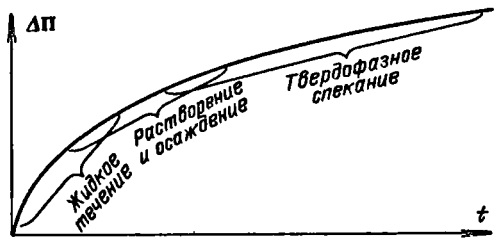
В реальных структурах, состоящих из расплава и твердофазных включений, кроме диффузионного переноса вещества, между отдельными твердыми частицами могут происходить также и иные процессы, определяющие изменение со временем функции распределения частиц по размерам. Назовем эти процессы.

При надлежащей объемной концентрации твердых частиц они могут непосредственно сталкиваться, что приводит к увеличению среднего размера твердых частиц [54]. Процесс столкновения частиц должен сопровождаться сопутствующими процессами, которые способствуют понижению свободной энергии. Так, например, соприкоснувшиеся частицы могут взаимно поворачиваться, уменьшая энергию разделяющей их границы; частица, образовавшаяся из двух, имеет заведомо неизомерную форму и, следовательно, должна ее преобразовывать, приближая к изомерной.

На фоне процесса огрубления структуры в режимах диффузионной коалесценции и непосредственных столкновений может также происходить и измельчение [12, 55, 56] поликристаллических крупинок вещества вследствие энергетически оправданного проникновения жидкой фазы в межзеренные границы. Этот процесс может привести к распаду крупинок и следовательно, к смещению функции распределения частиц по размерам в область меньших размеров — эффект, являющийся специфическим для смеси твердой и жидкой фаз.

*в. Твердофазное спекание.* На заключительной стадии процесса изотермического спекания жидкая фаза может оказаться закристаллизовавшейся вследствие ее обогащения тугоплавким компонентом. В этом случае кинетика усадки будет определяться закономерностями твердофазного спекания. Относительная роль твердофазного спекания со временем возрастает также в связи с наличием твердых частиц, не разделенных жидкой прослойкой, которые взаимно припекаются; в прессовке образуется жесткий скелет, препятствующий уплотнению за счет процессов, определяемых наличием жидкой фазы.

Рис. 10.14. Схема разделения кривой усадки на этапы при наличии жидкой фазы [39].



Жесткий скелет вследствие взаимного припекания твердых частиц образуется в тех случаях, когда условие (10.22) не выполняется и, следовательно, жидкость не проникает между твердыми частицами. В связи с зависимостью  $\alpha_{SL}$  и  $\alpha_{12}$  от ориентации кристаллических зерен условие (10.22) может выполняться применительно к некоторым парам зерен. Это приведет к ослаблению степени жесткости скелета. Описанные процессы, разумеется, не строго разграничены во времени. Графически кинетику уплотнения при наличии жидкой фазы следует изображать так, как это сделано на рис. 10.14.

Процесс перегруппировки экспериментально изучался [39, 40] на прессовках смесей Cu—W и Ag—W, т.е. порошков взаимно нерастворимых металлов с резко различными температурами плавления. Общая особенность кривых усадки этих смесей при температуре более высокой, чем температура плавления легкоплавкого компонента, заключается в следующем: быстрая усадка сменяется почти полным ее прекращением (рис. 10.15). Такой ход кинетической кривой естественно объясняется тем, что процесс перестройки, когда отсутствует растворимость твердой фазы в жидкой, является определяющим. Ускорение процесса усадки может быть достигнуто лишь повышением температуры, которое приводит к уменьшению угла

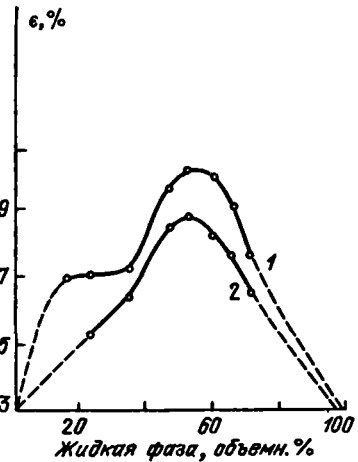
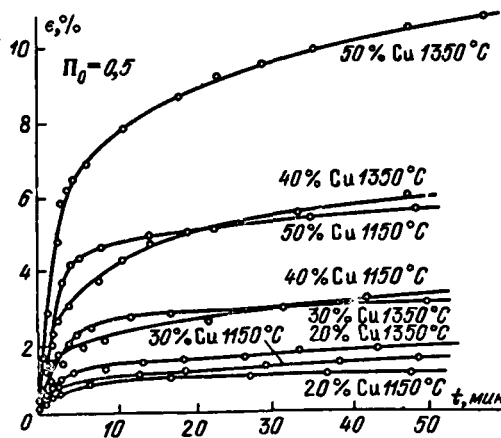


Рис. 10.15. Кривые усадки смесей W—Cu [40].

Рис. 10.16. Кривые усадки смесей W—Ag в зависимости от объемного содержания жидкой фазы [40]  $T = 1300^\circ\text{C}$ : 1 — пропитка, 2 — спекание.

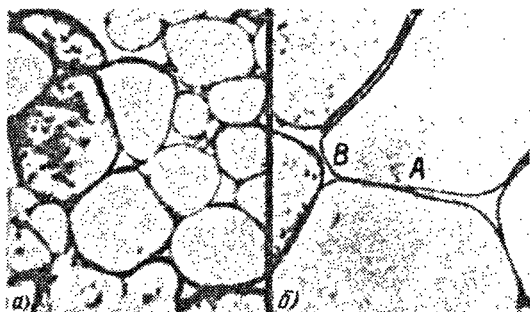


Рис. 10.17. Микрофотографии структур, формирующихся при спекании с участием жидкой фазы в смеси  $\text{Cu-Ni-W}$ ,  $T = 1400^\circ\text{C}$  [47]: а)  $t = 1$  ч; б)  $t = 6$  ч.

смачивания и вследствие этого к проникновению жидкого расплава в зазор между порошинками, куда ранее жидкость проникнуть не могла.

Описанная возможность повлиять на кинетику усадки в случае, когда она определяется перегруппировкой частиц, экспериментально изучена в работах [40, 16], где dilatометрически изучалась кинетика усадки смесей  $\text{Cu-W}$  и  $\text{Ag-W}$  в режиме ступенчатого повышения температуры. В независимых опытах методом "лежащей капли" изучалась температурная зависимость угла смачивания. Из этих и dilatометрических опытов следует, что с ростом температуры степень смачиваемости вольфрама серебром и медью с температурой возрастает и в области температур  $1300-1400^\circ\text{C}$  смачивание становится полным.

Представляют интерес экспериментальные данные о вкладе, вносимом процессом перегруппировки в величину усадки в зависимости от относительного объема жидкой фазы. Эта зависимость изучалась в [40]. Прессовки с объемной долей, равной 0,32 вольфрамового порошка, пропитывались расплавленными медью или серебром. Объем жидкой фазы менялся, однако неизменной оставалась сумма объема пор и жидкой фазы. В этих опытах было показано, что кривая зависимости усадки от объемного содержания жидкости при прочих равных условиях описывается кривой с максимумом (рис. 10.16). Такой ход обсуждаемой зависимости находится в согласии с аналогичным ходом кривой зависимости сжимающего капиллярного усилия от количества жидкости, защемленной в виде жидко-манжеты двумя твердыми частицами (§ 4.8). Из общих соображений ясно, что величина усадки в процессе перегруппировки твердых частиц будет тем больше, чем меньше линейный размер этих частиц — обстоятельство, экспериментально подтвержденное опытами по изучению ранней стадии усадки прессовок из смесей порошков  $\text{Cu-Fe}$  [41] и  $\text{Cu-W}$  [42].

Закономерности, аналогичные описанным на примере системы  $\text{Cu-W}$ , наблюдались при изучении системы  $\text{W-Ag}$  [42-44] и некоторых других систем, где взаимная растворимость отсутствует:  $\text{Ag}_2\text{O}_3-\text{Ag}$  [45, 46],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — стекло.

Роль механизма растворения — осаждения в процессе спекания с участием жидкой фазы изучалась во многих работах на прессовках, где тугоплавкий компонент частично растворим в расплаве легкоплавкого компонента (системы:  $\text{TiC-Ni}$  [39],  $\text{Fe-Cu}$  [41],  $\text{Cr}_3\text{C}_2-(\text{Cu-Ni})$  [41],  $\text{W-(Cu-Ni)}$  [47],  $\text{WC-Co}$  [48]).

Качественно реальность этого механизма следует из рис. 10.17, где видно, что усадка осуществляется вследствие перемещения вещества от участка плоской контактной поверхности типа *A* к искривленным участкам типа *B*. Это направление потока противоположно тому, которое следует ожидать, учитывая зависимость растворимости твердых частиц от кривизны их поверхности. Оно определяется тем, что капиллярное давление в области контакта твердых частиц, разделенных жидкой прослойкой, превосходит давление, обусловленное кривизной выпуклых участков поверхности порошинок.

Влияние объемной доли твердой фазы в жидкой среде на процесс роста частиц подробно экспериментально изучалось в опытах с системами Fe—Cu, Cu—Ag, W—Ni—Cu [54]. В этих опытах наблюдался весьма быстрый рост среднего размера частиц, который может быть объяснен лишь их прямыми столкновениями, а не процессом диффузионного массопереноса.

Дилатометрические данные о кинетике усадки, которые получены при изучении названных систем, относятся к тому этапу, когда механизм растворения — осаждения должен быть определяющим (т.е. после завершения "перегруппировки"). Они свидетельствуют о том, что предсказываемый теорией закон  $\Delta V/V_0 \sim t^{1/3}$  удовлетворительно выполняется. На этой стадии выполняется также ожидаемая согласно теории зависимость относительной усадки от линейного размера частиц:  $\Delta V/V_0 \sim R^{-4/3}$ .

В практике порошковой металлургии большой интерес представляют системы, компоненты которых обладают значительной взаимной растворимостью и их спекание сопровождается появлением жидкой фазы. В большинстве таких систем (при практически важных соотношениях между компонентами) жидкая фаза присутствует лишь на начальной стадии процесса спекания; на далеких стадиях процесса вследствие диффузии образуются тугоплавкие фазы и кинетика процесса подчиняется закономерностям твердофазного спекания. Это, в частности, наблюдалось [49, 50] при спекании смесей Cu—Sn (90:10), где после расплавления олова образуются интерметаллические соединения:  $\eta$ -фаза ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ),  $\epsilon$ -фаза ( $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ),  $\delta$ -фаза, которые затем переходят в твердый  $\alpha$ -раствор. Аналогичные явления наблюдались при изучении и других подобных систем (Cu—Al) [32] и др.

Весьма важная особенность кинетики спекания с участием жидкой фазы, исследованная в работе [38], заключается в том, что при малой исходной пористости прессовки и значительном количестве жидкой фазы в прессовке легко образуются замкнутые поры, давление газа в которых тормозит усадку, а иногда и приводит к смене усадки "ростом". Это явление может в существенных чертах исказить те закономерности усадки, которые изложены в этом параграфе и наблюдаются в области не очень малых пористостей.

## ЛИТЕРАТУРА

### К введению

1. Френкель Я.И. – J. Phys. USSR, 1945, v. 9, p. 385; ЖЭТФ, 1946, т. 16, с. 29.
2. Пинес Б.Я. – ЖТФ, 1946, т. 16, с. 137.
3. Kuczynski G.C. – J. Appl. Phys., 1949, v. 20, p. 1160.
4. Kuczynski G.C. – J. Metals, 1949, v. 1, p. 196.
5. Kuczynski G.C. – J. Appl. Phys., 1950, v. 21, p. 632.
6. Herring C. – In: The physics of powder metallurgy/Ed. Kingston W.E. – N.Y.: Mc Graw-Hill, 1951, p. 143.

### К главе I

1. Пинес Б.Я. – ЖТФ, 1946, т. 16, с. 137.
2. Гегузин Я.Е., Кудрик В.И. – ФММ, 1959, т. 7, с. 235.
3. Пинес Б.Я., Кузнецова Р.И. – ДАН СССР, 1967, т. 179, с. 79.
4. Кузнецова Р.И. – ФММ, 1978, т. 45, с. 641.
5. Gifkins R.C. – T. Mat. Sci., 1978, v. 13, p. 1926.
6. Ландау А.И., Выдашенко В.Н. – Препринт 4–1981, Харьков: ФТИ низких температур АН УССР, 1981.
7. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.Л. Ультрадисперсные металлические среды. – М.: Атомиздат, 1977.
8. Морохов И.Д., Петинков В.И., Трусов Л.И., Петрунин В.Ф. – УФН, 1981, т. 133, с. 653.
9. Fridel J. – Ann. de Phys., 1977, v. 38, p. 237.
10. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. – М.: Атомиздат, 1979.
11. Палатник Л.С., Комник Ю.Ф. – ФММ, 1960, т. 9, с. 374.
12. Takagi M.J. – J. Phys. Soc. Japan, 1954, v. 9, p. 359.
13. Gladkitch N., Nidermauer R. – Kurznachrichten der Akademie der Wissenschaften in Göttingen, 1965, № 16, S. 69.
14. Gladkitch N., Nidermauer R., Spigel K. – Phys. Stat. Sol., 1966, v. 15, p. 181.
15. Бублик А.И., Пинес Б.Я. – ДАН СССР, 1952, т. 87, с. 215.
16. Бублик А.И., Пинес Б.Я. – ЖТФ, 1954, т. 24, с. 1139.
17. Леммлейн Г.Г. – ДАН СССР, 1954, т. 96, с. 973.
18. Ландау Л.Д. – В кн.: Сборник, посвященный 70-летию академика А.Ф. Иоффе. – М.: Изд-во АН СССР, 1950, с. 44.
19. Sundquist В.Е. – Acta Met., 1967, v. 12, p. 67.
20. Mullins W.W. – J. Appl. Phys., 1957, v. 28, p. 333.
21. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – М.: Наука, 1964.
22. Гегузин Я.Е. – В кн.: Проблемы современной кристаллографии. – М.: Наука, 1975, с. 110.
23. Пинес Б.Я., Бадилян Е.Е., Хижковой В.П. – ФТТ, 1963, т. 5, с. 2859.
24. Пинес Б.Я. – УФН, 1962, т. 76, с. 517.
25. Горский В.С. – Sow. Phys., 1935, т. 8, с. 457.
26. Конобеевский С.Т. – ЖЭТФ, 1943, т. 13, с. 200.
27. Nabarro F.R.N. – In Rep. of Conf. on Strength of Solids, Phys. Soc. – London, 1947, p. 75.
28. Herring C. – J. Appl. Phys., 1950, v. 21, p. 437.

29. Лифшиц И.М. – ЖЭТФ, 1963, т. 44, с. 1349.
30. Coble R.L. – J. Appl. Phys., 1963, v. 34, p. 1679.
31. Коттрелл А.Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах: Пер. с англ./Под ред. А.Г. Рахштадта. – М.: Металлургия, 1958.
32. Инденбом В.Л., Орлов А.Н. – УФН, 1962, т. 76, с. 557.
33. Ashby M.F., Verrall R.A. – Acta Met., 1973, v. 21, p. 149.
34. Шоек Г. – В кн.: Ползучесть и возврат. – М.: Металлургияздат, 1961.
35. Suzuki T., Suzuki H. – Sci. Repts Res. Inst. Tohoku Univ. (A), 1954, № 6, p. 573.
36. Alexander V.H., Dawson M.H., Kling H.P. – J. Appl. Phys., 1951, v. 22, p. 439.
37. Pranatis A.J., Pound G.M. – Trans. ASME, 1955, v. 203, p. 664.
38. Udin H., Shaller A., Wulf I. – J. Metals, 1949, v. 1, p. 186.
39. Harper H., Dorn J. – Acta Met., 1957, v. 5, p. 654.
40. Price A., Holl H., Greenough A. – Acta Met., 1964, v. 12, p. 49.
41. Гегузин Я.Е., Бенгус В.З. – ФММ, 1955, т. 1, с. 269.
42. Coble R.L., Gulvard V.H. – J. Amer. Ceram. Soc. Bull., 1963, v. 46, p. 45.
43. Forweiler R.C. – J. Appl. Phys., 1961, v. 32, p. 773.
44. Пинес Б.Я., Бадиан Е.Е. – В кн.: Диффузионные процессы в металлах. – Киев: Изд-во АН УССР, 1968, с. 19.
45. Kingery W.D., Montrone E.D. – J. Appl. Phys., 1965, v. 36, p. 2412.
46. Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах: Пер. с англ./Под ред. А.Н. Орлова и В.Р. Регеля. – М.: ИЛ, 1962.
47. Фридель Дж. Дислокации: Пер. с англ./Под ред. А.Л. Ройтбурда. – М.: Мир, 1967.
48. Ландау А.И., Боржковская В.М. – Кристаллография, 1965, т. 10, с. 693.
49. Labusch R. – Z. Phys., 1962, Bd 167, S. 452.
50. Чернов В.М. – ФТТ, 1973, т. 15, с. 1159.
51. Argon A.S. – Phil Mag., 1972, v. 25, p. 1053.
52. Weertman J. – J. Appl. Phys., 1955, v. 26, p. 1213.
53. Weertman J. – J. Appl. Phys., 1957, v. 28, p. 362.
54. Пинес Б.Я., Сивочуб В.А. – ФТТ, 1961, т. 3, с. 2703.
55. Ребиндер П.А. – Z. Phys., 1931, Bd 72, S. 91.
56. Розенберг В.М. – ФММ, 1962, т. 14, с. 114.
57. Розенберг В.М. – ФММ, 1963, т. 15, с. 397.
58. Гегузин Я.Е., Рабец В.Л., Чернышов А.А. – ФТТ, 1963, т. 5, с. 1900.
59. Косевич А.М., Саралидзе З.К., Слезов В.В. – ЖЭТФ, 1966, т. 50, с. 958.
60. Sherby O.D. – Acta Met., 1962, v. 10, p. 135.
61. Гегузин Я.Е. – ФММ, 1958, т. 6, с. 825.
62. Гегузин Я.Е., Вишнеvский И.И. – ФММ, 1959, т. 7, с. 367.
63. Гегузин Я.Е., Рабец В.Л. – Phys. Stat. Sol., 1965, v. 9, p. 893.
64. Гегузин Я.Е. – ФММ, 1959, т. 7, с. 72.
65. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. – М.: Наука, 1979.
66. Гегузин Я.Е., Мацокин В.П. – ФТТ, 1966, т. 8, с. 2558.
67. Гегузин Я.Е., Мацокин В.П., Каролинский А.М. – УФЖ, 1971, т. 16, с. 539.
68. Петров Ю.И. – Поверхность, 1982, № 7, с. 1.

## К главе 2

1. Nichols F.A., Mullins W.W. – J. Appl. Phys., 1965, v. 36, p. 1826.
2. Barbour J.P., Charbounier F.M., Dolon W. et al. – Phys. Rev., 1960, v. 117, p. 1452.
3. Френкель Я.И. – ЖЭТФ, 1946, т. 16, с. 29.
4. Kuczynski G.C. – J. Appl. Phys., 1949, v. 20, p. 1160.
5. Kingery W.D., Berg M. – J. Appl. Phys., 1955, v. 26, p. 1205.
6. Гегузин Я.Е. – ДАН СССР, 1971, т. 200, с. 1051.
7. Гегузин Я.Е., Кружанов В.С. – Порошковая металлургия, 1972, № 5, с. 33.
8. Kuczynski G.C. – J. Metals, 1949, v. 1, p. 196.
9. Kuczynski G.C. – J. Appl. Phys., 1950, v. 21, p. 632.
10. Shaller A.J. – Trans. AIME, 1949, v. 185, p. 796.
11. Dedric G.H., Gerds A. – J. Appl. Phys., 1949, v. 20, p. 1042.
12. Gohen G., Kuczynski G.C. – J. Appl. Phys., 1959, v. 21, p. 1339.
13. Gearch G.A., Jones F.D. – Research, 1949, v. 2, p. 493.

14. *Zaplatsinsky J.* – Ph. Doct. Thesis. – Univ. Notre Dame, 1957.
15. *Pranatis A.J., Gastleman L.S., Siegle L.* – Reports SEP, № 250. – Sylvania Res. Lab., 1957.
16. *Kuczynski G.C., Abernety L., Allan J.* – В кн.: Кинетика высокотемпературных процессов. – М.: Металлургия, 1965, с. 234.
17. *Coble R.L.* – J. Amer. Ceram. Soc. Bull., 1958, v. 41, p. 74.
18. *Бойко Ю.И., Клишчук Ю.И.* – Порошковая металлургия, 1981, № 3, с. 41.
19. *Ichinose H., Kuczynski G.C.* – Acta Met., 1962, v. 10, p. 209.
20. *Гегузин Я.Е., Бойко Ю.И.* – Порошковая металлургия, 1982, № 4, с. 23.
21. *Гегузин Я.Е., Кагановский Ю.С.* – УФН, 1978, т. 125, с. 489.
22. *Гегузин Я.Е., Кагановский Ю.С.* Диффузионные процессы на поверхности кристалла. – М.: Энергоатомиздат, 1983.
23. *Лифшиц И.М., Гегузин Я.Е.* – ФТТ, 1965, т. 7, с. 62.
24. *Гегузин Я.Е., Овчаренко Н.Н.* – УФН, 1962, т. 76, с. 283.
25. *Гегузин Я.Е., Овчаренко Н.Н.* – ФТТ, 1962, т. 4, с. 3117.
26. *Nichols F.A.* – J. Appl. Phys., 1966, v. 37, p. 2805.
27. *Kingery W.D.* – J. Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 853.
28. *Fischmeister H., Zahn R.* – In: Int. Powd. Met. Conf. – N.Y., 1966. p. 52.
29. *Mullins W.W.* – J. Appl. Phys., 1957, v. 28, p. 333.
30. *King R.T., Mullins W.W.* – Acta Met., 1962, v. 10, p. 601.
31. *Гегузин Я.Е., Кулик И.О.* – ФММ, 1960, т. 9, с. 379.
32. *Nichols F.A.* – Acta Met., 1968, v. 16, p. 103.
33. *Barnes R.S., Mazej B.J.* – Proc. Roy. Soc., 1964, v. 275, p. 47.
34. *Гегузин Я.Е., Овчаренко Н.Н.* – Кристаллография, 1961, т. 6, с. 94.
35. *Shewton P.G.* – In: Recrystallisation, grain growth and textures: Amer. Soc. for metals Part. – Ohio, 1966, p. 165.
36. *Gessinger G., Lenel F.V., Ansell G.S.* – Scr. Met., 1968, v. 2, p. 547.
37. *Pond R.C., Smith D.A.* – Scr. Met., 1977, v. 11, p. 77.
38. *Мукара Н.* – Acta Met., 1979, v. 27, p. 243.
39. *Herrmann G., Gleiter H., Baro G.* – Acta Met., 1976, v. 24, p. 353.
40. *Sauter H., Gleiter H., Baro G.* – Acta Met., 1977, v. 25, p. 467.
41. *Лукирский П.И.* – ДАН СССР, 1945, т. 46, с. 300.
42. *Гегузин Я.Е., Овчаренко Н.Н., Воробьева И.В.* – Кристаллография, 1965, т. 10, с. 371.
43. *Лифшиц И.М., Чернов А.А.* – Кристаллография, 1959, т. 4, с. 788.
44. *Стародубцев С.В., Тимохина Н.И.* – ДАН СССР, 1948, т. 62, с. 619.
45. *Poter R.L.* – In: Sintering Processes: Material Science Research/Ed. Kuczynski G.C. – N.Y.; L.: Plenum Press, 1980, v. 13, p. 129.
46. *Hara Z., Akechi K.* – In: Sintering Processes: Material Science Research/Ed. Kuczynski G.C. – N.Y.; L.: Plenum Press, 1980, v. 13, p. 121.
47. *Надгорный З.М., Осипьян Ю.А., Перкас М.Д., Розенберг В.М.* – УФН, 1959, т. 67, с. 625.
48. *Надгорный З.М.* – УФН, 1962, т. 77, с. 201.
49. *Лихтман В.И.* – ДАН СССР, 1950, 71, с. 325.
50. *Рожанский В.Н., Ребиндер П.А.* – ДАН СССР, 1953, т. 91, с. 129.
51. *Лихтман В.И., Назаров Л.Т.* – ДАН СССР, 1951, т. 78, с. 749.
52. *Herring C.* – J. Appl. Phys., 1950, v. 21, p. 301.
53. *Гегузин Я.Е.* – Порошковая металлургия, 1967, № 3, с. 33.
54. *De Hofst R.T., Baldwin O.H., Rinnes F.N.* – Planseeberichte für Pulvermetallurgie, 1962, Bd 10, S. 24.
55. *Ashby M.F.* – Acta Met., 1974, v. 22, p. 275.

### К главе 3

1. *Шаскольская М.П., Ван-Янь-Дэнь, Ги-Шу-Чжао.* – Кристаллография, 1961, т. 6, с. 603.
2. *Erdman-Jesnitzer F., Gunter F.* – Z. Metallkunde, 1955, Bd 46, S. 801.
3. *Erdman-Jesnitzer F., May M.* – Z. Metallkunde, 1955, Bd 46, S. 756.
4. *Гегузин Я.Е., Кагановский Ю.С.* Диффузионные процессы на поверхности кристалла. – М.: Энергоатомиздат, 1983.

5. Мокеевский В.А., Смирнова З.А., Афанасьев И.И. — Кристаллография, 1962, т. 7, с. 768.
6. Гарбер Р.И., Поляков Л.М., Михайловский И.М. — УФЖ, 1956, т. 1, с. 88.
7. Гарбер Р.И., Поляков Л.М. — ФММ, 1961, т. 11, с. 730.
8. Поляков Л.М., Малик Г.Н. — Порошковая металлургия, 1963, № 4, с. 6.
9. Гарбер Р.И., Поляков Л.М., Малик Г.Н. — ФММ, 1960, т. 10, с. 590.
10. Гегузин Я.Е., Крагельский В.И., Парицкая Л.Н. — В кн.: Схватывание металлов. — М.: Изд-во Ин-та машиноведения АН СССР, 1967.
11. Гегузин Я.Е., Емец А.К., Кононенко В.Г., Плужникова Д.В. — Порошковая металлургия, 1982, № 6, с. 35.
12. Кононенко В.Г., Гостомельский В.С. — УФЖ, 1980, т. 25, с. 1649.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. — М.: Наука, 1967.
14. Тимошенко С.П., Гудьер Дж. Теория упругости: Пер. с англ./Под ред. Г.С. Шапиро. — М.: Наука, 1975.
15. Демидов С.П. Теория упругости. — М.: Высшая школа, 1979.
16. Jonson K.J. — Brit. Journ. of Appl. Phys., 1958, v. 9, p. 75.
17. Esterling N.A., Thölen A.R. — Planseeberichte für Pulvermetallurgie, 1970, Bd 18, S. 81.
18. Rice J. — Fracture. — N.Y.: Academ. Press, 1972, v. 2.
19. Jonson K.L., Kendall A.K., Roberts A.D. — Proc. Roy. Soc., 1971, v. 324, p. 256.
20. Kohno A., Hyodo S. — J. Phys. D: Appl. Phys., 1974, v. 7, p. 319.
21. Easterling K.E., Thölen A.R. — Planseeber, Pulvermet, 1970, v. 18, p. 84.
22. Бойко Ю.И., Гегузин Я.Е., Клиничук Ю.И. — Порошковая металлургия, 1982, № 3, с. 29.
23. Herring C. — In: The physics of powder metallurgy/Ed. Kingston W.E. — N.Y.: Mc Graw-Hill, 1951, p. 143.
24. Гегузин Я.Е., Кононенко В.Г. — ФТТ, 1980, т. 22, с. 2588.
25. Mattes F.J. — Phil. Mag., 1971, v. 5, p. 1053.
26. Morris R.C. — Acta Met., 1975, v. 23, p. 463.
27. Гегузин Я.Е., Кононенко В.Г. — ДАН СССР, 1981, т. 256, с. 69.
28. Гегузин Я.Е., Бойко Ю.И. — Порошковая металлургия, 1983, № 6, с. 21.
29. Хирт Дж., Лотте И. Теория дислокаций: Пер. с англ./Под ред. Э.М. Надгорного и Ю.А. Осипьяна. — М.: Атомиздат, 1972.
30. Гарбер Р.И. — ЖЭТФ, 1947, т. 17, с. 48.
31. Najmbrle K., Augers R. — Metallurgical Trans., 1974, v. 5, p. 817.
32. Gessinger G.H. — Phys. Sint., 1970, v. 2, p. 21.
33. Gessinger G.H., Lenel F.V., Ausel G.S. — Trans. ASM, 1968, v. 61, p. 598.
34. Косевич А.М., Саралидзе З.К., Слезов В.В. — ФТТ, 1964, т. 22, с. 2588.
35. Гегузин Я.Е., Кононенко В.Г. — ФизХОМ, 1984, № 3, с. 520.
36. Бойко Ю.И., Емец А.К., Клиничук Ю.И., Мацокин В.П. — Порошковая металлургия, 1982, № 6, с. 102.
37. Thölen A.R. — In: Sintering Processes: Material Science Research/Ed. Kuczynski G.C. — N.Y.; L.: Plenum Press, 1980, v. 13, p. 539.
38. Hansson J., Thölen A.R. — Phil. Mag., 1978, v. 37, p. 535.
39. Гегузин Я.Е., Дзюба А.С., Овчаренко Н.Н., Инденбом В.Л. — Кристаллография, 1973, т. 18, с. 800.
40. Morgan C.S., Yust C.S. — J. Nucl. Mat., 1963, v. 10, p. 182.
41. Schatt W. — Kristall und Technik, 1975, Bd 10, S. 845.
42. Schatt W., Fridrich E. — Planseeberichte für Pulvermetallurgie, 1977, Bd 25, S. 145.
43. Schatt W., Fridrich E. — Crystal Research and Technology, 1982, v. 17, p. 149.
44. Fridrich E., Schatt W. — Powd. Met., 1980, v. 23, p. 193.
45. Schatt W., Fridrich E. — Z. Metallkunde, 1982, Bd 73, S. 141.
46. Гегузин Я.Е. Почему и как исчезает пустота. — М.: Наука, 1976.
47. Косевич А.М. Основы механики кристаллической решетки. — М.: Наука, 1972.
48. Ленел Ф. — Порошковая металлургия, 1964, № 6, с. 101.
49. Гегузин Я.Е., Парицкая Л.Н. — Порошковая металлургия, 1967, № 1, с. 20.
50. Naumann G., Воико J. Schatt W. — Planseeberichte für Pulvermetallurgie, 1973, Bd 21, S. 155.
51. Каганов М.И., Кравченко В.Я., Нацик В.Д. — УФН, 1973, т. 111, с. 655.
52. Бойко Ю.И., Клиничук Ю.И. — Порошковая металлургия, 1981, № 3, с. 41.



53. Мелан Э., Паркус Г. Термоупругие напряжения, вызываемые стационарным температурным полем. — М.: Физматгиз, 1958.
54. Бойко Ю.И., Гегузин Я.Е., Клиничук Ю.И. — Письма ЖЭТФ, 1979, т. 30, с. 168.
55. Бойко Ю.И., Гегузин Я.Е., Клиничук Ю.И. — ЖЭТФ, 1981, т. 81, с. 2175.
56. Гегузин Я.Е., Дзюба А.С., Мацокин В.П. — УФЖ, 1984, т. 29, с. 147.
57. Brown L.M., Woochoose G.R. — *Phyl. Mag.*, 1970, v. 21, p. 329.
58. Гегузин Я.Е., Кононенко В.Г. — Порошковая металлургия, 1983, № 3, с. 21.
59. Бойко Ю.И., Гегузин Я.Е., Кононенко В.Г., Фридрих Э., Шатт В. — Порошковая металлургия, 1980, № 10, с. 14.

#### К главе 4

1. Пинес Б.Я. — ЖТФ, 1956, т. 26, с. 2086.
2. Дзюба А.С. Автореф. канд. дисс. — Харьков: Изд-во ХГУ, 1974.
3. Darken L.S. — *Trans. AIME*, 1948, v. 174, p. 184.
4. Smigelskas A.D., Kirkendall E.O. — *Trans. AIME*, 1947, v. 171, p. 130.
5. Гегузин Я.Е. — УФН, 1957, т. 61, с. 217.
6. Гегузин Я.Е., Бойко Ю.И., Парицкая Л.Н. — ДАН СССР, 1967, т. 173, с. 323.
7. Гегузин Я.Е., Нгуен-Чонг-Бао, Парицкая Л.Н. — ФММ, 1969, т. 27, с. 450.
8. Stroh A.N. — *Proc. Roy. Soc. (A)*, 1953, v. 218, p. 391.
9. Stroh A.N. — *Proc. Roy. Soc. (A)*, 1954, v. 223, p. 404.
10. Пинес Б.Я. Очерки по металлофизике. — Харьков: Изд-во ХГУ, 1961.
11. Resnic R., Seigle L. — *J. Inst. Met.*, 1957, v. 9, p. 45.
12. Barnes R.S. — *Proc. Phys. Soc.*, 1952, v. 65, p. 512.
13. Пинес Б.Я., Гегузин Я.Е. — ЖТФ, 1953, т. 23, с. 1559.
14. Гегузин Я.Е., Пек-Ен-Гин. — ЖТФ, 1954, т. 24, с. 1626.
15. Гегузин Я.Е., Парицкая Л.Н. — ФММ, 1965, т. 19, с. 94.
16. Гегузин Я.Е., Герловская Л.В., Гладких Н.Т., Палатник Л.С., Парицкая Л.Н. — ФММ, 1965, т. 20, с. 636.
17. Гегузин Я.Е., Кудин А.М., Парицкая Л.Н. — ФММ, 1978, т. 45, с. 1284.
18. Лыков А.В. — Теория теплопроводности. — М.: Металлургия, 1958.
19. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность в твердых телах. — М.: Наука, 1964.
20. Larsson L.E., Karlsson B. — *Mat. Sc. and Eng.*, 1975, v. 20, p. 155.
21. Karlsson B., Larsson L.E. — *Mat. Sc. and Eng.*, 1975, v. 20, p. 161.
22. Тимошенко С.П., Гудьер Дж. Теория упругости: Пер. с англ./Под ред. Г.С. Шапиро. — М.: Наука, 1975.
23. Grünberg G.A. — *Z. Phys.*, 1926, Bd 35, S. 548.
24. Гегузин Я.Е., Клиничук Ю.И., Парицкая Л.Н. — ФММ, 1977, т. 43, с. 602.
25. Гегузин Я.Е., Клиничук Ю.И., Мацокин В.П. — ФизХОМ, 1979, № 6, с. 136.
26. Коттрел А.Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах: Пер. с англ./Под ред. А.Г. Рахигадта. — М.: Металлургия, 1958.
27. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. — М.: Наука, 1979.
28. Фридель Дж. Дислокации: Пер. с англ./Под ред. А.Л. Ройтбурда. — М.: Мир, 1967.
29. Stablein P., Kuczynski G.C. — *Acta Met.*, 1963, v. 11, p. 1327.
30. Гегузин Я.Е., Парицкая Л.Н. — ФММ, 1962, т. 13, с. 591.
31. Gorsky W.S. — *Sow. Phys.*, 1935, v. 8, p. 457.
32. Шишлянникова Л.М., Конторович С.И., Давыдов В.В., Гегузин Я.Е., Шукин Е.Д. — Порошковая металлургия, 1976, № 8, с. 40.
33. Гегузин Я.Е., Конторович С.И., Шукин Е.Д. — ФизХОМ, 1978, № 6; с. 105.
34. Гегузин Я.Е. — ФММ, 1959, т. 7, с. 572.
35. Kuczynski G.C., Hatsumura G., Gullity D. — *Acta Met.*, 1960, v. 8, p. 209.
36. Пинес Б.Я. — ЖТФ, 1952, т. 22, с. 1985.
37. Гегузин Я.Е., Овчаренко Н.Н. — Доповіди АН УРСР, 1955, № 6, с. 537.
38. Дерягин Б.В. — ДАН СССР, 1946, т. 51, с. 357.
39. Trillat J., Fritz R. — *J. Chem. Phys.*, 1938, v. 35, p. 45.
40. Горюнов Ю.В., Перцев Н.В., Сумм Б.Д., Шукин Е.Д. — ДАН СССР, 1962 т. 146, с. 638.
41. Попов А.А. — Зав. лаб., 1951, № 6, с. 684.
42. Глазман М.Х., Гершунс А.Б., Гегузин Я.Е. — ЖПХ, 1953, т. 26, с. 1223.

43. Гегузин Я.Е., Дзюба А.С. – *Металлофизика*, 1980, т. 2, с. 105.
44. Найдич Ю.В., Лавриненко И.А., Петрищев В.Я. – *Порошковая металлургия*, 1965, № 2, с. 26.
45. Еременко В.Н., Найдич Ю.В., Лавриненко И.А. – *Порошковая металлургия*, 1962, № 4, с. 72.
46. Найдич Ю.В., Лавриненко И.А., Еременко В.Н. – *Порошковая металлургия*, 1964, № 1, с. 5.
47. Найдич Ю.В., Лавриненко И.А., Еременко В.Н. – В кн.: *Сборник докладов на VII Всесоюзной научно-технической конференции по порошковой металлургии.* – Ереван, 1964, с. 72.
48. Найдич Ю.В., Лавриненко И.А., Еременко В.Н. – В кн.: *Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии.* – Киев: Изд-во АН СССР, 1963, с. 172.
49. Найдич Ю.В., Лавриненко И.А. – *Порошковая металлургия*, 1965, № 10, с. 41.
50. Найдич Ю.В., Лавриненко И.А. – *Порошковая металлургия*, 1967, № 9, с. 32.
51. Найдич Ю.В., Лавриненко И.А. – В кн.: *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах.* – Нальчик, 1965, с. 129.
52. Lee V., Parravano G. – *J. Appl. Phys.*, 1959, v. 30, p. 1375.
53. Kingery W.D. – *J. Appl. Phys.*, 1959, v. 30, p. 301.
54. Гегузин Я.Е. *Макроскопические дефекты в металлах.* – М.: *Металлургиздат*, 1962.
55. Kuczynski G.C., Alexander V.H. – *J. Appl. Phys.*, 1951, v. 22, p. 344.
56. Parravano G. – In: *Reactivity of Solids.* – Amsterdam, 1961, p. 125.

#### К главе 5

1. Nelson R.S., Mazej V.J., Barnes R.S. – *Phil. Mag.*, 1964, v. 11, p. 91.
2. Гегузин Я.Е., Парицкая Л.Н. – *ФММ*, 1961, т. 12, с. 900.
3. Гегузин Я.Е., Овчаренко Н.Н., Парицкая Л.Н. – *ДАН СССР*, 1961, т. 141, с. 603.
4. Гегузин Я.Е., Овчаренко Н.Н. – *ФТТ*, 1962, т. 4, с. 3110.
5. Herring C. – In: *The physics of powder metallurgy*/Ed. Kingston W.E. – N.Y.: Mc Graw-Hill, 1951, p. 143.
6. Клейн Г.А., Крахмалев В.А. – *Кристаллография*, 1967, т. 12, с. 1096.
7. Koponen V.G., Kiihak B. – *Sci. Sint.*, 1977, v. 9, p. 167.
8. Гегузин Я.Е. – *ФММ*, 1973, т. 36, с. 790.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц И.М. *Теория упругости.* – М.: *Наука*, 1967.
10. Лифшиц И.М., Гегузин Я.Е. – *ФТТ*, 1965, т. 7, с. 62.

#### К главе 6

1. Гегузин Я.Е., Лифшиц И.М. – *ФТТ*, 1962, т. 4, с. 1326.
2. Френкель Я.И. – *ЖЭТФ*, 1946, т. 16, с. 29.
3. Лифшиц И.М. – *ЖЭТФ*, 1963, т. 44, с. 1349.
4. Гегузин Я.Е., Мацокин В.П. – *ФТТ*, 1966, т. 8, с. 2558.
5. Гегузин Я.Е. – *ДАН СССР*, 1953, т. 92, с. 45.
6. Гегузин Я.Е. – *Труды физ.отд. физ.-мат. ф-та ХГУ*, 1953, № 4, с. 119.
7. Kuczynski G.C. – In: *Konf. Metallurgi Proszkow.* – Krakow, 1963, p. 24.
8. Гегузин Я.Е. – *ФММ*, 1973, т. 36, с. 790.
9. Alexander V.H., Balluffi R.W. – *Acta Met.*, 1957, v. 5, p. 666.
10. Parravano G. – In: *Reactivity of Solids.* – Amsterdam, 1961, p. 83.
11. Van Burren H.G., Hornstra J. – In: *Reactivity of Solids.* – Amsterdam, 1961, p. 105.
12. Лифшиц И.М., Шикин В.Б. – *ФТТ*, 1964, т. 6, с. 2780.
13. Гегузин Я.Е., Овчаренко Н.Н., Парицкая Л.Н. – *ФММ*, 1962, т. 13, с. 591.
14. Гегузин Я.Е., Овчаренко Н.Н., Парицкая Л.Н. – *ДАН СССР*, 1961, т. 141, с. 603.
15. Clapson V., Robins V. – *Powd. Met.*, 1959, v. 2, p. 36.
16. Hart E.V. – *Acta Met.*, 1964, v. 12, p. 731.
17. Жуховицкий А.А., Геодокян В.А. – *ДАН СССР*, 1955, т. 102, с. 301.
18. Morrison H. – *Phil. Mag.*, 1965, v. 12, p. 985.
19. Mullins W.W. – *J. Appl. Phys.*, 1957, v. 28, p. 333.
20. Nichols F., Mullins W. – *J. Appl. Phys.*, 1965, v. 36, p. 1826.
21. Чернов А.А. – *УФН*, 1961, т. 73, с. 277.

22. *Burton W., Cabrera N., Frank F.* – *Phil. Mag.*, 1951, v. 24, p. 299.
23. *Гегузин Я.Е., Овчаренко Н.Н.* – *Кристаллография*, 1962, т. 6, с. 239.
24. *Seers G.W.* – *J. Chem. Phys.*, 1956, v. 24, p. 868.
25. *Гегузин Я.Е., Овчаренко Н.Н.* – *Кристаллография*, 1966, т. 11, с. 272.
26. *Гегузин Я.Е.* Макроскопические дефекты в металлах. – М.: Металлургиздат, 1962.
27. *Гегузин Я.Е., Кононенко В.Г., Чан Киеу Зунг.* – *УФЖ*, 1983, т. 28, с. 1035.
28. *Гегузин Я.Е., Кононенко В.Г., Чан Киеу Зунг.* – *УФЖ*, 1983, т. 27, с. 1175.
29. *Кононенко В.Г., Гегузин Я.Е.* – *Кристаллография*, 1981, т. 26, с. 157.
30. *Гегузин Я.Е., Кружанов В.С.* – *Порошковая металлургия*, 1974, № 8, с. 22.
31. *Кипарисов С.С., Румитский Л.З., Левинский Ю.В., Никифоров Д.А.* – *Порошковая металлургия*, 1974, № 12, с. 30.
32. *Левинский Ю.В.* – *Порошковая металлургия*, 1977, № 2, с. 16.
33. *Левинский Ю.В.* – *Порошковая металлургия*, 1979, № 3, с. 21.
34. *Левинский Ю.В., Пакулин В.П.* – *Порошковая металлургия*, 1979, № 6, с. 34.
35. *Чернов А.А.* – *ЖЭТФ*, 1956, т. 31, с. 10.
36. *Леммлейн Г.Г.* – *ДАН СССР*, 1952, т. 85, с. 325.
37. *Фастов Н.* – В кн.: *Проблемы металловедения и физики металлов.* – М.: Металлургиздат, 1953, № 5, с. 595.
38. *Гегузин Я.Е., Овчаренко Н.Н.* – *ДАН СССР*, 1965, т. 163, с. 621.
39. *Кривоглаз М.А., Масюкевич А.М., Рябошапка К.П.* – *ФММ*, 1967, т. 23, с. 200.
40. *Гегузин Я.Е., Бойко Ю.И., Парицкая Л.Н.* – *ФММ*, 1967, т. 24, с. 418.
41. *Михлин Э.Я.* – *ФТТ*, 1964, т. 6, с. 2819.
42. *Гегузин Я.Е., Дзюба А.С., Слезов В.В.* – *ФТТ*, 1972, т. 14, с. 471.
43. *Чернов А.А.* – *Кристаллография*, 1956, т. 1, с. 583.
44. *Гегузин Я.Е., Кривоглаз М.А.* Движение макроскопических включений в твердых телах. – М.: Металлургия, 1971.
45. *Barnes R.S., Mazeu B.J.* – *Proc. Roy. Soc.*, 1964, v. 275, p. 47.
46. *Косевич А.М.* – *ФТТ*, 1965, т. 7, с. 445.
47. *Лифшиц И.М., Гегузин Я.Е.* – *ФТТ*, 1965, т. 7, с. 62.
48. *Гегузин Я.Е., Дзюба А.С., Овчаренко Н.Н.* – *ДАН СССР*, 1972, т. 205, с. 560.
49. *Ройтбурд А.Л.* – *ФТТ*, 1981, т. 23, с. 1074.

#### К главе 7

1. *Гегузин Я.Е., Кононенко В.Г.* – *ФТТ*, 1973, т. 15, с. 3550.
2. *Слезов В.В.* – *ФТТ*, 1974, т. 16, с. 785.
3. *Гегузин Я.Е., Дзюба А.С., Косевич А.М.* – *ФТТ*, 1963, т. 5, с. 2219.
4. *Odqvist F.* – *Acta Politechnica*, 1953, v. 2, p. 125.
5. *Качанов Л.М.* Теория ползучести. – М.: Физматгиз, 1960.
6. *Гегузин Я.Е., Рабец В.Л., Чернышов А.А.* – *ФТТ*, 1963, т. 5, с. 891.
7. *Brown L.M., Woolhouse G.R.* – *Phil. Mag.*, 1970, v. 21, p. 329.
8. *Гегузин Я.Е., Кононенко В.Г.* – *ФизХОМ*, 1981, № 1, с. 131.
9. *Matthews J.W.* – *Scr. Mat.*, 1971, v. 5, p. 1053.
10. *Evans R.A., Wronski A.S., Redfern V.A.* – *Phil. Mag.*, 1974, v. 29, p. 1381.
11. *Хирт Дж., Лотте И.* Теория дислокаций: Пер. с англ./Под ред. Э.М. Надгорного и Ю.А. Осипьяна. – М.: Атомиздат, 1972.
12. *Ahlquist C.N., Casca-Neri R., Nix W.D.* – *Acta Met.*, 1970, v. 6, p. 663.
13. *Ahlquist C.N., Nix W.D.* – *Acta Met.*, 1971, v. 19, p. 373.
14. *Кононенко В.Г.* – *Порошковая металлургия*, 1981, № 11, с. 43.
15. *Фридель Дж.* Дислокации: Пер. с англ./Под ред. А.Л. Ройтбурда. – М.: Мир, 1967.
16. *Гегузин Я.Е., Емец А.К., Кононенко В.Г.* – *ФТТ*, 1975, т. 17, с. 2984.
17. *Гегузин Я.Е., Кононенко В.Г., Чан Ван Тоан.* – *Порошковая металлургия*, 1976, № 2, с. 26.
18. *Гегузин Я.Е., Кононенко В.Г.* – *УФЖ*, 1981, т. 26, с. 619.
19. *Кононенко В.Г., Кийбак Б.* – *УФЖ*, 1977, т. 22, с. 1956.
20. *Гегузин Я.Е., Кононенко В.Г., Хайхлер В.* – *ФизХОМ*, 1980, № 3, с. 96.
21. *Дамаск А., Динс Дж.* Точечные дефекты в металлах: Пер. с англ./Под ред. Б.Я. Любова. – М.: Мир, 1966.

1. Mackenzie J.K. – Proc. Roy. Soc., 1950, v. 63, p. 1.
2. Mackenzie J.K., Shuttleworth R. – Proc. Phys. Soc., 1949, v. 62, p. 833.
3. Лифшиц И.М., Слезов В.В. – ЖЭТФ, 1958, т. 35, с. 479.
4. Лифшиц И.М., Слезов В.В. – ФТТ, 1959, т. 1, с. 1401.
5. Гегузин Я.Е., Кривоглаз М.А. – Движение макроскопических включений в твердых телах. – М.: Металлургия, 1971.
6. Гегузин Я.Е., Дзюба А.С. – Порошковая металлургия, 1972, № 6, с. 22.
7. Гарбер Р.И., Коган В.С., Поляков Л.М. – ЖЭТФ, 1958, т. 35, 1364.
8. Rhines F.N., Birchenal C.E., Hughes L.A. – J. Metals, 1950, Bd. 188, p. 378.
9. Гегузин Я.Е., Парицкая Л.Н. – Порошковая металлургия, 1962, № 5, с. 20.
10. Гегузин Я.Е. Макроскопические дефекты в металлах. – М.: Металлургиздат, 1962.
11. Brett Z., Seigle L. – Acta Met., 1963, v. 11, p. 467.
12. Гегузин Я.Е., Парицкая Л.Н. – ДАН СССР, 1961, т. 141, с. 833.
13. Пинес Б.Я., Суренко А.Ф. – ФТТ, 1965, т. 7, с. 687.
14. Пинес Б.Я., Суренко А.Ф. – ФММ, 1966, т. 22, с. 392.
15. Navara E., Easterling K.E. – Phys. Sint., 1971, v. 3, p. 73.
16. Jodkhindi M.M., Tendolkar J. S. – Sci. Sint., 1976, v. 8, p. 29.
17. Ray K.K., Purohit H.M., Tendolkar J.S. – Sci. Sint., 1981, v. 13, p. 165.
18. Гегузин Я.Е., Нгуен Чонг Бао, Парицкая Л.Н. – ДАН СССР, 1970, т. 190, с. 569.
19. Лифшиц И.М., Гегузин Я.Е. – ФТТ, 1965, т. 7, с. 62.
20. Lifschiz I.M., Kosevitch A.M., Geguzin Ya.E. – J. Phys. Chem. Solids, 1967, v. 28, p. 783.
21. Coble R.L. – J. Appl. Phys., 1961, v. 32, p. 787.
22. Лифшиц И.М., Шикин В.Б. – ФТТ, 1964, т. 6, с. 1735.
23. Рейнер М. Реология: Пер. с англ./Под ред. Э.И. Григольюка. – М.: Наука, 1965.
24. Скороход В.В. Реологические основы теории спекания. – Киев: Наукова думка, 1972.
25. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. – М.: Наука, 1967.
26. Гегузин Я.Е., Маркон Л.О., Пинес Б.Я. – Труды физ. отд. физ.-мат. ф-та ХГУ, 1953, № 4, с. 85.
27. Федорченко И.М., Андриевский Р.А. – ДАН УССР, 1959, № 3, с. 95.
28. Гегузин Я.Е., Сухаревский Б.Я. – ЖТФ, 1954, т. 24, № 9, с. 1613.
29. Geguzin Ya.E., Dzuba A.S. – Phys. Sinter., 1973, v. 5, p. 1.
30. Wagner C. – Z. für Electrochemie, 1961, Bd 65, S. 581.
31. Masuda Y., Watanabe R. – In: Sintering Processes: Material Science Research./Ed. Kuczynski G.C. – N.Y.; L.: Plenum Press, 1980, v. 13, p. 3.

1. Бойко Ю.И., Лахтерман Р.Б. – Порошковая металлургия, 1976, № 8, с. 31.
2. Гегузин Я.Е. – ЖТФ, 1954, т. 24, с. 1622.
3. Ехнер Н.Е. – In: Reviews on Powder Metallurgy and Physical Ceramics, v.I. Freund Publishing House, 1979, p. 11.
4. Petzow G., Exner H.E. – Z. Metallkunde, 1976, Bd 67, S. 611.
5. Ross J.W., Miller W.A., Weatherly G.C. – Acta Met., 1982, v. 30, p. 203.
6. Дьяченко С.С., Павлик Я.С. – Научные доклады Высшей школы: Металлургия, 1958, № 4, с. 79.
7. Андриевский Р.А., Федорченко И.М. – Инженерно-физический журнал, 1960, т. 3, с. 83.
8. Гегузин Я.Е., Старцев В.И. – Кристаллография, 1960, т. 5, с. 295.
9. Пинес Б.Я., Гегузин Я.Е. – ЖТФ, 1953, т. 23, с. 2078.
10. Giseron G., Lacombe P. – Compt. Rend., 1955, v. 241, p. 409.
11. Giseron G., Lacombe P. – Compt. Rend., 1956, v. 243, p. 951.
12. Giseron G., Lacombe P. – Rev. Met., 1955, v. 52, p. 771.
13. Гегузин Я.Е., Овчаренко Н.Н. – Изв. вузов, Черная металлургия, 1960, с. 165.
14. Гальперина Л.И., Гегузин Я.Е., Пинес Б.Я. – Труды физ. отд. физ.-мат. ф-та ХГУ, 1953, № 4, с. 97.
15. Гальперина Л.И., Гегузин Я.Е., Пинес Б.Я., Смушков И.В. – ДАН СССР, 1953, т. 88, с. 265.
16. Гегузин Я.Е., Пинес Б.Я., Смушков И.В. – Труды физ. отд. физ.-мат. ф-та ХГУ, 1953, № 4, с. 111.

17. Гегузин Я.Е. – ДАН СССР, 1959, т. 124, с. 1045.
18. Гегузин Я.Е., Овчаренко Н.Н. – ФММ, 1959, т. 8, с. 714.
19. Гегузин Я.Е., Парицкая Л.Н. – ФММ, 1960, т. 9, с. 69.
20. Aschby M.F., Verral K.A. – Acta Met., 1973, v. 21, p. 149.
21. Гегузин Я.Е. – ФТТ, 1975, т. 17, с. 1950.
22. Гегузин Я.Е. – ДАН СССР, 1976, т. 229, с. 601.
23. Гегузин Я.Е., Клиничук Ю.И. – Порошковая металлургия, 1976, № 7, с. 17.
24. Friedrich E., Schatt W. – Powd. Met. Intern., 1981, v. 13, p. 15.
25. Schatt W., Friedrich E. – Powd. Met., 1980, v. 23, p. 193.
26. Friedrich E., Schatt W. – In: Proc. VII Intern. Pulvermet. Tagung, DDR, Dresden, 1981, Bd 2, S. 121.
27. Тимошенко С.П., Гудьер Дж. Теория упругости: Пер. с англ./Под ред. Г.С. Шапиро. – М.: Наука, 1975.
28. Гегузин Я.Е. – ФММ, 1958, т. 6, с. 650.
29. Скороход В.В. Реологические основы теории спекания. – Киев: Наукова думка, 1972, с. 147.
30. Милиц Р.С. – ДАН СССР, 1958, 118, с. 543.
31. Милиц Р.С. – ДАН СССР, 1959, с. 124, с. 1240.
32. Гегузин Я.Е., Макаровский Н.А., Водкин П.В. – Порошковая металлургия, 1984, № 4, с. 531.
33. Гегузин Я.Е. Почему и как исчезает пустота. – М.: Наука, 1976.
34. Гегузин Я.Е., Парицкая Л.Н., Богданов В.В., Новиков В.И. – ФММ, 1983, т. 55, с. 768.
35. Гегузин Я.Е., Парицкая Л.Н. – Порошковая металлургия, 1962, № 5, с. 20.
36. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. – М.: Металлургиздат, 1958.
37. Дехтярева Э.В. – Изв. АН СССР: Неорганические материалы, 1965, т. 1, с. 281.
38. Дехтярева Э.В. – ДАН СССР, 1965, т. 165, с. 372.
39. Дехтярева Э.В. – Изв. АН СССР: Неорганические материалы, 1966, т. 2, с. 2058.
40. Coble R.L. – Patent USA, № 3.026.177, 20.3.1962.
41. Ивенсен В.А. – ЖТФ, 1947, т. 17, с. 1301.
42. Ивенсен В.А. – ЖТФ, 1947, т. 17, с. 1315.
43. Ивенсен В.А. – ЖТФ, 1948, т. 18, с. 290.
44. Ивенсен В.А. – ЖТФ, 1950, т. 20, с. 1482.
45. Ивенсен В.А. – ЖТФ, 1950, т. 20, с. 1490.
46. Goetzel C.G. – Metal and Alloys, 1940, v. 11, p. 30.
47. Grube G., Schlecht L. – Z. Electrochemie, 1938, Bd 44, S. 367.
48. Tikkanen M.H., Lasaari S.V. – In: Int. Powd. Met. Conf. – N.Y., 1965, p. 42.
49. Гегузин Я.Е., Махонин В.М., Пинес Б.Я. – Труды физ. отд. физ.-мат. ф-та ХГУ, 1953, № 4, с. 103.
50. Mackenzie J., Shuttleworth R. – Proc. Phys. Soc., 1949, v. 62, p. 833.
51. Гегузин Я.Е., Маркон Л.О., Пинес Б.Я. – Труды физ. отд. физ.-мат. ф-та ХГУ, 1953, № 4, с. 85.
52. Гегузин Я.Е., Маркон Л.О., Пинес Б.Я. – ДАН СССР, 1952, т. 87, с. 577.
53. Гегузин Я.Е., Сухаревский Б.Я. – ЖТФ, 1954, т. 24, с. 1613.
54. Дехтярева Э.В., Кайнарский И.С. – Изв. АН СССР: Неорганические материалы, 1966, т. 2, с. 49.
55. Murray P., Layva D., Williams J. – In: Ceramic fabrication Processes. – N.Y., 1958, p. 112.
56. Гегузин Я.Е. – ДАН СССР, 1960, т. 135, с. 829.
57. Миснар А. Теплопроводность твердых тел. – М.: Мир, 1968.
58. Гегузин Я.Е., Поляков Л.М. – ФТТ, 1961, т. 3, с. 520.
59. Тучинский Л.И. – Порошковая металлургия, 1982, № 11, с. 24.

#### К главе 10

1. Гегузин Я.Е. – ФММ, 1956, т. 2, с. 406.
2. Пинес Б.Я., Сухинин Н.И. – ЖТФ, 1956, т. 26, с. 2100.
3. Еременко В.Н., Соломко В.П. – Труды Ин-та черной металлургии АН УССР, 1954, № 8, с. 80.
4. Пинес Б.Я., Сиренко А.Ф. – ЖТФ, 1959, т. 29, с. 653.

5. Гегузин Я.Е. – Труды физ. отд. физ.-мат. ф-та ХГУ, 1958, № 7, с. 267.
6. Thummler F., Thomma W. – In: Int. Powd. Met. Conf. – N.Y., 1965, p. 36.
7. Пинес Б.Я., Сиренко А.Ф. – ЖТФ, 1958, т. 28, с. 150.
8. Гегузин Я.Е., Пек-Ен-Гин. – ЖТФ, 1954, т. 24, с. 1626.
9. Barnes R.S. – Proc. Roy. Soc., 1952, v. 65, p. 512.
10. Van der Merve J.H. – Proc. Phys. Soc., 1950, v. 63A, p. 616.
11. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. – М.: Наука, 1979.
12. Гегузин Я.Е., Клиничук Ю.И., Парицкая Л.Н. – Порошковая металлургия, 1973, № 5, с. 30.
13. Hart E.W. – Acta Met., 1957, v. 5, p. 597.
14. Гегузин Я.Е., Парицкая Л.Н. – ФММ, 1960, т. 9, с. 69.
15. Андриевский Р.А., Федорченко И.М. – Изв. АН СССР: ОТН, 1961, № 3, с. 50.
16. Федорченко И.М., Иванова И.И. – Порошковая металлургия, 1966, № 9, с. 16.
17. Brophi J.H. – In: Powder Metallurgy. – N.Y., 1961, p. 113.
18. Brophi J.H. – Trans. AIME, 1962, v. 224, p. 797.
19. Brophi J.H. – Trans. AIME, 1963, v. 227, p. 598.
20. Brophi J.H. – Trans. AIME, 1961, v. 221, p. 1275.
21. Федорченко И.М., Иванова И.И. – Порошковая металлургия, 1966, № 10, с. 31.
22. Федорченко И.М., Андриевский Р.А. Основы порошковой металлургии. – Киев: Изд-во АН УССР, 1961.
23. Agte C. – Hutnicho listy, 1953, v. 8, p. 227.
24. Vacek J. – Planseeberichte für Pulvermetallurgie, 1959, Bd 7, p. 6.
25. Гегузин Я.Е., Кубец В.И., Клиничук Ю.И., Чеканов М.И. – ФММ, 1977, т. 44, с. 892.
26. Кубец В.И., Клиничук Ю.И. – ФММ, 1976, т. 42, с. 652.
27. Broeder F.J.A. – Acta Met., 1972, v. 20, p. 319.
28. Ту К.Н. – J. Appl. Phys., 1977, v. 48, p. 3400.
29. Sahn J.M., Pan J.D., Balluffi R.W. – Scr. Met., 1979, v. 13, p. 503.
30. Hillert M., Purdy J.R. – Acta Met., 1978, v. 26, p. 333.
31. Гегузин Я.Е., Кагановский Ю.С., Парицкая Л.Н. – ФММ, 1982, т. 54, с. 137.
32. Итин В.И., и др. – Изв. вузов: Физика, 1965, № 2, с. 139.
33. Cannon H.S., Lenel F.V. – In: Plansee Proceedings, 1952, p. 106.
34. Gurland J., Norton J.T. – J. Met., 1952, v. 4, p. 1051.
35. Lenel F.V. – Trans. AIME, 1948, v. 175, p. 878.
36. Lenel F.V. – Phys. Powd. Met., 1951, v. 14, p. 238.
37. Kingery W.D. – J. Appl. Phys., 1959, v. 30, p. 300.
38. Пинес Б.Я., Сиренко А.Ф., Сухинин Н.И. – ЖТФ, 1957, т. 27, с. 1893.
39. Еременко В.Н., Найдич Ю.В., Лавриненко И.А. – Порошковая металлургия, 1962, № 4, с. 72.
40. Найдич Ю.В., Лавриненко И.А., Еременко В.Н. – Порошковая металлургия, 1964, № 1, с. 19.
41. Kingery W.B., Navisiman M.D. – J. Appl. Phys., 1959, v. 30, p. 307.
42. Найдич Ю.В., Лавриненко И.А., Еременко В.Н. – Порошковая металлургия, 1962, № 1, с. 5.
43. Krupkowski A., Rutkowski W. – J. Inst. Met., 1951, v. 9, p. 297.
44. Beggs R.K. – J. Met., 1951, v. 3, p. 37.
45. Peifer H.R. – Trans. AIME, 1960, v. 218, p. 472.
46. Graham J., Weymouth J.H., Williams J.S. – J. Auster. Inst. Met., 1963, v. 8, p. 260.
47. Price C.H.S., Smithels C.J., Williams S.V. – J. Inst. Met., 1938, v. 62, p. 239.
48. Cech B. – Neue Hutte, 1953, Bd 3, S. 5.
49. Знатокова Т.Н., Лихтман В.И. – ФММ, 1957, т. 4, с. 511.
50. Elliot J.E. – Metallurgia, 1959, v. 59, № 351, p. 27.
51. Tümmler F. – Planseeberichte für Pulvermetallurgie, 1958, Bd 6, S. 2.
52. Лифшиц И.М., Слезов В.В. – ЖЭТФ, 1958, т. 35, с. 1401.
53. Wagner C. – Z. Electrochemie, 1961, Bd 65, S. 581.
54. Masuda Y., Watanabe R. – In: Sintering Processes: Material Science Research/Ed. Kuczynski G.C. – N.Y.; L.: Plenum Press, 1980, v. 13, p. 3.
55. Huppmann W., Kayser W., Yoon D., Petzow G. – Powd. Met. Intern., 1979, v. 11, p. 1.
56. Kaysser W., Huppmann W., Petzow G. – Powd. Met., 1980, v. 2, p. 86.
57. Huppmann W., Petzow G. – In: Sintering Processes: Material Science Research, v. 14/Ed. Kuczynski G.C. – N.Y.; L.: Plenum Press, 1980, p. 189.

## ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

$A$  – работа, эрг.

$a$  – параметр кристаллической решетки, см.

$b$  – длина вектора Бюргерса, см.

$c, c_v, c_{ад}$  – концентрация, концентрация вакансий "v" и адатомов "ад".

$D, D_a, D_v, D_g, D_S, D_{ад}, D_{гр}$  – коэффициент диффузии, коэффициент диффузии атомов "а", вакансий "v", газа "г", адатомов "ад", коэффициент поверхностной "S" и граничной "гр" диффузии, см<sup>2</sup>/с.

$d$  – плотность вещества, г/см<sup>3</sup>.

$E$  – модуль Юнга, дин/см<sup>2</sup>.

$F, F_{дв}, F_{к}, F_{г}, F_{↓}, F_e$  – сила движущая "дв", капиллярного "к" и гравитационного "г" происхождения, сила прижимающая "↓" и сила электронного увеличения дислокаций "e", дин.

$\bar{\epsilon}$  – свободная энергия системы, эрг.

$G$  – модуль сдвига, дин/см<sup>2</sup>.

$g$  – ускорение свободного падения, см/с<sup>2</sup>.

$H$  – энтальпия, эрг.

$h$  – линейный размер, см.

$I$  – ток, А.

$J, J_v, J_a, J_{гр}$  – плотность потока, плотность потока вакансий "v", атомов "а", граничная "гр", см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>.

$j$  – плотность тока, А/м<sup>2</sup>.

$K, K_L, K_{п}$  – кривизна, кривизна дислокационной петли "L", перешейка "п", см<sup>-1</sup>.

$k$  – постоянная Больцмана, эрг/К.

$L, L_c$  – линейный размер, линейный размер дислокационного скопления "с", см.

$l, l_b, l_p$  – линейный размер, линейный размер блока "б" и дислокационной петли "р", см.

$m$  – масса прессовки.

$n$  – число частиц в единице объема, см<sup>-3</sup>.

$N, N_j$  – число единиц, число дислокаций в скоплении "i".

$P, P_g, P_k$  – давление, давление газа "г" и капиллярного происхождения "к", дин/см<sup>2</sup>.

$P_F$  – фермиевский импульс электрона "F", г·см/с.

$Q$  – теплота, эрг.

$q$  – тепловой поток, эрг/с.

$R, R_{п}$  – радиус кривизны, радиус дислокационной петли "п", см.

$r, r_0$  – радиус кривизны, радиус дислокационного ядра "0", см.

$S$  – площадь поверхности, см<sup>2</sup>.

$T, T_f$  – абсолютная температура, температура фазового перехода "f", К, °С.

$t$  – время, с.

- $U_0$  – энергия смещения, эрг.  
 $u$  – смещение, см.  
 $V, V_L, V_{II}$  – объем, объем дислокационной петли "L", объем пор "п", см<sup>3</sup>.  
 $v, v_L$  – скорость, скорость движения дислокации "L", см/с.  
 $v_T$  – скорость изменения температуры, К/с.  
 $W, W_S, W_y$  – энергия, энергия поверхностная "S" и упругая "y", эрг.  
 $w$  – энергия дефекта упаковки, эрг.  
 $Z$  – координационное число.  
 $\alpha, \alpha_L, \alpha_S, \alpha_{SL}$  – поверхностная энергия на границе фаз: "L" – на границе жидкость – газ, "S" – на границе твердое – газ и на границе твердое – жидкое "SL", эрг/см<sup>2</sup>.  
 $\beta$  – кинетический коэффициент, см<sup>-2</sup> · с<sup>-1</sup>.  
 $\gamma$  – температурный коэффициент расширения, К<sup>-1</sup>.  
 $\Gamma$  – частота, с<sup>-1</sup>.  
 $\delta$  – линейный размер, см.  
 $\delta_{ik}$  – символ Кронекера.  
 $\epsilon$  – деформация.  
 $\dot{\epsilon}$  – скорость деформации, с<sup>-1</sup>.  
 $\eta, \eta^*, \eta_{гр}, \eta_0$  – вязкость, вязкость эффективная "\*\*", граничная "гр" и беспористой среды "0", П.  
 $\kappa$  – изотермический коэффициент сжимаемости, см<sup>2</sup>/дин.  
 $\kappa$  – коэффициент текучести, П<sup>-1</sup>.  
 $L$  – линейный размер, см.  
 $\lambda$  – линейный размер, см.  
 $\lambda$  – длина свободного пробега, см.  
 $\mu$  – химический потенциал, эрг.  
 $\Pi$  – пористость.  
 $\rho$  – плотность дислокаций, см<sup>-2</sup>.  
 $\sigma, \sigma_{обр}, \sigma_{\kappa}$  – напряжения, обратные напряжения "обр" и напряжения капиллярного происхождения "κ", дин/см<sup>2</sup>.  
 $\sigma_c$  – пороговое напряжение по отношению к скольжению дислокаций, дин/см<sup>2</sup>.  
 $\sigma_p$  – порог Пайерлса, дин/см<sup>2</sup>.  
 $\tau$  – время, с.  
 $\nu$  – коэффициент Пуассона.  
 $\nu$  – частота колебаний, с<sup>-1</sup>.  
 $\Phi$  – термодинамический потенциал, эрг.  
 $\varphi$  – угол.  
 $\chi$  – коэффициент объемной вязкости, П.  
 $\psi$  – угол.  
 $\omega$  – атомный объем, см<sup>3</sup>.



**Яков Евсеевич Гегузи**

**ФИЗИКА  
СПЕКАНИЯ**

Редакторы *А.С. Дзюба, Н.А. Михалина*

Технический редактор *В.В. Лебедева*

Корректоры *Т.В. Обод, Т.А. Печко*

Набор осуществлен в издательстве  
на наборно-печатающих автоматах .

ИБ № 12178

Сдано в набор 05.12.83. Подписано к печати 24.02.84  
Т — 07227. Формат 60 X 90 1/16. Бумага офсетная № 2  
Гарнитура Пресс—Роман. Печать офсетная  
Усл.печ. 19,5. Усл. кр.-отт. 19,5. Уч.-изд.-л. 22,74  
Тираж 3200 экз. Тип зак.98 Цена 3р. 90к.

Издательство "Наука"

Главная редакция физико-математической литературы  
Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

4-я типография издательства "Наука"

630077, Новосибирск, 77, ул. Станиславского, 25