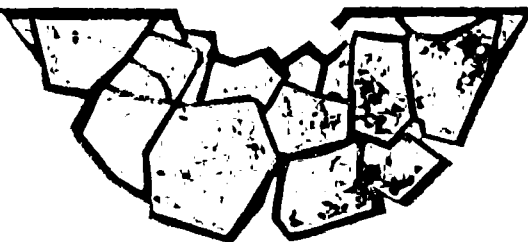


В 37
Г 279

Я.Е.ГЕГУЗИН, М.А.КРИВОГЛАЗ



**ДВИЖЕНИЕ
МАКРОСКОПИЧЕСКИХ
ВКЛЮЧЕНИЙ
В ТВЕРДЫХ
ТЕЛАХ**

Я. Е. ГЕГУЗИН, М. А. КРИВОГЛАЗ

ДВИЖЕНИЕ
МАКРОСКОПИЧЕСКИХ
ВКЛЮЧЕНИЙ
В ТВЕРДЫХ
ТЕЛАХ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕТАЛЛУРГИЯ»

МОСКВА 1971

Движение макроскопических включений в твердых телах. Гегузин Я. Е., Кривоглаз М. А. Изд-во «Металлургия», 1971, 344 с.

Изложены результаты теоретических и экспериментальных исследований диффузионного движения включений в твердых телах под действием различных сил. Рассмотрена роль движения включений в процессах, имеющих важное практическое значение, а также влияние этого движения на свойства сплавов.

Книга рассчитана на научных работников, занимающихся теоретическими и экспериментальными исследованиями в области металлофизики и физики твердого тела, работников заводских лабораторий и студентов старших курсов соответствующих специальностей. Илл. 88. Табл. 4. Библ. 169 назв.

ГЕГУЗИН Яков Евсеевич
КРИВОГЛАЗ Михаил Александрович

ДВИЖЕНИЕ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Редактор К. С. Чернявский Технический редактор Г. М. Барановская
Переплет художника В. З. Казакевича

Сдано в производство 11/IX 1970 г. Подписано в печать 21/IV 1971 г.
Бумага типографская № 1 84×108¹/₃₂—5,38 бум. л. 18,06 печ. л. (условно)
Уч.-изд. л. 18,60 Изд. № 5352 Т—05848 Тираж 3100 экз. Заказ 914.
Цена 2 р. 02 к.

Издательство «Металлургия» Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., 14

Владимирская типография Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР.

Гор. Владимир, ул. Победы, д. 18-б.

Гор. Владимир, ул. Победы, д. 18-б.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
-----------------------	---

Г л а в а I

Однокомпонентные твердые тела

1. Механизмы диффузионного движения включений . . .	5
2. Движение в поле градиента температуры	16
3. Движение включений в металлах в электрическом поле . . .	64
4. Движение включений в поле градиента концентрации вакансий	74
5. Движение в неоднородном поле напряжений и релаксация напряжений вокруг включений	78
6. Движение включений под действием внешних сил и броуновское движение включений	91
7. Изменение формы движущейся поры	102
8. Упруго-диффузионное взаимодействие поры с границей	125
9. Упруго-диффузионное взаимодействие пор	138
10. Коалесценция в ансамбле движущихся включений	142
11. Взаимодействие включений с границами зерен	162

Г л а в а II

Двухкомпонентные твердые тела

12. Особенности движения включений в поле внешних сил в твердых растворах	183
13. Роль диффузии в объеме матрицы и движение включений в поле градиента концентрации	206
14. Нелинейные эффекты при движении пор в твердых растворах	224
15. Диффузионное движение включений в ионных кристаллах	239

Г л а в а III

Влияние движения включений на высокотемпературные процессы в твердых телах

16. Дисперсные включения посторонней фазы в реальных кристаллических телах	284
17. Высокотемпературное деформирование (ползучесть) дисперсионно-упрочненных сплавов	292
18. Свеллинг	313
19. Рекристаллизация и спекание	324

Литература	340
----------------------	-----

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние годы многочисленными теоретическими и экспериментальными работами установлено, что макроскопические включения в кристаллической матрице (твердые частицы второй фазы, жидкие включения, поры, полости, заполненные газом), размер которых существенно превосходит межатомное расстояние, под влиянием внешних сил могут перемещаться как целое. Механизмом этого движения является диффузионное перемещение массы матрицы между «передним» и «задним» участками поверхности включения. Таким образом, движение включений является одним из проявлений диффузионных процессов в реальных кристаллах.

Диффузионное движение макроскопических включений в твердых телах может в существенной степени повлиять на многие процессы и явления, важные для современной техники. Так, диффузионная подвижность включений может определить кинетику высокотемпературной ползучести дисперсионно упрочненных сплавов и композиций (т. е. их жаропрочность), кинетику рекристаллизации гетерогенных систем, кинетику разбухания тепловыделяющих элементов атомных реакторов («свеллинг»), некоторые особенности кинетики уплотнения пористого тела при спекании и др.

Данная книга является первой в мировой литературе попыткой представить обзор экспериментальных и теоретических исследований диффузионного движения включений в твердых телах; она написана двумя авторами, из которых один — экспериментатор, а другой — теоретик. Я. Е. Гегузин в гл. I и II изложил результаты экспериментальных исследований и написал гл. III. Первые две главы, за исключением параграфов, в которых излагается эксперимент, написал М. А. Кривоглаз.

*Я. Е. Гегузин
М. А. Кривоглаз*

ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

1. Механизмы диффузионного движения включений

Под действием внешних сил, приложенных к твердой или жидкой частице второй фазы или к пузырьку газа в жидкости, частица или пузырек начинает двигаться со скоростью, определяемой формулой Стокса. Движущееся включение как бы раздвигает жидкость, вызывая в ней вязкое течение.

Феноменологически подобные процессы могут происходить также в кристаллах, содержащих включения¹ и находящихся в поле внешних сил, которые действуют либо на само включение как целое, либо на отдельные атомы включения или кристалла-матрицы. Однако микроскопически характер движения включений в кристаллах и в жидкостях должен существенно различаться, поскольку в кристаллах включение жестко связано с решеткой матрицы. Последняя же в отсутствие пластического течения неподвижна (в дальнейшем, если не будет сделано специальных оговорок, будут рассматриваться условия, при которых пластическое течение не возникает).

Несмотря на жесткую связь с кристаллом, включение может перемещаться относительно решетки за счет направленного диффузионного движения атомов в поле внешних сил, которое становится достаточно интенсивным при высоких температурах. Такие направленные диффузионные потоки приводят к постепенному уходу атомов из атомных слоев кристаллической решетки матрицы, находящихся по одну сторону от включения, и к последовательному исчезновению («стравливанию»)

¹ Под включением мы понимаем как кристаллическую частицу или жидкую каплю второй фазы, так и микрополость, заполненную газом или пустую.

этих слоев. Одновременно по другую сторону от включения будут нарастать новые атомные слои решетки матрицы. В результате микрополость вместе с находящимся в ней включением (или газом) будет перемещаться относительно кристаллической решетки.

Возможны три механизма диффузионного движения включений в твердых телах. Первый из них связан с диффузионными потоками вакансий \vec{I}_v , возникающими в кристалле матрицы под действием внешних сил, и создаваемыми ими потоками атомов, противоположно направленными и равными по величине: $\vec{I} = -\vec{I}_v^*$. Вдали от включения в кристалле (или в зерне), размеры которого значительно превышают размеры включения, поток имеет постоянное значение \vec{I}_∞ , но вблизи включения линии тока искажаются и поток в рассматриваемой точке $\vec{I}(\vec{r})$ зависит от ее радиуса-вектора \vec{r} . В частности, будут возникать линии тока вакансий (атомов), идущие от границ зерен (или от других источников) к включению или от одних участков поверхности включения к другим. Вследствие того что потоки вакансий, попадающих на переднюю и заднюю части включения, различны, атомы будут постепенно переходить с атомных слоев кристалла перед включением на атомные слои позади включения, достраивая последние, и включение как целое будет перемещаться относительно кристаллической решетки матрицы.

Предположим, что другие механизмы диффузионного движения не существенны, в частности, пусть атомы матрицы не проникают во включение. Тогда скорость $\vec{v}'(\vec{r}_S)$ движения относительно решетки элемента поверхности включения S с радиусом-вектором \vec{r}_S может быть определена из условия равенства объема $\vec{v}'(\vec{r}_S) \vec{n}(\vec{r}_S) dtdS$, занимаемого элементом dS поверхности включения S при его перемещении на расстояние $\vec{v}'(\vec{r}_S) dt$ за время dt $\vec{n}(\vec{r}_S)$ — единичный вектор внешней нормали к поверх-

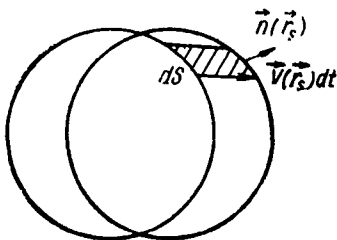
* Если основную роль играет механизм диффузии по междоузлиям, а не вакансионный механизм, то поток атомов просто равен потоку дефектов (взятому с тем же знаком). Все приведенные в этой главе результаты получены при помощи феноменологической теории и справедливы также при междоузельном механизме диффузии.

ности S], объему $\omega \vec{I}(\vec{r}_S) \vec{n}(\vec{r}_S) dS dt$ (ω — атомный объем в матрице) атомов, покинувших в результате диффузии приповерхностный слой участка dS за время dt^* (рис. 1). Это условие можно записать в виде:

$$\vec{v}'(\vec{r}_S) \vec{n}(\vec{r}_S) = \omega \vec{I}(\vec{r}_S) \vec{n}(\vec{r}_S). \quad (1.1)$$

После того как к кристаллу, содержащему включение, приложены движущие силы, в течение некоторого

Рис. 1. Изменение объема при перемещении элемента поверхности включения площадью dS на расстояние $\vec{v}(\vec{r}_S)dt$; $\vec{n}(\vec{r}_S)$ — единичный вектор внешней нормали в точке поверхности \vec{r}_S



периода t , сравнимого с характерным временем релаксации вакансий

$$\tau \sim R^2/D_v \quad (1.2)$$

(R — характерный размер включения, D_v — коэффициент диффузии вакансий), скорости $\vec{v}'(\vec{r}_S)$ изменяются со временем. В случае микропор в течение этого периода скорости различных участков поверхности, вообще говоря, различны, так что под действием внешних сил пора не только совершает поступательное движение, но также изменяет свою форму и объем, а кроме того, еще поворачивается (переориентируется) относительно матрицы. При этом скорость поступательного движения поры \vec{v}' может быть определена как средняя скорость различных участков:

$$\vec{v}' = \frac{1}{S} \int \vec{v}'(\vec{r}_S) dS. \quad (1.3)$$

Скорость изменения объема поры Ω равна интегралу по

* По определению потока \vec{I} произведение $\vec{I} \vec{n}$ равно числу атомов, проходящих в единицу времени через единицу площади плоскости, перпендикулярной вектору \vec{n} .

поверхности от нормальной составляющей скорости отдельных участков

$$\frac{d\Omega}{dt} = \int \vec{v}'(\vec{r}_S) \vec{n}(\vec{r}_S) dS = \omega \int \vec{I}(\vec{r}_S) \vec{n}(\vec{r}_S) dS. \quad (1.4)$$

Через определенное время, достаточно большое по сравнению с временем релаксации τ , релаксационные процессы заканчиваются, устанавливается квазиравновесное распределение вакансий вокруг включения и скорости $\vec{v}'(\vec{r}_S)$ перестают зависеть от времени. При этом также завершается процесс искривления и переориентации поры и она будет двигаться поступательно, сохраняя свою форму (но, вообще говоря, изменяя объем).

Определяемые формулами (1.1) и (1.3) величины $\vec{v}'(\vec{r}_S)$ и \vec{v}' соответствуют скоростям движения участков поверхности включения или его центра относительно кристаллической решетки матрицы (именно в системе координат, связанной с решеткой, обычно определяются потоки $\vec{I}(\vec{r})$). При рассмотрении механизма перемещения включений за счет диффузионных потоков вакансий в объеме матрицы следует иметь в виду, что потоки вакансий приводят также к переносу атомов матрицы относительно решетки. Вдали от включения такой поток атомов относительно решетки равен \vec{I}_∞ . В результате вещество матрицы вдали от включения будет само перемещаться относительно решетки со скоростью

$$\vec{v}_a = \frac{\vec{I}_\infty}{N_0} = \omega \vec{I}_\infty \quad (1.5)$$

где $N_0 = 1/\omega$ — число атомов в единице объема матрицы. В частности, в монокристалле или в зерне поликристалла, находящемся в однородном поле внешних сил, такую скорость относительно решетки будут иметь границы кристалла или границы зерен. Соответственно плоскости кристаллической решетки будут двигаться относительно вещества кристалла (или его концов) со скоростью $-\vec{v}_a$.

Наряду со скоростями $\vec{v}'(\vec{r}_S)$ и \vec{v}' в системе координат, жестко связанной с решеткой матрицы, можно рассматривать скорость $\vec{v}(\vec{r}_S)$ элемента поверхности вклю-

чения и скорость \vec{v} его поступательного движения в системе координат, связанной с веществом кристалла матрицы вдали от включения или с его концами. Такая система координат является более естественной, поскольку в ней положение включения можно легко задать, определяя расстояния до границ кристалла (зерна). Очевидно, что скорости включения в обеих системах координат связаны соотношениями:

$$\vec{v} = \vec{v}' - \vec{v}_a; \quad (1.6)$$

$$\begin{aligned} \vec{v}(\vec{r}_s) &= \vec{v}'(\vec{r}_s) - \vec{v}_a; \quad \vec{v}(\vec{r}_s) \vec{n}(\vec{r}_s) = \\ &= \omega [\vec{l}(\vec{r}_s) - \vec{l}_\infty] \vec{n}(\vec{r}_s). \end{aligned} \quad (1.7)$$

При рассматриваемом механизме диффузионного перемещения включений их скорость должна существенно зависеть от состояния границы между включением и матрицей, которое определяет граничные условия для диффузионных потоков вакансий в матрице. Пусть, например, на границе кристаллического включения, а также в объеме самой матрицы нет источников и стоков вакансий (частица когерентно связана с весьма совершенным кристаллом матрицы) и пусть коэффициент диффузии внутри включения значительно меньше коэффициента диффузии в матрице. Тогда потоки вакансий обтекают частицу, и в отсутствие других механизмов перемещения включение оказывается жестко связанным с решеткой, а его скорость \vec{v}' относительно решетки равна нулю. Поскольку поток вакансий, протекающих мимо частицы, приводит к переносу атомов матрицы и к смещению границ кристалла (зерна), включение при этом будет перемещаться относительно вещества матрицы, удаленного от включения (в частности относительно границ кристалла или зерна) со скоростью $\vec{v} = -\vec{v}_a$ [см. формулу (1.6)].

В другом предельном частном случае, когда вакансии легко возникают (и исчезают) на границе включения (например, жидкого) с матрицей и наличие включения не искажает поле движущих сил, действующих на атомы матрицы, можно считать, что поток вакансий $\vec{l}_{v\infty}$ в глубине кристалла не искажается наличием включения, так

что $\vec{I}_v(\vec{r}) = \vec{I}_{v_\infty}$ и $\dot{\vec{I}}(\vec{r}) = \dot{\vec{I}}_\infty$. При этом согласно формулам (1.1) и (1.3) в системе координат, связанной с решеткой матрицы, скорость включения

$$\vec{v}' = \vec{I}_\infty \omega.$$

совпадает со скоростью вещества матрицы вдали от включения, определяемой формулой (1.5). При этом в системе координат, связанной с веществом матрицы, вдали от включения, согласно формуле (1.6) $\vec{v} = 0$, и в этой системе включение неподвижно.

Включение практически всегда искажает поле движущих сил и поток $\vec{I}(\vec{r})$ вблизи включения зависит от координат. Поэтому в общем случае скорость включения отлична от нуля в обеих упомянутых системах координат. Однако скорости \vec{v}' и \vec{v} и в общем случае существенно отличаются по величине и могут иметь разные знаки (это подробнее рассмотрено в разделах 2—4).

Даже в случае кристалла, граничащего с жидким или газообразным включением, эффективность границы как источника или стока вакансий существенно зависит от особенностей ее строения. Идеальный плоский участок поверхности кристалла может быть стоком (или источником) лишь небольшого числа вакансий, поскольку образующиеся на поверхности избыточные вакансии повышают их химический потенциал, нарушают условия динамического равновесия и препятствуют дальнейшему стоку вакансий из объема на поверхность. Для того чтобы граница была эффективным стоком вакансий, она должна быть достаточно шероховатой, например, имея большое число ступенек атомной высоты. Тогда вакансии могут переходить из объема кристалла на края таких ступенек, постепенно их разъедая, но не меняя концентрации поверхностных вакансий и их химического потенциала. Этот процесс будет сопровождаться перемещением границы, причем если степень шероховатости не меняется, то эффективность границы как источника или стока вакансий остается неизменной. Возникающая ситуация во многом аналогична ситуации при кристаллизации, для быстрого протекания которой также необходима достаточная шероховатость поверхности.

Достаточная степень шероховатости границы вклю-

чения в ряде случаев возникает естественным образом. В частности, это происходит, если энергия ступеньки достаточно мала. Тогда в случае небольших включений вследствие флуктуаций будут непрерывно возникать (и исчезать) ступеньки, в том числе захватывающие все сечение включения, т. е. граница будет шероховатой. Если включения с равновесной формой ограничены, то вблизи их ребер возникают переходные области, плотно усеянные канавками и обеспечивающие переход между гранями с разными индексами. В случае малых включений ширины таких областей могут быть сравнимыми с расстояниями между ребрами, что также должно приводить к шероховатости границ. Ступеньки, как известно, возникают также на гранях, отклоняющихся от сингулярных ориентировок, соответствующих низким индексам. Наконец, если к включению подходит винтовая дислокация, то на его поверхности могут возникать ступеньки типа ступенек при спиральном механизме роста кристалла.

В указанных случаях высокой степени шероховатости границу можно считать достаточно мощным источником или стоком вакансий. В дальнейшем в основном будут рассмотрены именно такие случаи, когда вакансии легко возникают или исчезают на границе и скорость движения включений лимитируется диффузионными процессами, а не условиями на границе. Случаи, когда возникновение и исчезновение вакансий на границе затруднено, также в принципе возможны. Однако они меньше исследованы и в дальнейшем не будут обсуждаться.

Наряду с условиями возникновения вакансий большое значение должна иметь легкость, с которой вещество включения заполняет пустые места, возникшие при диффузионном уходе атомов матрицы с передней части включения. В случае жидких, газообразных или достаточно пластичных твердых включений, а также в случае аморфизированной или некогерентной границы и высокой диффузионной подвижности внутри включения появляющиеся пустые узлы сразу заполняются веществом включения (или их образование не влияет на дальнейший процесс диффузии). Однако в случае когерентно связанных с матрицей кристаллических включений и малой диффузионной подвижности их атомов образуются небольшие участки вакансий в матрице у границы с

включением, которые не будут легко заполняться веществом включения и приведут к обратным диффузионным потокам (которые частично рассасывают упомянутые группы вакансий). При этом скорость диффузионного движения таких когерентно связанных включений при любых механизмах диффузионного перемещения атомов матрицы будет в конечном счете лимитироваться скоростью заполнения образующихся пустых мест в матрице веществом включения, т. е. процессами объемной или поверхностной диффузии внутри включения. При этом скорость диффузионного движения может значительно понизиться. В дальнейшем такие специальные случаи движения когерентно связанных включений не будут рассматриваться.

II Второй механизм диффузионного движения включений связан с поверхностной диффузией на поверхности микропоры или с граничной диффузией в тонком аморфизированном слое на границе твердого включения с матрицей. Направленные поверхностные или граничные диффузионные потоки, возникающие под действием движущих сил, приводят к переносу атомов матрицы с передней к задней половине включения, в результате чего микропора или частица будет перемещаться. Роль этого механизма особенно существенна при не очень высоких температурах, когда велико отношение коэффициентов поверхностной (граничной) и объемной диффузии, и для малых размеров включений, когда отношение площади их поверхности к объему не очень мало.

По определению поверхностного (или граничного) потока атомов матрицы \vec{I}_s произведение $\vec{I}_s \vec{n}_s$ (\vec{n}_s — единичный вектор касательный к поверхности) определяет число атомов, проходящее в приповерхностном (граничном) слое в единицу времени через единицу длины линии, перпендикулярной вектору \vec{n}_s . Этот поток зависит от координат точек поверхности \vec{r}_s , так что число атомов, входящих в какой-либо элемент поверхности и выходящих из него, будет различно. Изменение числа атомов матрицы в единицу времени, приходящееся на единицу площади поверхности, $\frac{\partial N_s}{\partial t}$ равно взятой с обратным знаком поверхностной дивер-

генции $\text{div}_S \vec{I}_S$ потока \vec{I}_S^1 , так что будет выполняться условие, аналогичное уравнению непрерывности:

$$\frac{\partial N_S}{\partial t} + \text{div}_S \vec{I}_S = 0. \quad (1.8)$$

Объем $-\omega \frac{\partial N_S}{\partial t} dS = \omega \text{div}_S \vec{I}_S dS$ атомов, покидающих в единицу времени рассматриваемый элемент поверхности за счет поверхностной (граничной) диффузии, должен равняться объему $\vec{v}(\vec{r}_S) \vec{n}(\vec{r}_S) dS$, занимаемому соответствующим элементом движущегося включения. Отсюда следует, что скорость движения включения, обусловленного механизмом поверхностной диффузии, определяется соотношением

$$\vec{v}(\vec{r}_S) \vec{n}(\vec{r}_S) = \omega \text{div}_S \vec{I}_S. \quad (1.9)$$

Если основную роль играет механизм, связанный с поверхностной диффузией, а диффузия в объеме матрицы не существенна, то можно не учитывать движения вещества матрицы относительно решетки и не делать различия между скоростями $\vec{v}(\vec{r}_S)$ и $\vec{v}'(\vec{r}_S)$ в системах координат, связанных с веществом матрицы и с решеткой. В отсутствие диффузионных потоков вакансий в объеме матрицы очевидно не будет изменяться также объем включения.

Форма включения, его ориентация относительно матрицы и величина его скорости может изменяться в начальный период после приложения внешних сил при $t \sim \tau$, где

$$\tau \sim R^2 / D_S \quad (1.10)$$

¹ Вводя на рассматриваемом элементе поверхности, имеющем для простоты форму прямоугольника, локальную прямоугольную систему координат x', y' , уменьшение числа атомов на этом элементе в единицу времени можно выразить через разности потоков $-\frac{\partial N_S}{\partial t} = \vec{I}_S(x' + dx') - \vec{I}_S(x') + \vec{I}_S(y' + dy') - \vec{I}_S(y')$. Разлагая правую часть равенства по dx', dy' и определяя поверхностную дивергенцию в этой системе координат при помощи соотношения $\text{div}_S \vec{I}_S = \frac{\partial I_{Sx'}}{\partial x'} + \frac{\partial I_{Sy'}}{\partial y'}$, получим формулу (1.8). Очевидно, что величина поверхностной дивергенции (как и объемной) не зависит от рассматриваемой системы координат.

(D_s — коэффициент поверхностной или граничной диффузии). Когда же начальная стадия процесса закончится, при $t \gg \tau$ установится стационарное состояние и все участки включения будут двигаться с одинаковой скоростью \vec{v} .

Скорость диффузионного движения включений, связанного с поверхностной диффузией, также должна существенно зависеть от условий на границе между включением и матрицей. Это связано, прежде всего с очевидной сильной зависимостью поверхностных кинетических коэффициентов (поверхностного коэффициента диффузии) от состояния границы. Кроме того, и при движении включений за счет поверхностной диффузии существенна легкость образования вакансий в поверхностном слое матрицы и легкость, с которой вещество матрицы заполняют образовавшиеся пустые места. Как и в случае механизма объемной диффузии, в дальнейшем будем считать, что граница достаточно шероховата, может служить сколь угодно мощным источником или стоком вакансий, а атомы включения могут немедленно заполнять образующиеся пустые места.

Третий механизм движения включений в твердых телах связан с переносом атомов матрицы от одной части границы включения к другой через само включение. В случае твердых или жидких включений такой механизм возможен, если растворимость атомов матрицы во включении и значение коэффициента диффузии этих атомов в объеме включения достаточно велики. За счет того что атомы матрицы будут растворяться в передней стороне включения, диффундировать через него и снова осаждаться в матрице у задней стороны, образуя там новые атомные слои, включение должно перемещаться.

Обозначим \vec{I}' поток атомов матрицы внутри включения. Попадание $\vec{I}'(\vec{r}_s)\vec{n}(\vec{r}_s)dS$ атомов (в единицу времени) на границу приводит к изменению объема матрицы, ограниченного элементом площади поверхности dS , на величину $\omega\vec{I}'(\vec{r}_s)\vec{n}(\vec{r}_s)dS$. Это изменение должно быть равно объему $-\vec{v}(\vec{r}_s)\vec{n}(\vec{r}_s)dS$, освобождаемому перемещающимся включением, поэтому справедли-

во следующее выражение для скорости его движения после установления стационарного состояния

$$\vec{v}(\vec{r}_s) \vec{n}(\vec{r}_s) = -\omega \vec{I}'(\vec{r}_s) \vec{n}(\vec{r}_s). \quad (1.11)$$

При этом, как и в случае механизма перемещения включений, обусловленного поверхностной диффузией, объем включения неизменен и скорости всех участков поверхности одинаковы (при $t \gg \tau$). В этом случае не следует также делать различия между скоростями $\vec{v}'(r_s)$ и $\vec{v}(\vec{r}_s)$.

Величина диффузионных потоков \vec{I}' , очевидно, определяется не только диффузионной подвижностью атомов, но и скоростью их растворения в включении. Поэтому скорость может в существенной степени определяться условиями на границе частицы с матрицей (подробнее см. п. 2).

Для включений, заполненных газом (микропор), такой механизм может осуществляться, если в рассматриваемой области температур достаточно велика скорость испарения атомов с поверхности и возникает направленный поток атомов матрицы через вакуум (или через газовую фазу) от одной части микропоры к другой. В этом случае скорость движения поры также определяется формулой (1.11), если считать, что \vec{I}' — поток испаряющихся атомов.

В общем случае существенный вклад в скорость движения включения могут давать одновременно несколько механизмов. Вклады различных потоков в объемах матрицы и включения и на поверхности матрицы, очевидно, аддитивны. Поэтому, как следует из формул (1.7), (1.9), (1.11), скорость движения элемента поверхности включения $\vec{v}(\vec{r}_s)$ в системе координат, связанной с веществом матрицы (с границами кристалла или зерна), определяется формулой

$$\vec{v}(\vec{r}_s) \vec{n}(\vec{r}_s) = \omega [\vec{I}(\vec{r}_s) - \vec{I}_\infty - \vec{I}'(\vec{r}_s)] \vec{n}(\vec{r}_s) + \omega \operatorname{div}_s \vec{I}_s. \quad (1.12)$$

Направленные диффузионные потоки, приводящие к движению включений, могут быть вызваны различными обобщенными термодинамическими силами, свя-

занными с градиентом температуры, с электрическим полем, градиентом поля упругих напряжений, с неоднородным магнитным полем, градиентом концентрации вакансий и т. д. Диффузионное движение включений под действием таких сил будет рассмотрено ниже, причем в этой главе мы ограничимся простейшим случаем однокомпонентных кристаллов, т. е. кристаллов, состоящих из атомов одного типа.

Теория диффузионного перемещения включений была развита сначала для движения в поле градиента температуры при помощи механизма диффузии во включении [1—5], а затем при помощи механизма поверхностной диффузии [4, 6—9]. В работе [7] было рассмотрено также перемещение включений, связанное с диффузией в матрице, однако не было учтено существенное в этом случае различие скоростей движения относительно решетки или вещества матрицы. Корректный учет движения вещества относительно решетки был произведен в работах [10, 11]. Движение включений в неоднородном поле напряжений, обусловленное различными механизмами, было исследовано в работе [10].

В работах [12, 13] было рассмотрено движение включений в металлах в электрическом поле, а в работе [14] — движение в неоднородном магнитном поле.

2. Движение в поле градиента температуры

Термодиффузионные потоки атомов

Под влиянием градиента температуры в кристалле возникает направленный диффузионный поток вакансий. Поскольку движение вакансий сопровождается обменом местами с соседними атомами, одновременно появляется поток атомов относительно кристаллической решетки. Выражение для потока атомов \vec{I} в системе координат, связанной с решеткой, в линейной теории можно записать в виде

$$\vec{I} = -N_0 \frac{\alpha}{T} D \nabla T, \quad (2.1)$$

где D — коэффициент самодиффузии;

α — термодиффузионное отношение, деленное на число атомов в единице объема N_0 .

Произведение αD , вообще говоря, является тензором. Однако в кристаллах кубической симметрии, в жидкостях или газах, которые в дальнейшем будут рассматриваться, α и D — скаляры.

Аналогичным образом в неоднородном температурном поле возникают поверхностные (граничные) потоки \vec{I}_S (вдоль свободной поверхности кристалла или вдоль его границы с другой фазой). Величина этих потоков определяется поверхностным градиентом температуры $\nabla_S T$ ($\nabla_S T$ является проекцией вектора ∇T на рассматриваемую поверхность) и выражение для \vec{I}_S определяется формулой

$$\vec{I}_S = -N_0 \frac{\alpha_S}{T} D_S \alpha \nabla_S T, \quad (2.2)$$

где $N_0 \alpha_S$ — термодиффузионное отношение для поверхностной диффузии, и коэффициент поверхностной диффузии D_S отнесен к одноатомному слою толщиной a (т. е. определен таким образом, как если бы поверхностный или граничный диффузионный поток был локализован только в слое толщиной a).

Строго говоря, и коэффициент поверхностной (граничной) диффузии D_S , и произведение $\alpha_S D_S$ являются тензорами второго порядка (а не скалярами) даже в кубических кристаллах и зависят от ориентации элемента поверхности кристалла относительно его кристаллографических осей. Однако для упрощения задачи в дальнейшем будем считать D_S и α_S скалярными величинами, не зависящими от ориентации поверхности. Эффекты, связанные с анизотропией поверхностных кинетических коэффициентов, будут обсуждены отдельно в п. 7.

Микроскопический расчет кинетических коэффициентов α и α_S весьма затруднителен. В частности, необходимо учитывать, что диффузия в поле градиента температуры вызывается не только термодинамическими факторами (стремлением увеличить энтропию системы), но и увлечением атомов направленным потоком фононов (фононным ветром), вызванным градиентом температуры. При рассеянии на атоме, который

преодолевают потенциальный барьер рядом с вакансией, фононы передают ему свой импульс и приводят к преимущественному движению атомов в направлении ∇T . Аналогично в металлах с несферической поверхностью Ферми диффундирующие атомы увлекаются также электронным ветром, возникающим в поле градиента температуры (результатирующий электрический ток равен нулю, однако в поле ∇T имеются противоположно направленные потоки электронов разных участков поверхности Ферми, причем создаваемые ими силы увлечения, вообще говоря, не компенсируются и возникает результирующая сила, которая действует на диффундирующий атом) [15].

В настоящее время сечения рассеяния фононов или электронов на диффундирующем атоме не могут быть вычислены с достаточной точностью, и можно оценить лишь порядок их величины. Поэтому в изложенной ниже феноменологической теории кинетический коэффициент α будет рассматриваться как параметр, который может быть определен экспериментально. Будем иметь в виду лишь, что параметр α безразмерный, слабо зависит от температуры (в отличие от D) и имеет порядок величины 1—10.

Распределение температуры вблизи сферического включения

Пусть вдали от включения температура линейно зависит от расстояния и градиент температуры имеет постоянное значение ∇T_∞ . Поскольку коэффициент теплопроводности включения λ_0 отличается от коэффициента теплопроводности матрицы λ , вблизи включения распределение температуры $T(\vec{r})$ исказится. Для определения такого искаженного стационарного распределения температуры необходимо найти решение уравнения

$$\Delta T = 0 \quad (2.3)$$

внутри и вне включения, удовлетворяющее граничному условию на бесконечности

$$T(\vec{r}) = T_0 + \vec{r} \nabla T_\infty \quad (r \rightarrow \infty) \quad (2.4)$$

(T_0 — константа) и граничным условиям непрерывности температуры и потока тепла

$$T^+(\vec{r}) = T^-(\vec{r}); \quad \lambda \vec{n} \nabla T^+(\vec{r}) = \lambda_0 \vec{n} \nabla T^-(\vec{r}) \quad (\vec{r} = \vec{r}_s) \quad (2.5)$$

на поверхности включения $[T^+(\vec{r}_s)$ и $T^-(\vec{r}_s)$ означают соответственно температуру матрицы и включения на границе их раздела]¹.

Решение этой граничной задачи можно представить в явном виде, если включение имеет достаточно простую форму. Ограничиваясь приближением, в котором поверхностное натяжение на границе включения с матрицей изотропно, будем считать, что включение имеет сферическую форму. В этом случае решение уравнения (2.3) с граничными условиями (2.4), (2.5) легко найти и его можно записать в виде:

$$\left. \begin{aligned} T(\vec{r}) &= T_0 + \vec{r} \nabla T_\infty + \kappa \frac{R^3}{r^3} \vec{r} \nabla T_\infty \quad (r \geq R); \\ T(\vec{r}) &= T_0 + (1 + \kappa) \vec{r} \nabla T_\infty \quad (r \leq R), \end{aligned} \right\} \quad (2.6)$$

где R — радиус сферического включения, а константа κ выражается через теплопроводности λ и λ_0 :

$$\kappa = \frac{\lambda - \lambda_0}{2\lambda + \lambda_0}. \quad (2.7)$$

В справедливости решения (2.6) нетрудно убедиться с помощью непосредственной подстановки. В частности, если теплопроводность включения значительно меньше теплопроводности матрицы (например, заполненная газом пора в металле), то

$$\kappa \approx \frac{1}{2} \quad (\lambda_0 \ll \lambda). \quad (2.8)$$

¹ Строго говоря, в формуле (2.5) следовало бы учесть также выделение (или поглощение) тепла на границе включения, связанное с процессами растворения атомов или вакансий, и изменение положения включения во времени. Однако из-за низкой скорости движения включений, связанной с малостью коэффициентов диффузии (по сравнению с коэффициентами температуропроводности), этими поправками можно пренебречь (ср. соответствующие оценки в работах [1, 2]).

Градиент температуры вблизи включения не постоянен и согласно (2.6) определяется формулой

$$\nabla T(\vec{r}) = \left(1 + \kappa \frac{R^3}{r^3}\right) \nabla T_\infty - 3\kappa \frac{R^3}{r^3} (\vec{n} \nabla T_\infty) \vec{n} \quad (r > R); \quad (2.9)$$

$$\nabla T(\vec{r}) = (1 + \kappa) \nabla T_\infty \quad (r < R),$$

$$\text{где } \vec{n} = \frac{\vec{r}}{r}.$$

В частности, на поверхности сферы

$$\begin{aligned} T(\vec{r}) &= T_0 + (1 + \kappa) \vec{r}_S \nabla T_\infty = T_0 + \\ &+ (1 + \kappa) R |\nabla T_\infty| \cos \theta \quad (r = R), \end{aligned} \quad (2.10)$$

где θ — угол между радиусом-вектором рассматриваемой точки поверхности \vec{r}_S и направлением градиента температуры ∇T_∞ .

Для микропор при высоких температурах наряду с переносом тепла за счет теплопроводности газовой фазы определенную роль может играть теплообмен излучением. Тогда к потоку тепла $-\lambda_0 \nabla T$, переносимого атомами газа, во включении добавится поток тепла $-\frac{2}{3} \lambda' R \nabla T$ (где $\lambda' = \frac{\partial \Lambda}{\partial T}$ — производная по температуре интенсивности Λ испускания излучения единицей поверхности кристалла), переносимого фотонами. Поэтому в формулах (2.6) — (2.10) в этом случае надо произвести замену

$$\lambda_0 \rightarrow \lambda_{0 \text{ эфф}} = \lambda_0 + \frac{2}{3} \lambda' R. \quad (2.11)$$

При этом эффективный коэффициент теплопроводности включения $\lambda_{0 \text{ эфф}}$ и характерная константа κ , определяющая искажение поля температуры вблизи включения, будут зависеть от его радиуса R .

Однако практически даже при высоких температурах второе слагаемое в формуле (2.11) обычно мало по сравнению с первым. В соответствии с законом Стефана — Больцмана

$$\lambda' \sim 2,3 \cdot 10^{-7} E T^3, \quad \partial \lambda' / [\text{м}^2 \cdot \text{сек} (\text{°K})^4]$$

или

$$\lambda' \sim 5,5 \cdot 10^{-12} E T^3, \text{ кал}/(\text{см}^2 \cdot \text{сек} (\text{°K})^4),$$

где E — относительная излучательная способность поверхности. Отсюда следует, что при $E \sim 1$, $T \sim 2 \cdot 10^3 \text{°K}$ и $R \sim 10^{-4} \text{ см}$ $\lambda' R \sim 2 \cdot 10^{-1} \text{ дж}/\text{м}^2 \text{сек} \text{°K}$ [$5 \cdot 10^{-6} \text{ кал}/\text{см} \times \text{сек} \text{°K}$], т. е. $\lambda' R \ll \lambda_0$ (за исключением пор, наполненных газом под очень низким давлением) и $\lambda_{0 \text{эфф}} \approx \lambda_0$.

Зависимость $\lambda_{0 \text{эфф}}$ от R может возникнуть в случае пор очень малого радиуса (когда R сравнимо или мало по сравнению с длиной свободного пробега молекул газа l_g). При $R \ll l_g$

$$\lambda_{0 \text{эфф}} \sim \lambda_0 \frac{R}{l_g} (R \ll l_g). \quad (2.12)$$

Однако влияние этой зависимости $\lambda_{0 \text{эфф}}$ от R на κ и на распределение температуры вблизи включения будет проявляться только для пор в диэлектрических кристаллах, плохо проводящих тепло, когда λ_0 сравнимо по величине с λ .

Распределение концентрации вакансий и условие стационарности

При определении диффузионных потоков, вызванных градиентом температуры (2.9), следует иметь в виду, что в неоднородном поле температуры концентрация вакансий c_v также зависит от координат и выражение для потока \vec{I} должно содержать слагаемое, пропорциональное ∇c_v . Однако если расстояния между источниками и стоками вакансий l малы по сравнению с характерными длинами задачи, в частности, по сравнению с радиусом R , то $c_v(\vec{r})$ совпадает с равновесной концентрацией c_v^0 и зависит от температуры $T(\vec{r})$ в той же точке ($c_v(\vec{r}) = c_v^0\{T(\vec{r})\}$). При этом градиент $\nabla c_v(\vec{r})$ пропорционален $\nabla T(\vec{r})$ и слагаемое, пропорциональное $\nabla c_v(\vec{r})$, может считаться включенным в выражение (2.1), если под α понимать соответствующим образом перенормированную величину. Именно эта величина определяется в обычных экспериментах.

В том случае, когда расстояние между источниками и стоками вакансий велико по сравнению с R , распределение вакансий также можно считать равновесным и может быть использована формула (2.1), если вакансии свободно возникают и исчезают на поверхности включения и если распределение вакансий определяется стационарным условием $\Delta c_v = 0$. Действительно, $c_v(\vec{r})$ и $T(\vec{r})$ определяются одинаковыми уравнениями Лапласа (из-за большого значения температуропроводности стационарное распределение $T(\vec{r})$ с $\Delta T = 0$ устанавливается сравнительно быстро), а на границе области $c_v(\vec{r})$ принимает равновесное значение $c_v(\vec{r}) = c_v^0\{T(\vec{r})\}$. Поэтому в линейной теории (когда изменение $\delta c_v(\vec{r})$ мало по сравнению с $c_v(\vec{r})$], внутри области в каждой точке матрицы $c_v(\vec{r})$ должно также принимать равновесное значение и формула (2.1) применима.

Условие свободного возникновения и исчезновения вакансий всегда осуществляется на границе жидкого или газообразного включения (микропоры), а также в случае кристаллического включения, отделенного от матрицы тонкой аморфизированной прослойкой. Если же такая прослойка отсутствует и равновесная концентрация вакансий на границе не устанавливается, то необходимо раздельно рассматривать потоки, связанные с градиентом температуры и концентрации вакансий, вследствие чего результаты изменятся. Количественно этот случай (по-видимому, редкий) рассматриваться не будет.

Условие осуществления стационарного распределения вакансий требует, чтобы в уравнении диффузии

$$\frac{1}{D_v} \frac{\partial c_v}{\partial t} = \Delta c_v$$

можно было пренебречь слагаемым $\frac{1}{D_v} \frac{\partial c_v}{\partial t}$ по сравнению с Δc_v . Даже при $l \gg R$ такое пренебрежение возможно (при временах $t \gg \tau \sim R^2/D_v$, ср. (1.2) и распределение вакансий квазистационарно, если скорость включения v' невелика, так что за время $t_0 \sim R/v'$, в течение которого включение перемещается на расстояние

порядка его радиуса R , вакансии успевают продиффундировать на расстояние $\sim \sqrt{D_v t_0} \sim \sqrt{D_v R/v'}$, большое по сравнению с R . Для этого, очевидно, должно выполняться условие

$$v' \ll \frac{D_v}{R}, \quad (2.13)$$

являющееся условием применимости линейной теории диффузионного движения включений в однокомпонентных кристаллах. При $l \ll R$, равновесная концентрация вакансий устанавливается за счет источников в объеме матрицы и условие, накладываемое на скорость, является еще менее жестким $\left(v' \ll \frac{D_v R}{l^2}\right)$.

*Скорость движения включений,
связанного с диффузионными потоками
в объеме матрицы*

1 мкс

При помощи выражений (2.1), (2.2), (2.9), (2.10) можно найти диффузионные потоки атомов и определить [в линейной теории при выполнении условия (2.13)] его скорость при различных механизмах диффузии. Так, объемный термодиффузионный поток атомов матрицы вблизи поверхности сферического включения, на которой могут свободно возникать и исчезать вакансии согласно (2.1), (2.9) равен

$$\dot{I} = -N_0 \frac{\alpha}{T} D [(1 + \kappa) \nabla T_\infty - 3\kappa (\vec{n} \nabla T_\infty) \vec{n}] \quad (r = R). \quad (2.14)$$

Подставляя выражение (2.14) в формулу (1.1) найдем, что скорости $\vec{v}'(\vec{r}_S)$ отдельных элементов поверхности включения, обусловленные диффузионными потоками в объеме матрицы, определяются соотношением

$$\vec{n}(\vec{r}_S) \vec{v}'(\vec{r}_S) = -\frac{\alpha}{T} D (1 - 2\kappa) (\vec{n}(\vec{r}_S) \nabla T_\infty). \quad (2.15)$$

В этом равенстве учтено, что $N_{0\omega} = 1$. При этом $\vec{v}'(\vec{r}_S)$ не зависит от \vec{r}_S и включение движется поступательно относительно решетки матрицы с постоянной скоростью v' равной

$$\vec{v}' = -\frac{\alpha}{T} D(1-2\kappa) \nabla T_{\infty}. \quad (2.16)$$

Существенно, что все участки сферического включения движутся с одинаковой скоростью все время, начиная с момента возникновения градиента температуры.

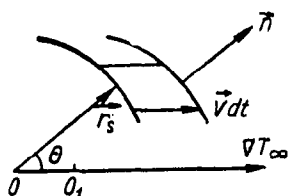


Рис. 2. Перемещение сферического включения

Это означает, что искривления поверхности не происходит и включение, в частности микропора, сохраняет свою сферическую форму также и при движении в однородном поле градиента температуры. Неизменность формы включения связана с тем, что нормальная составляющая $\vec{I}\vec{n}$ потока \vec{I} , а следовательно и объ-

ем атомов, покидающих в результате диффузии рассматриваемый элемент включения, согласно формуле (2.14), пропорциональны $\cos \theta$. Такая угловая зависимость объема, занимаемого элементом поверхности включения, возможна только в том случае, если включение сохраняет сферическую форму (рис. 2).

Подставляя выражение (2.15) в (1.4) и учитывая, что $\vec{n}(\vec{r}_s) = \vec{r}_s/r_s$, легко убедиться, что $\frac{d\Omega}{dt} = 0$, т. е. термодиффузионные потоки вакансий не приводят к изменению объема микропоры. Это связано с тем, что в линейной теории при однородном поле внешних сил поток вакансий к передней половине поры в точности равен потоку вакансий, покидающих заднюю половину, вследствие чего объем поры (в отсутствие других причин роста) остается неизменным.

Переходя к естественной системе координат, связанной с удаленным от включения веществом кристалла матрицы или с его концами, и учитывая, что согласно (1.5) и (2.1)

$$\vec{v}_a = -\frac{\alpha}{T} D \nabla T_{\infty},$$

из формул (1.6) и (2.16) получим выражение для скорости движения включения в этой системе координат

$$\vec{v} = 2\kappa \frac{\alpha}{T} D \nabla T_{\infty}. \quad (2.17)$$

Если теплопроводность включения намного меньше теплопроводности матрицы и согласно (2.8) $\kappa \approx \frac{1}{2}$, то скорость v' движения относительно решетки матрицы оказывается намного меньшей, чем скорость v относительно ее вещества вдали от включений (включение движется относительно вещества матрицы, удаленного от включения, с почти такой же скоростью $\vec{v} \approx \frac{\alpha}{T} D \nabla T_{\infty} = -\vec{v}_a$, что и вещество относительно решетки, но в противоположном направлении). С другой стороны, если теплопроводности включения и матрицы близки, то согласно формуле (2.7), $\kappa \ll 1$ и, как следует из выражений (2.16) и (2.17), $v \ll v'$, т.е. включение сравнительно медленно движется относительно вещества [находящегося на большом расстоянии ($r \gg R$) от него] и вместе с ним сравнительно быстро движется относительно решетки. При $\lambda_0 < \lambda$ и скорости \vec{v} и \vec{v}' имеют противоположные направления.

Если зависимость $\lambda_{0\text{эфф}}$ (т.е. κ) от радиуса R не существенна, то, как следует из формулы (2.17), на скорость включения не влияет величина его радиуса. Это связано с тем, что диффузионные потоки при рассматриваемом механизме движения не зависят от R .

Влияние температуры на скорость в основном определяется экспоненциальной температурной зависимостью коэффициента объемной самодиффузии атомов матрицы и с повышением температуры скорость резко возрастает. Зависимость \vec{v} от градиента температуры является линейной и направление скорости параллельно ∇T_{∞} .

Для оценки возможных значений скорости при рассматриваемом механизме движения включений положим, например, $2\kappa \sim 1$, $\alpha \sim 1$, $T \sim 10^3$ °K, $|\nabla T_{\infty}| \sim 10^3$ °K/см, $D \sim 10^{-8}$ см²/сек (такой коэффициент самодиффузии имеют атомы урана при 0,8 $T_{\text{пл}}$). Тогда, согласно (2.17), $v \sim 1$ Å/сек. При более низких температурах v резко уменьшается. Например при $D \sim 10^{-10}$ см²/сек $v \sim 10^{-10}$ см/сек.

Как уже отмечалось, приведенные результаты для скорости включений справедливы, если на границе раздела или в объеме матрицы легко могут возникать или

исчезать вакансии. Если же кристалл достаточно совершенен и на поверхности включения исчезновение вакансий затруднено, то токовые линии для вакансий в поле градиента температуры не будут замыкаться на поверхности и могут обходить включение (по крайней мере частично). При этом величина скорости движения может существенно измениться. Так, в упоминавшемся в разделе 1 предельном случае отсутствия источников и стоков вакансий в объеме и на границе матрицы и непроницаемого для вакансий включения последнее жестко связано с решеткой матрицы и в поле градиента температуры не перемещается относительно решетки ($\vec{v}' = 0$), тогда как скорость включения относительно удаленного от него вещества матрицы в этом случае равна

$$\vec{v} = -\vec{v}_a = \frac{\alpha}{T} D \nabla T_{\infty} \quad (2.17a)$$

и отлична по величине (а при $\kappa < 0$ и по направлению) от скорости включения, имеющего аморфизованную границу.

*Скорость движения включений,
связанного с поверхностными
диффузионными потоками*

Для определения скорости движения включений, обусловленного поверхностной диффузией, рассмотрим термодиффузионный поток атомов матрицы на границе, определяемый формулой (2.2). Поверхностная дивергенция этого потока

$$\operatorname{div}_S \vec{I}_S = -N_0 \frac{\alpha_S}{T} D_S a \Delta_S T(\vec{r}_S) \quad (2.18)$$

выражается через поверхностный оператор Лапласа Δ_S от температуры поверхности включения. Этот оператор, заданный на поверхности сферы, действует только на зависящую от углов часть функции. В частности, будучи применен к функции $\cos \theta$, оператор Δ_S только умножает ее на константу

$$\Delta_S \cos \theta = -\frac{2}{R^2} \cos \theta. \quad (2.19)$$

Учитывая соотношения (2.10) и (2.19), можно найти

по формуле (2.18) дивергенцию $\text{div}_S \vec{J}_S$, а затем по формуле (1.9) — скорость элемента поверхности включения:

$$\begin{aligned} \vec{n}(\vec{r}_S) \vec{v}(\vec{r}_S) &= \frac{2(1+\kappa)a}{R} \frac{\alpha_S}{T} D_S |\nabla T_\infty| \cos \theta = \\ &= \frac{2(1+\kappa)a}{R} \frac{\alpha_S}{T} D_S \vec{n}(\vec{r}_S) \nabla T_\infty. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Отсюда следует, что за счет поверхностной диффузии сферическое включение, не меняя своей формы, будет поступательно перемещаться параллельно направлению градиента температуры со скоростью [8, 9]:

$$\vec{v} = \frac{2(1+\kappa)a}{R} \frac{\alpha_S}{T} D_S \nabla T_\infty. \quad (2.21)$$

При этом механизме диффузионного движения скорость включения обратно пропорциональна его радиусу.

Такая зависимость \vec{v} от R связана с тем, что суммарный диффузионный поток по поверхности включения пропорционален длине окружности $2\pi R$, а поток, приходящийся на единицу площади (деленный на πR^2), обратно пропорционален R^* .

Температурная зависимость \vec{v} в этом случае в основном определяется фактором D_S . [Поскольку энергия активации для поверхностной или граничной диффузии всегда заметно меньше, чем для объемной, при движении включений за счет поверхностной диффузии \vec{v} значительно слабее зависит от температуры, чем при их движении за счет диффузии в объеме матрицы.]

По сравнению с выражением (2.17) выражение (2.21) содержит дополнительный малый фактор $\frac{a}{R}$ и множитель D_S вместо D . Порядок остальных величин в обоих

* В принципе возможны случаи, когда на границе твердого или жидкого включения с матрицей вдоль некоторых линий, например вдоль ребер включения, имеющего форму многогранника, или вдоль линий дислокационных петель, окружающих включение, диффузионная подвижность атомов матрицы резко повышена и имеет меньшую энергию активации, чем на гранях поверхности. Тогда при достаточно низких температурах диффузионное перемещение включений малого радиуса осуществлялось бы за счет линейной диффузии. Скорость такого движения, очевидно, зависела бы от радиуса включения как $1/R^2$.

формулах одинаков. Поэтому механизм поверхностной диффузии должен играть основную роль в случае включения малого радиуса, когда отношение $\frac{a}{R}$ не очень мало, и в случае относительно низких температур, когда велико отношение D_S/D .

Например, при $\kappa \approx 1/2$, $\alpha_S \sim 1$, $T \sim 10^3$ °K, $|\nabla T_\infty| \sim 10^3$ °K/см, $D_S \sim 10^{-6}$ см²/сек, получим согласно (2.21) $v \sim 10$ Å/сек при $R \sim 10^2$ Å и $v \sim 10^{-1}$ Å/сек при $R \sim 10^4$ Å.

*Скорость движения включения,
связанного с диффузионными потоками
в его объеме*

Величина диффузионных потоков в объеме включения существенно зависит от условий на границе включения с матрицей — от того, насколько быстро атомы матрицы переходят через границу¹. В зависимости от этого диффузионные потоки будут лимитироваться скоростью диффузии в объеме включения или процессами, происходящими на границе.

Если скорость обмена атомов матрицы с жидким или кристаллическим включением достаточно велика, то во включении на границе с матрицей устанавливается равновесная атомная концентрация $c_A^0 \{T(\vec{r}_S)\}$ (соответствующая температуре рассматриваемого участка) атомов матрицы A , растворенных в веществе включения. Учитывая (2.10) и разлагая c_A^0 по небольшому изменению температуры, связанному с градиентом ∇T_∞ , можно следующим образом записать концентрацию на границе

$$c_A(\vec{r}_S) = c_A^0 + \frac{\partial c_A^0}{\partial T} (1 + \kappa) \vec{r}_S \nabla T_\infty (r = R), \quad (2.22)$$

где $c_A^0 = c_A^0(T_0)$. Решение уравнения

$$\Delta c_A = 0 \quad (2.23)$$

для стационарного распределения атомов A в сфериче-

¹ Мы ограничиваемся случаем, когда атомы включения практически не растворяются (или не диффундируют) в матрице при рассматриваемых значениях температуры.

ском включении, удовлетворяющее граничным условиям (2.22), имеет вид:

$$c_A(\vec{r}) = c_A^0 + \frac{\partial c_A^0}{\partial T} (1 + \kappa) \vec{r} \nabla T_\infty. \quad (2.24)$$

Неоднородное распределение концентрации (2.24) и неоднородное распределение температуры (2.6) вызывают диффузионный и термодиффузионный потоки атомов A внутри включения. Суммарный поток согласно (2.9) и (2.24) равен¹

$$\begin{aligned} \vec{J} &= -N'_0 D_A \nabla c_A(\vec{r}) - N'_0 \frac{\alpha_A}{T} c_A(\vec{r}) D_A \nabla T = \\ &= -N'_0 (1 + \kappa) D_A \left(\frac{\partial c_A^0}{\partial T} + \frac{\alpha_A c_A^0}{T} \right) \nabla T_\infty, \end{aligned} \quad (2.25)$$

где N'_0 — общее число атомов в единице объема включения;

D_A — коэффициент диффузии примесных атомов A в веществе включения;

$N'_0 c_A \alpha_A$ — термодиффузионное отношение для этих атомов.

В рассматриваемых далее случаях кристаллических включений кубической симметрии или жидких и газообразных включений D_A и α_A — скаляры.

Из формул (1.11) и (2.25) видно, что при перемещении сферических включений, обусловленном механизмом объемной диффузии внутри включения, так же как при рассмотренных выше механизмах, включение не искривляется (произведение $\vec{T} \vec{n}$ пропорционально $\cos \theta$) и поступательно движется со скоростью

$$\vec{v} = (1 + \kappa) \frac{\omega}{\omega'} D_A \left(\frac{\partial c_A^0}{\partial T} + \frac{\alpha_A c_A^0}{T} \right) \nabla T_\infty, \quad (2.26)$$

где $\omega' = 1/N'_0$ — атомный объем для включения.

В этом случае, так же как и при диффузии в объеме матрицы, диффузионный поток, приходящийся на

¹ При рассмотрении жидких включений мы ограничимся случаем, когда в жидкости не возникают конвекционные потоки. Такие потоки могут привести к значительному возрастанию переноса атомов матрицы через включение и скорости включения.

единицу площади, а следовательно, и скорость \vec{v} , не зависят от радиуса включения (если κ не зависит от R).

Влияние температуры на \vec{v} теперь в основном определяется зависимостью от температуры произведения $D_A c_A^0$. Для движения жидких включений эта зависимость может быть более слабой, чем при других механизмах движения.

Из сравнения формул (2.26) и (2.17) видно, что рассматриваемый механизм существен, если $c_A^0 D_A \gg D$. Это условие обычно выполняется в случае жидких включений, заметно растворяющих вещество матрицы.

Если коэффициент диффузии D_A достаточно велик, то диффузионные потоки будут лимитироваться не только скоростью диффузии, но и скоростью растворения атомов матрицы во включении, т. е. процессами, происходящими на границе. В этом случае концентрация $c_A(\vec{r}_S)$ атомов A во включении вблизи границы с матрицей будет отличаться от равновесной концентрации $c_A^0\{T(\vec{r}_S)\}$.

Граничную концентрацию $c_A(\vec{r}_S)$ можно определить из условия равенства нормальных проекций потоков атомов A , переходящих через границу и диффундирующих во включении (условия непрерывности). Полагая, что скорость растворения пропорциональна разности равновесной и фактической концентрации атомов A на границе, запишем это условие в виде

$$\begin{aligned} \vec{n} \vec{l}'(\vec{r}) &= \beta [c_A(\vec{r}) - c_A^0\{T(\vec{r})\}] - \beta_T c_A^0 \vec{n} \nabla T^-(\vec{r}) = \\ &= -N'_0 D_A \vec{n} \nabla c_A(\vec{r}) - N'_0 \frac{\alpha_A}{T} c_A(\vec{r}) D_A \vec{n} \nabla T^-(\vec{r}) \\ &\quad (\vec{r} = \vec{r}_S) \end{aligned} \quad (2.27)$$

или

$$\begin{aligned} &\beta [c_A(\vec{r}) - c_A^0] + N'_0 D_A \vec{n} \nabla c_A(\vec{r}) = \\ &= (1 + \kappa) \left[\beta \frac{\partial c_A^0}{\partial T} R + \beta_T c_A^0 - N'_0 \frac{\alpha_A}{T} c_A^0 D_A \right] \times \\ &\quad \times (\vec{n} \nabla T_\infty) (\vec{r} = \vec{r}_S), \end{aligned} \quad (2.28)$$

где β и β_T — кинетические коэффициенты, характеризующие соответственно скорость растворения в изотермических условиях и скорость растворения атомов A под действием сил увеличения потоками фононов или электронов, возникающими в поле градиента температуры.

Решение уравнения (2.23) для объема сферического включения, удовлетворяющее граничным условиям (2.28), имеет следующий вид:

$$c_A(\vec{r}) = c_A^0 + \frac{\beta \frac{\partial c_A^0}{\partial T} R + \beta_T c_A^0 - N'_0 \frac{\alpha_A}{T} c_A^0 D_A}{\beta R + N'_0 D_A} \vec{r} \cdot \nabla T_\infty. \quad (2.29)$$

Для макроскопических включений при $R \gg a$ слагаемым $\beta_T c_A^0$ можно пренебречь, поскольку по порядку величины $\beta_T \sim \beta a \frac{\alpha}{T}$. Подставляя выражение (2.29) в (2.27), можно найти нормальную составляющую потока \vec{I}' , а затем по формуле (1.11) — скорость включения:

$$\vec{v} = (1 + \kappa) \frac{\omega}{\omega'} D_A \frac{\beta R}{\beta R + N'_0 D_A} \left(\frac{\partial c_A^0}{\partial T} + \frac{\alpha_A}{T} c_A^0 \right) \nabla T_\infty. \quad (2.30)$$

Для включений достаточно большого радиуса при не очень больших коэффициентах диффузии атомов A выполняется условие

$$\beta R \gg N'_0 D_A, \quad (2.31)$$

означающее, что величина диффузионных потоков лимитируется скоростью диффузии (диффузионное сопротивление границы мало по сравнению с диффузионным сопротивлением объема включения). При этом выражение (2.30) для скорости включения переходит в рассмотренное ранее выражение (2.26).

Однако если при небольших размерах включений коэффициент диффузии D_A достаточно велик (например, в случае жидких включений малого радиуса), то вместо условия (2.31) выполняется противоположное условие

$$\beta R \ll N'_0 D_A \quad (2.32)$$

(диффузионное сопротивление границы велико по сравнению с диффузионным сопротивлением объема включе-

ния) и величина диффузионных потоков лимитируется скоростью растворения. В этом случае согласно (2.30) скорость включения равна

$$\vec{v} = (1 + \kappa)\omega\beta \left(\frac{\partial c_A^0}{\partial T} + \frac{\alpha_A}{T} c_A^0 \right) R \nabla T_\infty. \quad (2.33)$$

Коэффициент диффузии выпал из этой формулы и температурная зависимость \vec{v} определяется температурными зависимостями растворимости c_A^0 и кинетического коэффициента β (скорости растворения).

Если β и κ не зависят от R , то скорость включения в этом случае пропорциональна его радиусу. Такая зависимость обусловлена тем, что диффузионные потоки здесь пропорциональны разности температур на противоположных концах включения (а не ее градиенту), а последняя в свою очередь пропорциональна его радиусу. Однако зависимость $\vec{v} \sim R$ справедлива только для некоторого интервала относительно малых значений R , в котором выполняется условие (2.32), а при больших R согласно (2.30) эта зависимость стремится к насыщению.

Следует иметь в виду, что кинетический коэффициент β зависит от структуры поверхности и потому на его величину могут влиять условия образования включения и его радиус. Линейная зависимость скорости растворения от степени пересыщения справедлива только в случае, если на поверхности имеется достаточная «естественная» шероховатость, не зависящая от величины пересыщения, а коэффициент β можно считать постоянным, если степень шероховатости не зависит от радиуса (или в случае «нормального» механизма растворения). По-видимому, эти условия выполняются, если включения меньше ступенек роста, соответствующих рассматриваемому пересыщению, и если расстояния между ребрами включения (микропоры) сравнимы с шириной переходных областей вблизи ребер, плотно усеянных канавками и весьма неоднородных. В таких областях имеет место переход между гранями с низкими индексами различной ориентации и быстро меняется ориентация поверхности.

Если же включения имеют правильную огранку (многогранники) и процессы растворения идут с заметной

скоростью только у их ребер, то эффективный коэффициент $\beta \sim 1/R$. В случае включений большого радиуса, когда на их поверхности возникают ступеньки роста, размеры которых зависят от степени пересыщения, скорость растворения будет не линейной, а более сложной функцией $\vec{c}_A(\vec{r}_s) - c_A^0 \{T(\vec{r}_s)\}$ и приведенные результаты существенно изменятся.¹ Однако можно думать, что в случае включений не очень большого радиуса ступеньки роста не возникают и вместе с тем шероховатость граней включения достаточно велика (либо осуществляется «нормальный» механизм растворения), чтобы можно было пренебречь зависимостью β от радиуса.

Приведенные выше формулы (2.26), (2.30) и (2.33) для скорости движения включения, обусловленного диффузионными потоками в его объеме, справедливы не только для жидких и кристаллических включений, но и для микропор, заполненных газом, если в рассматриваемой области температур с заметной скоростью протекают процессы испарения атомов матрицы. Для применимости этих формул необходимо лишь, чтобы длина свободного пробега атомов газа l_g была мала по сравнению с радиусом поры R (тогда перенос атомов A в поре носит диффузионный характер). Коэффициент β в этом случае характеризует скорость испарения атомов A в газовую фазу.

Особенностью коэффициента диффузии D_A в порах, наполненных газом, является его зависимость от давления газа: D_A пропорционален длине свободного пробега молекул газа l_g , а l_g обратно пропорциональна плотности газа или давлению. При этом

$$l_g = \frac{kT}{\sqrt{2} P_0 \sigma_g}, \quad (2.33a)$$

где σ_g — поперечник сечения рассеяния для молекул газа;

¹ Если, например, скорость растворения пропорциональна $[c_A(\vec{r}_s) - c_A^0 \{T(\vec{r}_s)\}]^n$ и диффузионные потоки лимитируются условиями на границе, то согласно [7, 2]

$$\vec{v} \sim R^n.$$

Скорость включений большого радиуса может существенно зависеть также от их предыстории и от степени несовершенства кристалла.

P_0 — общее давление всех газов в поре (а не только парциальное давление P_A атомов A).

Последняя величина пропорциональная равновесной плотности атомов A в газе $N' c_A^0 = c_A^0 / \omega'$ и не зависит от радиуса поры (в пренебрежении членами $\sim a/R$). Общее же давление P_0 всех газов в поре (например, инертных газов) часто оказывается равным сумме лапласовского давления P_L и внешнего давления¹ на кристалл P^0 :

$$P_0 = P_L + P^0; \quad P_L = \frac{2\gamma}{R} \quad (2.34)$$

(γ — коэффициент поверхностного натяжения) и в порах малого радиуса при $P_L \gg P_0$ обратно пропорционально радиусу. Тогда $l_g \sim R$ и

$$D_A = \frac{1}{3} \omega_g l_g = \frac{1}{3} \frac{(kT)^{3/2}}{\sqrt{\pi m_A} \sigma_g \gamma} R \sim R, \quad (2.35)$$

где $\omega_g = \sqrt{8kT/\pi m}$ — средняя тепловая скорость атомов A в поре,
 m_A — их масса.

В этом случае скорость поры пропорциональна R , хотя соблюдается условие (2.31) (см. ниже). Очевидно зависимость (2.35) может выполняться в широком интервале значений R только в том случае, когда $P_A \ll P_0$. В тех случаях, когда давление в поре не зависит от их радиуса, например в пустых порах, т. е. заполненных только парами атомов матрицы (давление которых не связано с лапласовским давлением), D_A не зависит от R и при выполнении условия (2.31) скорость поры также не зависит от R . Длина свободного пробега и коэффициент диффузии D_A перестают зависеть от R также в порах большого радиуса, когда лапласовское давление значительно меньше внешнего. Если, например, $\gamma \sim 1$ дж/м² [10^3 эрг/см²], то эти давления сравниваются при $R \sim 10^{-3}$ см в случае атмосферного внешнего давле-

¹ Тогда пора находится в стационарном состоянии и диффузионные потоки вакансий, изменяющие ее радиус, прекращаются. Такое стационарное давление газов обычно устанавливается в порах, которые образуются в делящихся материалах. Атомы инертных газов, возникающие в результате деления, собираются в порах, создавая необходимое давление, определяемое формулой (2.34).

ния и при $R_0 \sim 10^{-5}$ см в случае внешнего давления $P^0 \sim 10^2$ бар [10^2 атм].

Если давление газа в поре определяется формулой (2.34), то концентрация газа обычно бывает достаточно большой, чтобы выполнялось условие $l_g \ll R$. Так при $\gamma \sim 1$ Дж/м² [10^3 эрг/см²], $\sigma_g \sim 10^{-15}$ см², $P^0 \ll P_L$, как следует из формул (2.33а) и (2.34), $l_g \sim 10^{-1} R$.

Согласно кинетической теории газов число атомов A , испаряющихся с единицы площади поверхности в единицу времени и определяющих коэффициент β , равно

$$n_s = \chi \frac{c_A^0 N'_0 (kT)^{1/2}}{(2\pi m_A)^{1/2}} = \frac{1}{4} \chi \omega_g c_A^0 N'_0 = \beta c_A^0, \quad (2.35a)$$

где χ — коэффициент испарения. Поэтому кинетический коэффициент β в формуле (2.27) равен $\beta = \frac{1}{4} \chi \omega_g N'_0$ и условие (2.31) всегда должно выполняться при $\chi \sim 1$, $R \gg l_g$ [согласно (2.35) $D_A = \frac{1}{3} \omega_g l_g$]. В этом случае движения заполненной газом поры скорость (2.26) можно выразить также через давление P_A насыщенных паров атомов A

$$\vec{v} = (1 + \kappa) \frac{\omega D_A}{kT} \left(\frac{\partial P_A}{\partial T} + \frac{\alpha_A}{T} P_A \right) \nabla T_\infty. \quad (2.35б)$$

Однако при $\chi \ll 1$ условие (2.31) может не выполняться. Тогда в соответствии с формулами (2.30), (2.35а)

$$\vec{v} = (1 + \kappa) \frac{\omega}{kT} \frac{D_A \chi \omega_g R}{4D_A + \chi \omega_g R} \left(\frac{\partial P_A}{\partial T} + \frac{\alpha_A}{T} P_A \right) \nabla T_\infty. \quad (2.35в)$$

В этом случае скорость газонаполненной поры зависит от ее радиуса. Влияние температуры на величину этой скорости в основном определяется экспоненциальной температурной зависимостью давления насыщенных паров P_A .

В пустых порах малого радиуса, когда отсутствуют примесные газы, создающие высокое давление, и выполняются условия

$$l_g \gg R, \quad (2.36)$$

перенос вещества в поре более не осуществляется диф-

фузионным механизмом, но испаряющиеся атомы, не испытывая столкновений с атомами газа, попадают сразу на противоположную сторону поры. Потоки атомов A внутри поры и в этом случае не зависят от координат и пропорциональны ∇T_{∞} .

Если поток испаряющихся атомов не зависит от направления относительно поверхности (совершенно диффузен) и можно пренебречь отражением атомов от поверхности, то, как показывает расчет (см. [12]), поток \vec{I}' атомов в поре равен

$$\vec{I}' = -\frac{2}{3} M (1 + \kappa) R \nabla T_{\infty}. \quad (2.37)$$

Здесь $M = \frac{\partial n_s}{\partial T}$, где n_s — число атомов, испаряющихся с единицы поверхности кристалла матрицы в единицу времени [определяется формулой (2.35a)].

Из формул (1.11) и (2.37) видно, что скорость движения пор, связанного с испарением, в этом случае определяется выражением

$$\vec{v} = \frac{2}{3} (1 + \kappa) \omega M R \nabla T_{\infty}. \quad (2.38)$$

Температурная зависимость \vec{v} в этом случае также практически экспоненциальна, причем соответствующей энергией активации является энергия испарения. Этот механизм движения пор существен для легко сублимируемых веществ при высоких температурах.

Потоки испаряющихся атомов, определяемые формулой (2.37), при $R \ll l_g$ зависят от разности температур на противоположных концах поры (а не на расстоянии l_g , как при $R \gg l_g$) и потому пропорциональны ее радиусу. Вследствие этого скорость поры (2.38) также оказывается пропорциональной R [для области, в которой выполняется условие (2.36)].

Зависимость скорости включения от его радиуса

В ряде случаев одновременно действуют различные механизмы движения включений. Тогда для определения результирующей скорости надо сложить выражения

(2.17), (2.21) и (2.30) [или (2.38)]. При этом зависимость \vec{v} от R оказывается более сложной, чем определяемая этими выражениями.

Так, если растворимость атомов матрицы во включении пренебрежимо мала, то график зависимости v от R определяется суммой слагаемых, одно из которых постоянно, а другое гиперболически убывает с ростом R (рис. 3) причем при более низких температурах кривые этой зависимо-

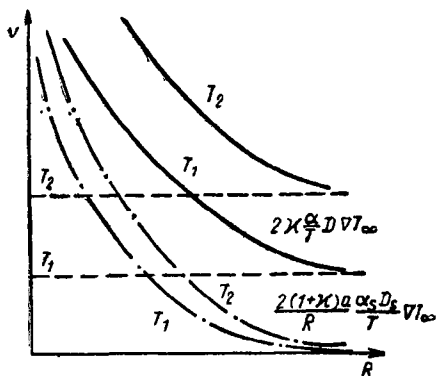


Рис. 3. Схема зависимости скорости включения, движение которого обусловлено диффузией в объеме матрицы и на ее поверхности, от радиуса включения при двух температурах T_1 и T_2 ($T_1 < T_2$). Штриховые и штрих-пунктирные линии соответствуют зависимости v от R для каждого из двух механизмов, сплошные линии характеризуют зависимость результирующей скорости от R

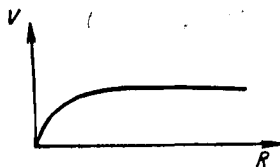


Рис. 4. Схема зависимости скорости включения от величины его радиуса, движение обусловлено потоками атомов в объемах матрицы и включения

сти позже выходят на асимптотическую прямую). Если заметны только объемные потоки атомов в матрице и во включении, то согласно (2.17), (2.30) [или (2.38)] v сначала линейно возрастает с увеличением R , а затем стремится к постоянному пределу (рис. 4). Наконец, при учете всех трех механизмов кривая $v(R)$ в зависимости от значений параметров может либо иметь минимум (рис. 5), либо оставаться в общем такой же, как на рис. 3.

Дополнительная зависимость \vec{v} от R может быть связана также с зависимостью эффективного коэффициента теплопроводности (и величины κ) от радиуса включения. Так, в порах веществ с низкой теплопроводностью заметное изменение κ с R возможно в области $R \sim l_g$, когда $\lambda_{0 \text{ эфф}}$ определяется формулой (2.12). В слу-

чае очень малых радиусов включений, когда R меньше длины свободного пробега электронов или фононов, или имеет такой же порядок величины, макроскопические уравнения, с помощью которых были найдены диффузионные потоки, перестанут быть применимыми (напри-

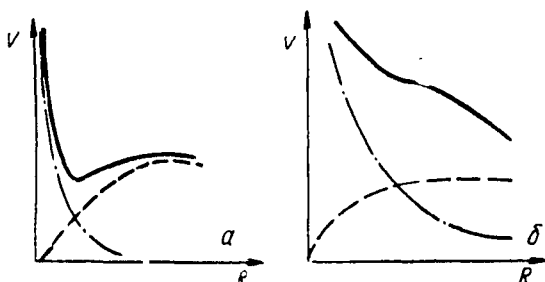


Рис. 5. Скорость движения включения, обусловленного всеми механизмами диффузии (штриховые линии обозначают зависимость v от R для двух механизмов, связанных с объемной диффузией, а штрих-пунктирные — для механизма, связанного с поверхностной диффузией. Сплошные линии обозначают результирующую скорость: α — относительно малый коэффициент поверхностной диффузии; δ — высокий коэффициент поверхностной диффузии

мер, α_s будет зависеть от R) и также должна появиться дополнительная зависимость κ (а следовательно, и \vec{v}) от R .

Следует иметь в виду, что включения одинакового радиуса, но разной природы (например, кристаллические включения и микропоры) в данной матрице могут двигаться с существенно различающимися скоростями. Такое различие скоростей должно иметь место не только в тех случаях, когда существенное значение имеют диффузионные потоки в объеме включения, но и в случае, когда основную роль играют поверхностные диффузионные потоки (включения малого радиуса). Это связано с тем, что коэффициент поверхностной диффузии на границе кристалла матрицы сильно зависит от природы второй фазы и, например, на свободной границе может быть намного больше, чем на границе с другим кристаллом. В этом случае микропоры, заполненные газом, будут двигаться значительно быстрее, чем кристаллические включения. Если основную роль игра-

ют диффузионные потоки в объеме матрицы, то различие скоростей движения включений разной природы может быть обусловлено неодинаковыми условиями возникновения и исчезновения вакансий на границе кристалла с матрицей.

Как было отмечено в разделе 1, при когерентной связи кристаллических включений с матрицей, скорость диффузионного движения может быть значительно понижена, если атомы включения не успевают заполнять освободившиеся места в матрице. Существенное уменьшение скорости, как отмечалось в разделе 1, может иметь место также, если граница недостаточно шероховата и образование и исчезновение вакансий на ней затруднено (см. также [145]).

Движение цилиндрических включений в поле градиента, перпендикулярного оси цилиндра, можно рассмотреть таким же образом, как было рассмотрено движение сферических включений. Распределение температуры вокруг цилиндра радиуса R имеет вид:

$$T(\vec{r}) = T_0 + \vec{r} \nabla T_\infty + \kappa_{\text{ц}} \frac{R^2}{r^2} \vec{r} \nabla T_\infty \quad (r \geq R);$$

$$T(\vec{r}) = T_0 + \vec{r} \nabla T_\infty \quad (r < R), \quad (2.39)$$

где

$$\kappa_{\text{ц}} = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda + \lambda_0}. \quad (2.40)$$

Легко убедиться, что все приведенные выше выражения для скорости сферических включений останутся справедливыми и для включений цилиндрической формы, если в формулах (2.26), (2.30), (2.33) и (2.38) произвести замену

$$\kappa \rightarrow \kappa_{\text{ц}}, \quad (2.41)$$

а в формулах (2.16), (2.17), (2.21)

$$2\kappa \rightarrow \kappa_{\text{ц}}. \quad (2.42)$$

Экспериментальные исследования движения включений в поле градиента температуры

Теперь рассмотрим результаты экспериментальных работ, в которых наблюдалось и исследовалось движение включений в неоднородном поле температуры. К ним

относятся данные, полученные в опытах не только с однокомпонентными кристаллами, но и с кристаллами, состоящими из атомов двух и более сортов. При этом, однако, изучаются только те явления, в которых специ-

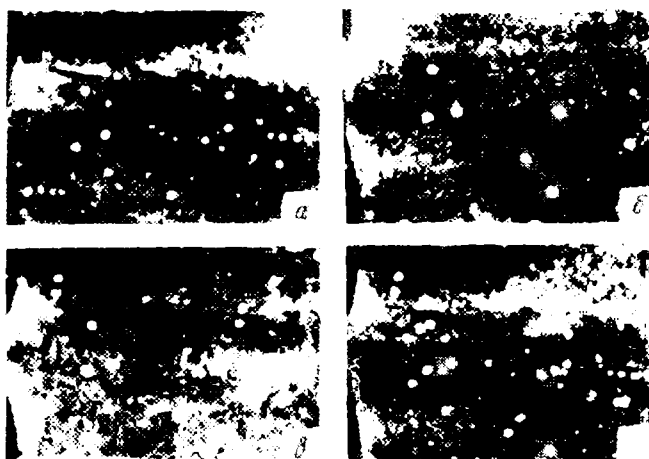


Рис. 6. Взаимодействие дислокаций с порами:
а — гелиевые пузырьки (некоторые лежат на дислокационных линиях) в тонкой пленке меди, после нескольких тепловых импульсов. Контрольные точки — границы зерен; *б* — тот же участок после двух последовательных импульсов в электронном пучке. Многие пузырьки двинулись, другие покидали фольгу, некоторые коалесцировали. Самые маленькие пузырьки (такие как *F*, *K*) переместились на большие расстояния, чем пузырьки большего размера (такие как *A*, *B*, *E*, *F*); *в* — тот же участок после двух последующих импульсов; *г* — микрофотография, полученная наложением *а* и *б*

фика «неоднородности» не проявляется. Теория таких эффектов и соответствующие экспериментальные результаты рассмотрены во второй главе.

Убедительное экспериментальное доказательство реальности того, что механизм поверхностной диффузии определяет кинетику движения малых газозаполненных полостей под влиянием градиента температуры было получено в работах [16, 17].

В работе [16] изучали движение полостей в меди, заполненных гелием. Газозаполненные полости возникали в процессе бомбардировки медных пластинок потоком α -частиц. При общей дозе $\sim 1,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ атомная концентрация атомов He^4 в меди была $\sim 10^{-3}$ и гелий вслед-

ствие его практически полной нерастворимости в меди собирався в изолированных полостях, радиус которых составлял $\sim 300\text{--}400 \text{ \AA}$.

В описываемых опытах градиент температуры создавался путем локального разогрева образца электронным пучком в микроскопе. В медной пластинке, которая

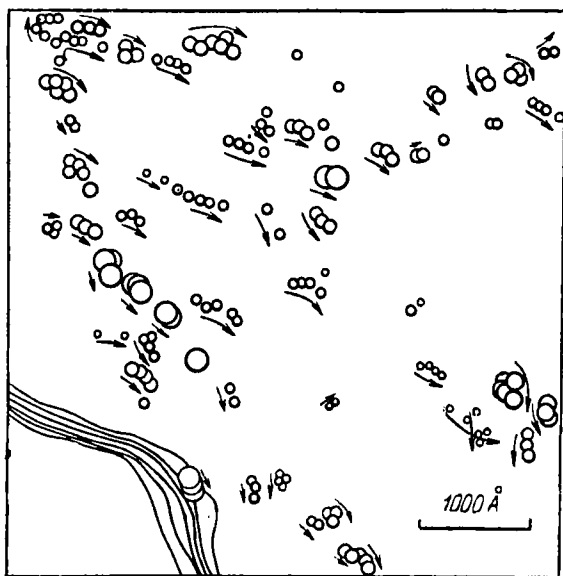


Рис. 7. Последовательные положения контуров газонаполненных полостей в двуокиси урана, движущихся в поле градиента температур

внешним источником тепла была однородно нагрета до 700°C , с помощью нагрева электронным пучком достигали локального разогрева до 800°C . Возникающий в связи с этим градиент температуры был весьма велик — порядка 10^5 град/см . За движением отдельных полостей наблюдали, сравнивая электронномикроскопические снимки одного и того же участка, подвергнутого последовательным циклам импульсного локального разогрева образца электронным пучком (рис. 6)

Аналогичная экспериментальная процедура была осуществлена и в работе [17], в которой изучалось дви-

жение полостей в двуокиси урана, заполненных криптоном. На рис. 7 схематически изображены контуры этих полостей на последовательных стадиях движения. Направления движения всех полостей практически совпадают и определяются направлением ∇T . Тот факт, что направление движения определенной полости немного изменяется в процессе движения, видимо, может быть объяснен взаимодействием движущейся полости с полем напряжений встреченных ею дислокаций.

Одно из прямых доказательств движения газонаполненных полостей в поле температурного градиента заключается в следующем. Поскольку вектор ∇T лежит не строго в плоскости пленки, исследуемой в электронном микроскопе, газонаполненные полости могут перемещаться под некоторым углом ϕ к поверхности пленки. Следовательно, если полость на глубине λ пройдет путь $l > \lambda/\sin \phi$, она достигнет поверхности пленки и вскрыется. Содержавшийся в ней газ освободится, а возникшая на поверхности лунка диффузионно залечится. Следовательно, количество газовых полостей в тонкой пластинке, отжигаемой в поле температурного градиента, должно убывать со временем. Именно об этом и свидетельствуют результаты опытов с пленками двуокиси урана, содержащими криптон [18]. На рис. 8 представлены два электронномикроскопических снимка, полученных от одного и того же участка пленки на различных этапах отжига. На снимках отчетливо видно резкое уменьшение числа газовых полостей.

Как следует из соотношения (2.21), при движении, происходящем с помощью механизма поверхностной диффузии, скорость полости должна зависеть от ее радиуса по закону $v \sim R^{-1}$. В описываемых опытах этот закон приближенно выполняется. Точную проверку закона $v \sim R^{-1}$ можно осуществить с помощью экспериментов, в которых постоянство величины ∇T вдоль пути движущейся полости поддерживается более строго, чем при создании градиента путем кратковременного локального нагрева электронным пучком.

В опытах по движению гелиевых полостей в меди было обнаружено, что полости малого радиуса ($R \approx 3 \cdot 10^{-6}$ см) перемещаются со скоростью $\sim 10^{-5}$ см/сек, проходя путь во много раз превосходящий размер по-



Рис. 8. Выход газонаполненных поростей на поверхность пластинки. Видно резкое уменьшение числа поростей после импульсного нагрева

лости¹. Столь большая скорость движения полостей согласуется с величиной, следующей из (2.21), при значении коэффициента поверхностной самодиффузии $D_s \sim 10^{-6}$ см²/сек. Это значение D_s близко к полученному на основании опытных данных о кинетике сглаживания при 800°С царапин, преднамеренно созданных на поверхности меди [19, 20].

Заметим, что подобно процессам сглаживания царапин или развития канавок термического травления движение газонаполненных полостей может явиться вариантом осуществления, метода «переноса массы», используемого для экспериментального определения параметров поверхностной диффузии [21].

Данные о величине скорости движения включений недостаточны для установления механизма их диффузионного перемещения. Значение коэффициента объемной диффузии D , соответствующее температуре опыта, которое может быть найдено из соотношений (2.16) и (2.17), не дает достаточных оснований считать, что именно диффузия в объеме матрицы определяет кинетику движения включения. Сравнивая формулы (2.17) и (2.21), легко убедиться в том, что в опытах с включениями, размер которых $R \sim a \frac{D_s}{D}$, будет получено эффективное значение D такого же порядка, даже в том случае, когда истинный механизм, определяющий перемещение включения, — поверхностная диффузия. Такая ошибка тем более вероятна, что согласно приведенной оценке, в области высоких температур размер $R \approx 10^{-3} \div 10^{-4}$ см, т. е. близок тем размерам включений и пор, с которыми обычно проводят эксперименты.

Убедительными свидетельствами в пользу определяющей роли механизма объемной диффузии могут быть либо экспериментально установленная независимость скорости движения включения от его линейного размера, либо величина энергии активации процесса движения включения.

Во многих экспериментальных работах, в частности [22],

¹ Возможность проследить движение определенной полости на отрезке пути, существенно превосходящем ее размер, возникает в связи с тем, что в процессе движения заполненная гелием полость сохраняет свой объем, поскольку гелий практически не растворим в меди.

в которых изучали термодиффузию вакансий, проведение наблюдение за смещением инертных меток либо по отношению к внешним границам кристалла, либо по отношению к реперным меткам внутри кристалла, которые являются неподвижными по отношению к решетке. В работе [22] в качестве реперов были использованы

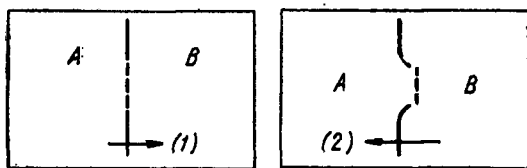


Рис. 9. Схема расположения реперных фольг и порошинок, движущихся в поле градиента температуры [22]

вольфрамовые фольги, которые располагались в плоскости, перпендикулярной направлению ∇T_{∞} , а в качестве инертных меток, игравших роль инородного включения — частицы порошка вольфрама с линейным размером $\sim 10^{-4}$ см. До начала диффузионного отжига фольга и порошинки были в одной плоскости. За движением частиц порошка можно было следить по их смещению относительно фольги (рис. 9). Для того чтобы при данных условиях опыта смещение было максимальным, в начале опыта плоскость фольги и частицы порошка располагались в области максимального значения величины $\frac{D\alpha}{T} \nabla T_{\infty}$ [см. (2.17)]. В работе [22] показано, что при

$880-870^{\circ}\text{C}$ порошинки вольфрама в железе двигались со скоростью $v \approx 6 \cdot 10^{-10}$ см/сек. Смещения порошинок в серебре, меди и золоте при этих же условиях опыта были малы, за пределами точности измерений. Величина термодиффузионного отношения для железа, следующая из описываемых опытов, была равна $\alpha \approx 7$. Полученная оценка α справедлива в том случае, если наблюдавшееся движение вольфрамовых порошинок описывается соотношением (2.17), т. е. определяется механизмом диффузии в объеме матрицы.

Диффузионное движение включений вещества постоянной фазы и газонаполненных полостей вследствие диффузионных потоков в объеме включения или полости под действием градиента температуры эксперименталь-

но наблюдалось во многих работах [6, 23—29]. Наиболее убедительные результаты были получены для объектов, которые содержали включения жидкой фазы и полости, заполненные инертным газом.

Рассмотрим работы, в которых изучалось движение жидких включений в кристаллической матрице.

Первым экспериментальным исследованием, в котором отчетливо наблюдали перемещение включения под



Рис. 10. Последовательные кинокадры, иллюстрирующие образование капель-сателлитов из перешейка отрывающейся капли

влиянием градиента температуры, была работа Г. Г. Леммлейна [23], по исследованию движения включения раствора натриевой селитры в воде в монокристалле натриевой селитры по направлению к источнику тепла.

Самопроизвольное преобразование формы вытянутого, неизомерного включения в кристалле насыщенного раствора вещества кристалла при $h \gg d$ (h, d — соответственно длина и сечение включения), сопровождается появлением тонких перемычек [29]. При разрыве этих перемычек между частями основного включения возникают малые промежуточные включения, размер которых имеет порядок $5-10 \cdot 10^{-4}$ см. Образование этих включений подобно образованию маленьких капель-сателлитов при отрыве крупной капли от отверстия крана или

пипетки. Заметим, что капли-сателлиты образуются вследствие потери устойчивости формы вытянутой перемычки, соединяющей основную каплю с источником жидкости или с аналогичной другой каплей, которая удаляется от первой. Этот процесс происходит во многих реальных ситуациях, которые осуществляются при

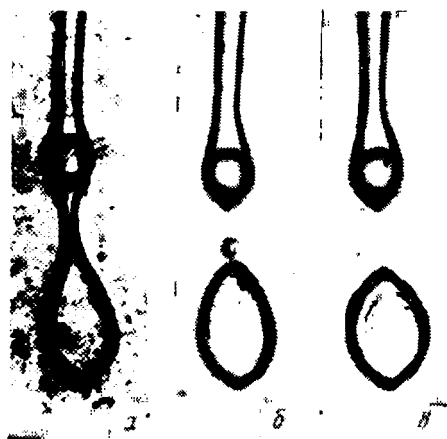


Рис. 11. Образование и исчезновение малого включения в монокристалле натриевой селитры [23] (а, б и в — последовательные стадии)

движении и деформировании включений в твердых телах. Процесс образования капель-сателлитов, отчетливо иллюстрируется последовательностью кадров скоростного кинофильма (рис. 10). На приводимых кадрах запечатлен момент отрыва капли воды от отверстия пипетки.

В опытах Леммлейна отделившееся включение раствора натриевой селитры в процессе достижения равновесной формы сокращает свою поверхность и, следовательно, излучает избыток поверхностной энергии в виде тепла. Вокруг включения создается градиент температуры. В поле градиента может перемещаться малое промежуточное включение, равновесная форма которого установилась раньше. На том участке поверхности малого включения, который обращен к включению, из-

лучающему тепло, происходит растворение натриевой селитры с последующим ее переносом через включение и осаждением на противоположном участке его поверхности. Описанный процесс приводит к движению малого включения по направлению к включению, изменяющего свою форму. Это движение прекращается после того, как преобразующееся включение достигнет равновесной формы. В обсуждаемых опытах иногда наблюдается слияние движущегося включения с тем, которое излучает тепло (рис. 11).

По данным [23], трудно оценить величину $|\nabla T|$, однако она заведомо была небольшой ($< 10^\circ \text{K}/\text{см}$). При малом градиенте температуры отчетливое наблюдение движения включений в кристаллах натриевой селитры было возможно в основном благодаря сильной температурной зависимости растворимости селитры в воде [см. формулу (2.26)].

Количественно движение жидких включений в кристалле под влиянием градиента температуры изучалось в работах [24—28], где объектом исследования были кристаллы льда, содержащие включения раствора солей.

Исследованию движения жидких включений насыщенного раствора соли посвящено много экспериментальных исследований, поскольку это движение — один из актов практически весьма важного процесса опреснения морской воды. Принципиальная возможность частичного опреснения морской воды основана на том, что при кристаллизации соленой воды в соответствии с диаграммой равновесия системы вода — соль на границу зерен и в область внутризеренных дефектов оттесняется раствор с повышенным содержанием соли. Из границ зерен этот рассол может удаляться под действием силы тяжести, стекая по межзеренным каналам. Замкнутые включения рассола могут перемещаться в объеме зерна под влиянием температурного градиента. В реальных условиях во льду замерзших водоемов такой градиент возникает благодаря разности температур между холодным воздухом над льдом и заведомо более теплой водой под ним. В связи с этим включения будут двигаться по направлению к воде. Заметим также, что удаление жидких соляных включений из льда позволяет увеличить прочность льда, используемого в качестве строительного материала.

В том случае, когда движение включения происходит вследствие диффузионного переноса вещества в его объеме, т. е. когда выполняется неравенство $c_A^0 D_A \gg D$, и когда диффузионные потоки не ограничиваются скоростью растворения вещества матрицы в жидком включении [см. условие (2.31)], скорость движения включения не должна зависеть от его радиуса, должна линейно зависеть от величины ∇T_∞ и изменяться с температурой так же, как и величина $c_A^0 D_A$. Эти особенности движения включений следуют из формулы (2.26), выведенной для однокомпонентных кристаллов, и из более общей формулы (12.51 а), выведенной для твердых растворов и приближенно применимой для описания движения включений водных растворов солей. Из последней формулы следует также, что в том случае, когда произведение концентрации на коэффициент диффузии во включении для одного из компонентов раствора (соли) значительно меньше, чем для другого (воды), для описания скорости включений в растворах также можно пользоваться простой формулой (2.26), понимая под c_A^0 , D_A и α_A величины, относящиеся к соли.

В случае включений водных растворов солей NaCl и KCl во льде второе слагаемое в формуле (2.26), которым описывается перенос вещества вследствие термодиффузии, пренебрежимо мало по сравнению со слагаемым, которым описывается диффузионный поток, пропорциональный ∇c . Это обстоятельство обусловлено, во-первых, малостью коэффициента Соре $S = \frac{\alpha_A}{T}$, и во-вторых, сильной температурной зависимостью растворимости соли в воде. Относительный вклад двух обсуждаемых потоков определяется безразмерным отношением $\frac{Sc_A^0}{\partial c_A^0 / \partial T}$. Оценки

показывают, что в случае включений раствора KCl при -5°C это отношение меньше, чем 10^{-3} .

Предсказания теории экспериментально проверялись в работах [24—26]. Как об этом свидетельствуют результаты опытов с монокристаллами льда [24], связь между скоростью движения включений рассола и их радиусом, в согласии с (2.26), отсутствует. О выполнимости соотношения $v \sim \nabla T$ свидетельствуют опыты, описан-

ные в работах [25, 26], в которых при практически постоянной температуре (от $-8,6$ до $-8,9^\circ\text{C}$) измеряли скорость движения включений рассола для различных значений $|\nabla T|$ (рис.12).

О том, что движение жидких включений в кристаллах льда определяется диффузией в объеме включения,

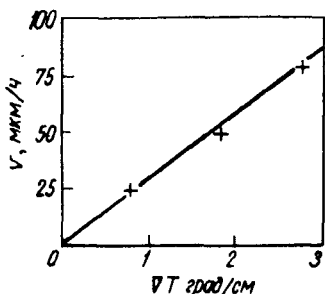


Рис. 12. Зависимость скорости движения включений рассола в монокристаллах льда от градиента температуры ($T = -8,75^\circ\text{C}$) [25]

наиболее убедительно свидетельствуют температурные зависимости скорости движения включений. Результаты соответствующих опытов [27] представлены на рис. 13, где кроме экспериментальных кривых $v(T)$ изображены зависимости $v(T)$, установленные с помощью соотношения (2.26). Во всем исследованном интервале температур экспериментально найденные значения скорости оказываются в 2—4 раза меньше рас-

четных. Однако в согласии с тем, что при всех температурах $(D_A c_A^0)_{\text{KCl}} > (D_A c_A^0)_{\text{NaCl}}$, включения раствора KCl перемещаются с большей скоростью. Об увеличении скорости движения включения с ростом температуры свидетельствуют также опыты [28], в которых наблюдали движение включений вблизи границы лед — вода. По мере приближения включений к этой границе (которая имела повышенную температуру) скорость их движения возрастала (рис. 14).

Об определяющей роли диффузии вещества через объем включения в обсуждаемых экспериментах свидетельствуют также и некоторые контрольные опыты. Один из них был проведен с целью убедиться в том, что конвективный массоперенос во включении, который, вообще говоря, не исключен, оказывается не существенным. В этом опыте [27] скорость движения включения оказалась практически независимой от ориентации ∇T по отношению к направлению силы тяжести. С помощью другого опыта для подавляющего большинства включений было установлено отсутствие зависимости скорости их движения от ориентации ∇T по отношению к осям

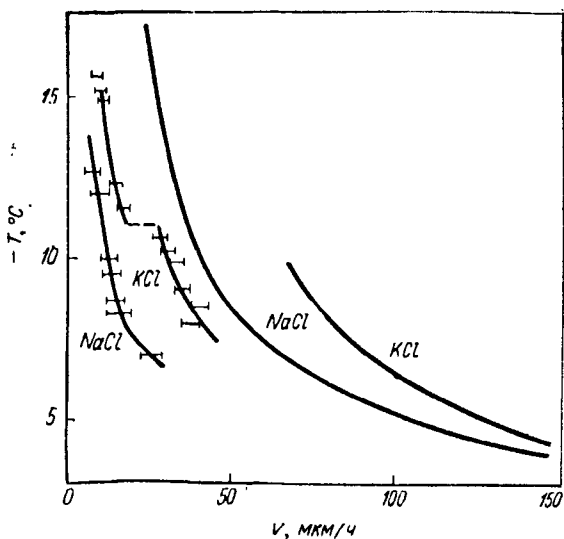


Рис. 13. Зависимость скорости движения включений рассола в монокристаллах льда от температуры в поле градиента температуры [27]

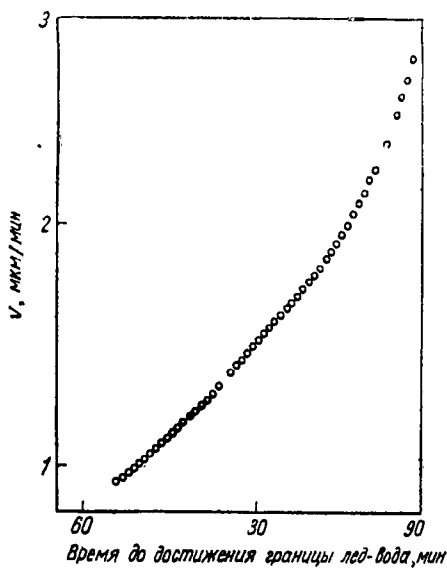


Рис. 14. Увеличение скорости движения включений рассола в монокристалле NaCl диаметром 24 мкм к границе раздела лед — вода при градиенте температуры 15 град/см [28]

симметрии монокристалла льда. Это связано с изотропией коэффициента диффузии в жидкости. Если бы определяющими были процессы плавление — кристаллизация или растворение — осаждение, то анизотропия скорости движения включений проявлялась бы.

При изучении движения включений — капель рассола [28] вблизи границы лед — вода наблюдалось также увеличение размера капель по мере их приближения к границе. Это явление — естественное следствие уменьшения равновесной концентрации соли в воде при температуре, близкой к точке плавления льда; постоянное количество соли в объеме включения должно по мере приближения к температуре плавления растворяться во все большем объеме жидкости.

В опытах [28], в которых изучалось движение включений раствора KCl в воде в поле градиента температуры было обнаружено, что при температуре более низкой, чем эвтектическая температура T_0 в системе KCl — H_2O ($T_0 = -10,9^\circ \text{C}$) наблюдается движение твердых, закристаллизовавшихся включений раствора. При экспериментально наблюдавшихся скоростях движения (см. рис. 13) для включений, размеры которых $\sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, механизмы переноса массы в твердой фазе (матрице или включении), по-видимому, исключены. Возможный механизм перемещения твердого включения в данном случае может быть следующим. Для уменьшения межфазной поверхностной энергии на границе включение — матрицы может возникнуть жидкая прослойка из вещества матрицы (льда). Условие появления такой прослойки можно записать в виде:

$$\delta\gamma = \gamma_{12} - (\gamma_{1l} + \gamma_{2l}) > 0, \quad (2.43)$$

где γ_{12} — межфазная поверхностная энергия;
 γ_{1l} и γ_{2l} — соответствуют значениям поверхностной энергии на границе жидкая прослойка — включение и жидкая прослойка — матрица.

Верхний предел толщины прослойки L^* определяется соотношением [30]

$$L^* \simeq \delta\gamma / \delta F,$$

где δF — разность свободной энергии единицы объема прослойки и матрицы.

Поскольку $\delta F = q \frac{\delta T}{T_{\text{пл}}}$ ($T_{\text{пл}}$, q — соответственно температура и теплота плавления единицы объема вещества матрицы $\delta T = T_{\text{пл}} - T \ll T_{\text{пл}}$), то

$$L^* \sim \frac{\delta \gamma}{q} \frac{T_{\text{пл}}}{\delta T}. \quad (2.44)$$

Если предположить, что $L^* \sim (2 \div 3)a$, то пограничная пленка должна образоваться при

$$\delta T \sim \frac{\Delta \gamma}{qa} T_{\text{пл}}. \quad (2.45)$$

Даже для льда, отличающегося большой теплотой плавления [$\sim 336 \text{ Дж/см}^3$ ($\sim 80 \text{ кал/см}^3$)], величина $\delta T \approx 1^\circ \text{C}$ при $\delta \gamma \approx 1 \text{ эрг/см}^2$. Включение, отделенное от матрицы жидкой прослойки, в поле градиента температуры может перемещаться с помощью механизма плавление — кристаллизация прослойки. При этом механизмом переноса вещества от передней стенки включения к задней может быть вязкое течение в пленке. Возможно, что именно описанный механизм движения твердого включения под влиянием температурного градиента наблюдался также в опытах [31] по изучению движения крупинок стекла во льду.

В работе [170] изучалось движение включений лития в монокристаллах LiF в поле градиента температуры. Включения вводили в монокристалл с помощью техники электрического пробоя от острого игольчатого электрода. Возникающие при этом дендриты имеют разветвленные иглы, ориентированные в направлениях [100]. Иглы литиевых дендритов неустойчивы и при высоких температурах распадаются на отдельные включения.

Процесс распада и сфероидизации включений был использован в обсуждаемой работе для получения изомерных включений лития в монокристаллах LiF, движущихся в поле градиента температуры. В обсуждаемых опытах градиент температуры создавался в направлении основного ствола дендрита. В пределах дендрита температура изменялась от 20 до 700°C при $|\nabla T| = 1100^\circ \text{C/см}$. Участки дендрита, расположенные в холодном конце кристалла, были практически неподвижны и поэтому могли служить для отсчета смещений вкраплений в горячей части образца (рис. 15). Эксперимен-

гально было установлено, что сферические включения, имеющие различный диаметр (30—70 $\mu\text{м}$), движутся со скоростью, не зависящей от их размера. Скорость их перемещения изменяется с температурой по экспо-

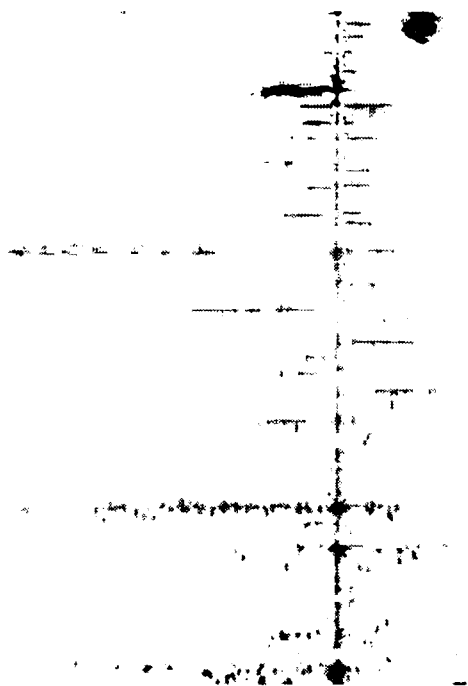


Рис. 15. Литневый дендрит в монокристалле LiF после отжига при $\nabla T = 1100$ градус $[\overline{1}70]$.

нentiallyму закону и при фиксированной температуре пропорциональна ее градиенту (рис. 16, 17) Величина энергии активации процесса, определяющего кинетику движения лития в монокристаллах LiF, оказалась равной $(1,0 \pm 0,10) \cdot 10^7$ пдж ($0,5 \pm 0,05$ эв)

Скорость движения включений жидкого лития в LiF определяется механизмом растворения — осаждения, при этом перенос массы от лобовой к тыльной части включения происходит диффузионно через вещество включения. Применительно к обсуждаемой системе (Li—LiF) указанный механизм означает следую-

щее. Вблизи лобовой поверхности включения, где температура более высока, концентрация фтора во включении больше, чем вблизи тыльной поверхности, где температура менее высока, т. е. для раствора фтора в ли-

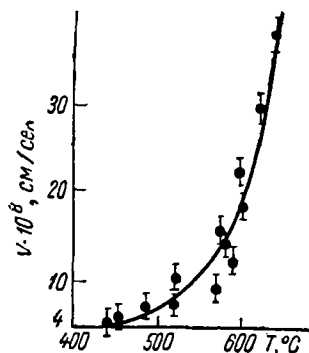


Рис. 16. Температурная зависимость скорости движения включений лития в LiF при градиенте температуры $\nabla T = 1100$ град/см [170].

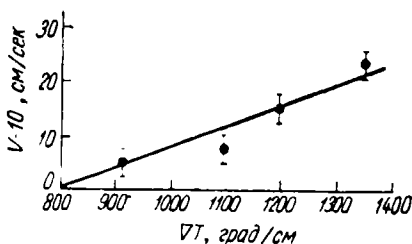


Рис. 17 Зависимость скорости движения включения лития в монокристалле LiF от ∇T при 700°C [170].

тии производная $\partial c / \partial T > 0$. Разность концентрации фтора обуславливает его направленный поток к тыльной поверхности включения. Этот поток приводит к образованию новых атомных плоскостей (кристаллизации) на тыльной и к разбору атомных плоскостей (растворению) на лобовой границе включения — матрица, т. е. к движению включения относительно решетки матрицы.

Независимость скорости движения включения от их размера согласно (2.30) означает, что в условиях проводившихся опытов скорость движения включения ограничивается диффузионным потоком фтора через жидкий литий, а не процессами растворения и осаждения, происходящими на границе включения — матрица.

Результаты описанных опытов могут быть использованы для определения следующих констант: C_A , $\frac{\partial C_A}{\partial T}$ и φ_1 — теплота растворения фтора в жидком литии. При малых концентрациях $C_A \sim e^{-\varphi_1/kT}$, $D \sim e^{-\varphi/kT}$, что согласно (2.30) $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$. Учтя, что $\varphi_2 \sim 0,05$ эв [175], получим $\varphi_1 \sim \text{м.д.}$ эв, так как $\partial C_A / \partial T = \frac{C_A}{T} \frac{\varphi_1}{kT} \gg \alpha \frac{C_A}{T} \times$

$\times (\alpha \approx 1)$, то из (2.30) следует оценка $C_A \approx \frac{kT^2v}{\varphi_1 D \nabla T_\infty}$.
 При $T = 700^\circ\text{C}$ оказывается $C_A \approx 10^{-4}$, а $\frac{\partial C_A}{\partial T} \approx 10^{-6} \text{ 1/град.}$

При движении литевых включений наблюдается эффект формы, заключающийся в том, что цилиндрические включения движутся медленнее, чем сферические, при равенстве диаметров сферы и цилиндра. Этот эф-

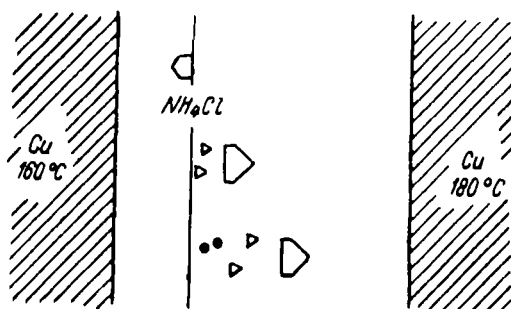


Рис. 18. Схема проведения опытов по изучению движения полостей в монокристалле NH_4Cl в поле градиента температуры [5]

фект является естественным следствием того, что локальное значение температурного градиента вблизи сферы, хорошо проводящей тепло, в 1,5 раза больше, чем вблизи цилиндра [см. формулы (2.6), (2.39), (2.40)].

Движение полостей под влиянием градиента температуры вследствие переноса вещества через газовую фазу экспериментально изучалось в работе [5]. В качестве объекта исследования были выбраны монокристаллы NH_4Cl , что объясняется значительной упругостью их пара, достаточной для того, чтобы механизм переноса вещества через газовую фазу определял кинетику движения полостей. В изучавшихся объектах полости создавались искусственно. На поверхностях двух идентичных монокристаллов сверлением создавались углубления. В процессе взаимного припекания этих монокристаллов, которое проводилось перед основными опытами, в области плоскости контакта из искусственно созданных углублений и случайных дефектов поверхностей формировались замкнутые полости, за движением которых и велось наблюдение. Для поддержания определенного градиента температуры спеченные монокристаллы NH_4Cl помещались между двумя медными бло-

ками, которые поддерживались при различных температурах (рис. 18).

В работе [5] показано, что скорость движения полостей при прочих равных условиях возрастает с увеличением размера полостей. Такую зависимость отчетливо

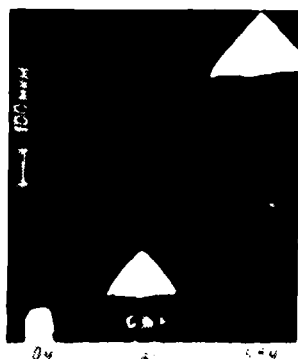


Рис. 19. Движение полостей в монокристалле NH_4Cl при градиенте температуры $\nabla T = 225 \text{ град/см}$ ($T = 160^\circ \text{C}$) [5]

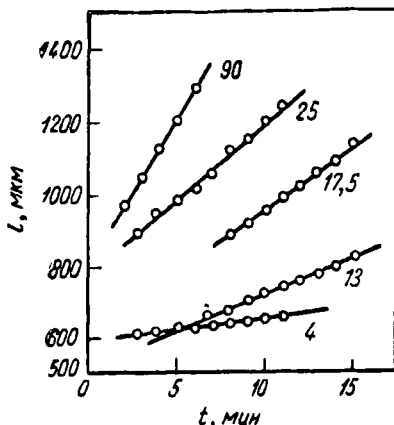


Рис. 20. Временная зависимость смещения полостей различных размеров в монокристалле NH_4Cl , $\nabla T = 124 \text{ град/см}$, $T = 175^\circ$ [5] (числа на кривых — размеры полостей, мкм)

иллюстрируют последовательные фотографии (рис. 19) и кривые (рис. 20).

Этот результат связан с тем, что вследствие диссоциации паров NH_4Cl коэффициент испарения χ оказывается очень малым (по оценкам $\chi \sim 10^{-3}$). Поэтому коэффициент β , как следует из (2.35 а), невелик и выполняется условие (2.32). Движение включения в этом случае ограничивается не диффузией в его объеме, а условиями на границе — скоростью испарения. При этом скорость пор v определяется формулой (2.35 в), согласно которой, если $\chi < \frac{4D_A}{\omega_g R} \sim \frac{l_g}{R}$, v растет с радиусом поры (см. ниже).

Согласно (2.35 в) скорость существенно зависит от величины коэффициента испарения χ . В то же время этот коэффициент должен сильно зависеть от степени

чистоты поверхности поры. Если примесь, расположенная на поверхности, тормозит процесс испарения атомов матрицы, то скорость движения полости может быть существенно снижена. Действительно, в опытах с монокристаллами NH_4Cl было показано, что введение в

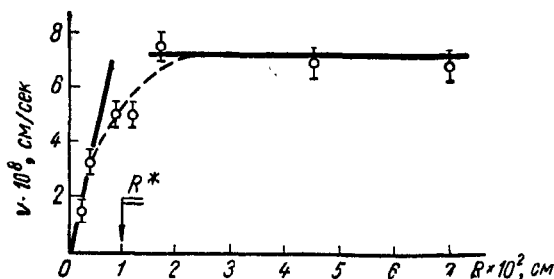


Рис. 21. Зависимость скорости движения пор в монокристалле КВг, заполненных воздухом в температурном градиенте $\nabla T = 5 \cdot 10^2 \text{ град/см}$, $T = 650^\circ \text{C}$ [171]

кристалл поверхностно активной примеси, затрудняющей испарение, может привести практически к полному прекращению движения полостей. В работе [5] в качестве такой примеси использовали хлорную окись циркония. Полости в кристаллах, содержавших эту примесь, при прочих равных условиях составлялись неподвижными.

Экспериментальные факты, установленные в опытах с монокристаллами NH_4Cl , естественно объясняются определяющей ролью газового механизма переноса массы и формально описываются уравнениями (2.30) и (2.35).

Движение газонаполненных полостей и полых пор в щелочногалоидных кристаллах изучалось в работе [171]. Эти опыты проводились с кристаллами КВг, КСl и NaCl, содержащими ансамбль большого количества пор, заполненных воздухом. Размер пор изменялся в пределах почти двух порядков от 10^{-3} до $7 \cdot 10^{-2} \text{ см}$. Установленная в этих опытах зависимость $v(R)$ изображена на рис. 21.

В объеме полостей, заполненных воздухом, длина свободного пробега $l_g \cong (1-3) \cdot 10^{-4} \text{ см}$, т. е. заведомо меньше, чем линейный размер самых маленьких из изучавшихся полостей. Это означает, что перенос ве-

щества в объеме полости осуществлялся диффузией в газе. Однако если кинетический коэффициент $\beta \ll N'_0 D_A/R$, то скорость движения полости ограничивается не диффузией в газе, а процессами испарения и конденсации атомов [см. формулу (2.32)]. В этом случае,

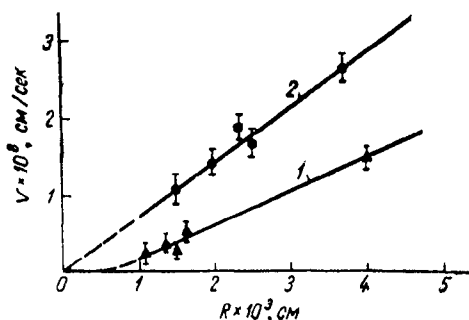


Рис. 22. Зависимость скорости движения пор в монокристалле КВг в температурном градиенте $\nabla T = 5 \cdot 10^2 \text{ град/см}$, $T = 650^\circ \text{C}$: 1 — поры заполненные воздухом; 2 — полые поры

как уже упоминалось, движение полости должно подчиняться закону $v \sim R$, как и в опытах с NH_4Cl [5].

Эта зависимость и наблюдалась в обсуждаемых опытах при $R < 10^{-2} \text{ см}$.

Воспользовавшись формулой (2.33), можно оценить кинетический коэффициент β с помощью соотношения:

$$\beta \cong \frac{vT}{\omega R \alpha |\nabla T|}.$$

При $\alpha \sim 1$, $R \cong 10^{-2} \text{ см}$, $v \cong 10^{-7} \text{ см/сек}$, $\beta \sim 10^{18} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$.

То обстоятельство, что при выполнении условия $\beta \ll N'_0 D_A/R$ кинетика диффузионного движения атомов в газе может лишь незначительно повлиять на скорость движения газонаполненной полости следует также из специально поставленных опытов, в которых изучалось движение маленьких ($R < 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$) полых и газонаполненных полостей в монокристалле КВг. Как об этом свидетельствуют результаты опытов (рис. 22), изменение давления в полости от $P = 100 \text{ кн/м}^2$ (10^6 дин/см^2)

до $P=1 \text{ кн/м}^3$ (10 дин/см^2) привело к незначительному увеличению скорости. Если бы эта скорость определялась диффузией в газе, указанное изменение давления в связи с тем, что $D \sim 1/P$, должно было бы привести к ее изменению на пять порядков.

При больших размерах полостей, когда $\beta \gg \frac{N'_0 D_A}{R}$, процессом, ограничивающим их движение, может оказаться диффузия в газовой среде [см. формулу (2.31)]. В этом случае [см. формулу (2.30)] скорость движения не должна зависеть от размера полости. Экспериментально это наблюдалось в обсуждаемых опытах.

Очевидно, при $R \simeq R^*$ (см. рис. 21) должно выполняться условие

$$\beta \simeq \frac{N'_0 D_A}{R^*}.$$

Такая оценка также приводит к разумной величине $\beta \sim 10^{18} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Движение включений, газонаполненных полостей и пор в поле градиента температуры, независимо от механизма переноса массы, сопровождается их деформированием. Образующиеся при этом формы являются кинетическими, а не равновесными.

Экспериментально наблюдали деформирование включений и газонаполненных полостей, причины которого существенно различны. Одной из них является стремление к уменьшению границы раздела между неизомерным включением и матрицей, другой — локальные неоднородности потоков, обусловленные распределением температуры в пределах включения. Указанные причины являются конкурирующими в том смысле, что они определяют различные тенденции деформирования включений. Первая определяет потоки, ведущие к установлению равновесной формы включения, когда граничная энергия включения — матрица минимальна, а вторая — потоки, которые приводят к отклонению формы включения от равновесной.

Следствия первой причины наблюдались в опытах по движению включений лития вытянутых в направлении [100] в монокристаллах LiF [170]. На рис. 23 изображена последовательность контуров движущихся включений. Контур включения в процессе движения сферо-

идизируются. Следовательно, различные участки их поверхности перемещаются с различными скоростями. При этом может оказаться, что передний участок поверхности включения движется в противоположную сторону по отношению к направлению движения его

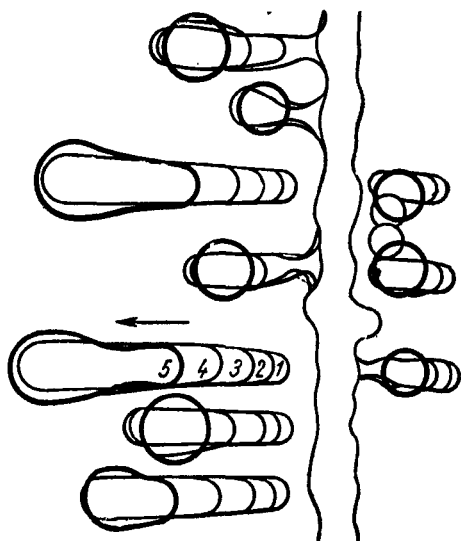


Рис. 23. Последовательные положения контуров включений лития в монокристаллах LiF, движущихся в поле градиента температуры ($\times 700$). Движение сопровождается сфероидизацией, направление температурного градиента указано стрелкой [170]:

1 — исходный контур; 2 — после отжига в течение 3 ч; 3 — то же, 9 ч; 4 — то же, 18 ч; 5 — то же, 33 ч

центра тяжести. Этот эффект — следствие наложения двух диффузионных потоков атомов. Один из них, определяющий кинетику собственно движения включения, возникает под влиянием температурного градиента и направлен от заднего участка поверхности включения к переднему. Другой, определяющий кинетику сфероидизации включения, вытянутого в направлении движения, возникает под влиянием градиента химического потенциала атомов на торцовых и боковых поверхностях включения, обусловленного отличием их кривизны. Этот

поток направлен от переднего и заднего участков поверхности включения к его боковой поверхности. Суммирование потоков к переднему участку поверхности и



Рис. 24. Форма дендритных игл лития в LiF, расположенных параллельно (а) и перпендикулярно (б) направлению градиента температуры [170]



Рис. 25. Движение канала в NH_4Cl и преобразование его формы в поле градиента температуры $|\Delta T| = 320 \text{ град/см}$, $T = 160^\circ \text{C}$ [5]

от него и может обусловить приближение этого участка к центру тяжести движущегося включения.

Деформирование включений под влиянием градиента температуры иллюстрируют фотографии на рис. 24 и

25. Различные участки поверхности включения имеют различные температуры и, следовательно, к ним направлены потоки различной мощности, приводящие к деформированию, которое в свою очередь вызывает появление еще больших локальных неоднородностей температурного поля. На рис. 26 схематически изображена

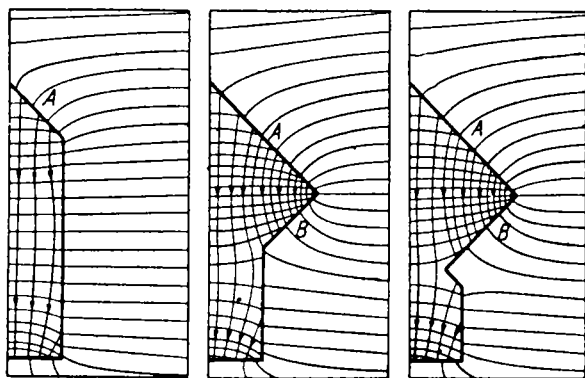


Рис. 26. Изменение температурного поля вблизи деформирующегося включения (а, б и в — последовательные стадии) [5]

последовательность распределения изотерм вблизи движущегося и деформирующегося включения, которая качественно объясняет кинетические формы включений, изображенных на рис. 24 и 25 [5].

В том случае, когда определяющим является механизм переноса вещества через газовую фазу, форма движущегося включения может существенно определяться ориентационной зависимостью коэффициента β . Эта зависимость отчетливо наблюдалась в опытах с монокристаллами NH_4Cl [5], с помощью которых было обнаружено, что форма полости существенно зависит от ориентации ∇T относительно элементов симметрии кристалла.

3. Движение включений в металлах в электрическом поле

Объемный и поверхностный электроперенос ионов металла

Внешнее электрическое поле вызывает направленные диффузионные потоки ионов в ионных кристаллах и металлах, приводящие к перемещению включений. В случае ионных кристаллов возникают некоторые усложняющие обстоятельства, связанные с наличием ионов разного знака и с необходимостью соблюдения условия электрической нейтральности; этот случай будет обсуждаться ниже (см. п. 15).

Здесь же рассмотрено диффузионное перемещение включений под действием электрического поля в металлах [12, 13].

Влияние электрического поля на диффузионные перескоки ионов кристалла связано с силами, которые действуют на диффундирующий ион. Вероятности перескоков ионов в направлении действия силы и в противоположном направлении оказываются различными и возникает направленный диффузионный электроперенос ионов металла.

В металле на диффундирующий ион действуют две силы. Одна из них непосредственно связана с внешним электрическим полем \vec{E} , которое действует с силой $z_0 e \vec{E}$ на ион с зарядом $z_0 e$ (e — заряд электрона, взятый с обратным знаком). Другая сила связана с потоком электронов (или дырок), движущихся в электрическом поле которые, сталкиваясь с диффундирующим ионом, передают ему свой импульс и увлекают его в направлении своего движения (см., например [33—35, 15]). Эта сила увлечения ионов движущимися электронами, очевидно, пропорциональна силе тока, а следовательно, и внешнему электрическому полю, и потоку может быть записана в виде $z^* e \vec{E}$, где z^* — некоторый эффективный заряд.

Результирующая сила \vec{F}_i , действующая на ион, равна сумме двух упомянутых сил:

$$\vec{F}_i = z_0 e \vec{E} + z^* e \vec{E} = z e \vec{E}; \quad z = z_0 + z^*. \quad (3.1)$$

Величина эффективного заряда z^* связана со значениями сечений рассеяния σ_e и σ_h электронов и дырок ионом в области у вершины потенциального барьера (точнее с некоторыми средними значениями сечений по области барьера), с их концентрациями n_e и n_h и с длинами свободного пробега l_e и l_h . Если, например, энергии электронов и дырок квадратично зависят от их квазиимпульса, то z^* определяется формулой [15]

$$z^* = \sigma_h n_h l_h - \sigma_e n_e l_e. \quad (3.2)$$

В зависимости от значений параметров в этой формуле эффективный заряд может быть как отрицательным (например, при чисто электронной проводимости), так и положительным (например, при чисто дырочной проводимости). Существенно, что, как следует из экспериментальных данных (см. например, [35]), эффективный заряд иона z^* в некоторых случаях может на порядок превышать «истинный» заряд z_0 .

Под действием силы \vec{F}_i [формула (3.1)] в одноатомном кристалле возникает направленный диффузионный поток ионов \vec{I} , равный произведению \vec{F}_i на подвижность ионов и на их число в единице объема N_0 :

$$\vec{I} = N_0 \frac{D}{fkT} ez \vec{E}. \quad (3.3)$$

В этой формуле f — фактор корреляции. Он учитывает, что при вакансионном механизме диффузии вероятность возвращения иона после диффузионного перескока в прежнее положение (занимаемое в течение некоторого времени вакансией, с которой он поменялся местами) превышает вероятность его перехода в новое положение. Такая корреляция существует, очевидно, только между вероятностями последовательных перескоков ионов, но не перескоков вакансий (всегда одинаковым образом окруженных соседними атомами). Поэтому она влияет на величину коэффициента самодиффузии D , но не сказывается на потоке вакансий (а следовательно, и на потоке ионов) в поле внешних сил, и потому, эта корреляция приводит к появлению дополнительного фактора $1/f$ в соотношении Эйнштейна между подвижностью и коэффициентом диффузии [36, 37]. Однако в одноатомных кристаллах

фактор f фактически мало отличается от единицы (в кристаллах с гранецентрированной кубической решеткой $f=0,781$ [37]).

Под действием электрических полей, параллельных границе кристалла, должен иметь место также поверхностный электроперенос ионов металла. Так же как и в случае объемного электропереноса, на поверхностные ионы действуют две силы $z_{0s}e\vec{E}$ и $z_s^*e\vec{E}$, связанные соответственно с непосредственным действием поля на ион и с увлечением ионов носителями тока. Значения поверхностных истинных зарядов z_{0s} и особенно эффективных зарядов z_s^* могут, однако, существенно отличаться от значений этих зарядов в объеме металла.

Расчет силы увлечения поверхностных ионов электронами или дырками для плоской поверхности металла, граничащей с диэлектриком (в частности, для свободной поверхности), был проведен в предположении, что энергии электронов и дырок квадратично зависят от их импульсов [12]. В этом случае эффективный заряд z_s^* , характеризующий силу увлечения поверхностного диффундирующего иона, определяется формулой, подобной формуле (3.2):

$$z_s^* = \frac{1}{2} (1 + p_h) \sigma_h^S n_h l_h - \frac{1}{2} (1 + p_e) \sigma_e^S n_e l_e, \quad (3.4)$$

где σ_e^S и σ_h^S — сечения рассеяния электронов и дырок поверхностным ионом, усредненные по области потенциального барьера (σ_e^S и σ_h^S могут сильно отличаться от σ_e и σ_h);

p_e и p_h — коэффициенты зеркальности отражения электронов и дырок от границы.

Как правило, для обычных металлов рассеяние электронов и дырок диффузно и $p_e \ll 1$, $p_h \ll 1$, но для «плотных» металлов с малыми концентрациями носителей тока p_e и p_h могут быть близки к единице. В случае границы с другой проводящей фазой, явное выражение для z_s^* и его величина изменяются и z_s^* зависит от природы второй фазы, но имеет тот же порядок величины.

Под действием силы

$$\vec{F}_i = z_s e \vec{E}_S \quad (z_s = z_{0s} + z_s^*) \quad (3.5)$$

(\vec{E}_S — поверхностная составляющая внешнего поля) возникает поверхностный диффузионный поток

$$\vec{I}_S = N_0 \frac{D_S a}{f_S kT} e z_S \vec{E}_S, \quad (3.6)$$

где f_S — фактор корреляции для поверхностной диффузии (также близкий к единице).

Такие же силы и диффузионные потоки должны возникать и на поверхности сферического включения достаточно большого радиуса, когда

$$R \gg l_e; \quad R \gg l_h, \quad (3.7)$$

и при рассмотрении кинетического уравнения для электронов или дырок вблизи границы металла рассматриваемый участок границы можно считать плоским. Однако если условие (3.7) нарушается и длины пробега сравнимы с радиусом включения, то решение кинетического уравнения будет не таким, как в плоском случае, и эффективный заряд z_S^* будет зависеть от радиуса включения. Во включениях очень малого радиуса, когда $R \ll l_e$, $R \ll l_h$, z_S^* снова стремится к постоянному (но другому) предельному значению.

Электрические поля вблизи включения определяются из уравнений

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{E} &= 0; \quad \vec{E}_S^+ = \vec{E}_S^-; \quad \lambda_e \vec{n} \vec{E}^+ = \lambda_{0e} \vec{n} \vec{E}^- \quad (\vec{r} = \vec{r}_S); \\ \vec{E} &= \vec{E}_\infty \quad (r \rightarrow \infty), \end{aligned} \quad (3.8)$$

где \vec{E}_∞ — поле вдали от включения;
 λ_e и λ_{0e} — электропроводности матрицы и включения (скаляры в кубических кристаллах и в жидкостях);

\vec{E}^+ и \vec{E}^- — поля в матрице и во включении на границе их раздела.

В случае сферических включений электрические поля определяются формулами такого же типа, как и поля градиента температуры (2.9):

$$\begin{aligned} \vec{E}(\vec{r}) &= \left(1 + \kappa_e \frac{R^3}{r^3}\right) \vec{E}_\infty - 3\kappa_e \frac{R^3}{r^3} (\vec{n} \vec{E}_\infty) \vec{n} \quad (r > R); \\ \vec{E}(\vec{r}) &= (1 + \kappa_e) \vec{E}_\infty \quad (r < R), \end{aligned} \quad (3.9)$$

где

$$\kappa_e = \frac{\lambda_e - \lambda_{0e}}{2\lambda_e + \lambda_{0e}}.$$

В частности, в случае непроводящих включений $\lambda_{0e} = 0$ и $\kappa_e = 1/2$. На поверхности непроводящей поры тангенциальная составляющая поля равна

$$\vec{E}_s(\vec{r}_s) = \frac{3}{2} [\vec{E}_\infty - (\vec{E}_\infty \vec{n}) \vec{n}]. \quad (3.10)$$

Скорости включений в электрическом поле при различных механизмах их движения

Вакансии в металлах являются электрически нейтральным образованием (с учетом экранирующего электронного заряда) и их энергия не зависит от потенциала. Если к тому же на границе включения с матрицей или в объеме матрицы вакансии возникают достаточно легко и не происходит кинетического накопления вакансий у границы, можно считать, что электрическое поле не влияет на концентрацию вакансий c_v . Поэтому при расчете диффузионных потоков в поле надо учитывать только направленную диффузию под действием внешних сил, но не диффузионный поток, пропорциональный ∇c_v .

Как видно из (3.3) и (3.9), нормальная составляющая объемного диффузионного потока в матрице, попадающего на поверхность включения, в системе координат, связанной с решеткой матрицы, равна

$$\vec{n} \vec{I} = (1 - 2\kappa_e) N_0 \frac{Dez}{fkT} (\vec{n} \vec{E}_\infty). \quad (3.11)$$

Эта величина пропорциональна $\cos \theta$ (см. рис. 2) и потому в однородном электрическом поле, как и в поле градиента температуры, включение не искривляется.

Скорость движения включения, обусловленного диффузией в объеме матрицы, в системе координат, связанной с решеткой матрицы, согласно (1.1) и (3.11) определяется формулой

$$\vec{v} = (1 - 2\kappa_e) \frac{Dez}{fkT} \vec{E}_\infty. \quad (3.12)$$

Вычитая из этого выражения скорость электропереноса атомов матрицы относительно ее решетки

$$\vec{v}_a = \omega \vec{I}_\infty = \frac{Dez}{fkT} \vec{E}_\infty, \quad (3.13)$$

определяем скорость движения включения относительно удаленного от включения вещества матрицы, т. е. относительно концов кристалла (находящегося в однородных условиях):

$$\vec{v} = -2\kappa_e \frac{Dez}{fkT} \vec{E}_\infty. \quad (3.14)$$

Величина этой скорости существенно зависит от соотношения электропроводностей матрицы и включения. Например, в случае непроводящих (или плохо проводящих) включений $\kappa_e \approx \frac{1}{2}$ и

$$\vec{v} = -\frac{Dez}{fkT} \vec{E}_\infty. \quad (3.15)$$

Если же проводимость включения значительно больше проводимости матрицы, то $\kappa_e \approx -1$ и скорость

$$\vec{v} = 2 \frac{Dez}{fkT} \vec{E}_\infty \quad (3.16)$$

оказывается противоположно направленной.

Как и при движении в поле градиента температуры, в совершенном кристалле ($l \gg R$), не содержащем источников и стоков вакансий в объеме и на границе с включением (непроницаемом для потока вакансий), скорость включений, вообще говоря, изменится. Тогда независимо от значений проводимости $\vec{v}' = 0$ и

$$\vec{v} = -\vec{v}_a = -\frac{Dez}{fkT} \vec{E}_\infty. \quad (3.17)$$

Из формул (3.12) — (3.17) видно, что при рассматриваемом механизме движения скорость включений \vec{v}' или \vec{v} отличается только численным множителем от скорости электропереноса атомов матрицы относительно ее решетки. Это обстоятельство важно при интерпретации экспериментальных данных по электропереносу, поскольку скорость \vec{v}_a часто измеряется именно по движению относительно неподвижных (по отношению к ре-

шетке) меток. Из приведенных результатов следует, что фактически метки неподвижны относительно решетки только в том случае, когда их электропроводность значительно ниже электропроводности матрицы, или в специальном случае очень совершенных кристаллов и когерентной границы включения с матрицей. В общем же случае результаты по электропереносу следует интерпретировать с учетом рассмотренного здесь движения включений [13].

Поверхностная дивергенция потока \vec{I}_S на границе непроводящего включения, как следует из формулы (3.6), равна

$$\operatorname{div} \vec{I}_S = -N_0 \frac{D_S a}{f_S kT} e z_S \Delta_S \varphi = -3N_0 \frac{D_S a e z_S}{R f_S kT} E_\infty \cos \theta. \quad (3.18)$$

Здесь учтено соотношение (2.19) и принято во внимание, что согласно (3.9) потенциал φ на поверхности такого включения $\left(\kappa_e = \frac{1}{2}\right)$ равен $\varphi = -\frac{3}{2} \vec{E}_\infty \vec{r} = -\frac{3}{2} E_\infty R \cos \theta$. Поскольку $\operatorname{div} \vec{I}_S$ пропорциональна $\cos \theta$, включение и в этом случае не искривляется, а скорость его движения, обусловленного поверхностными диффузионными потоками, как видно из (1.9) и (3.18), определяется формулой

$$\vec{v} = -3 \frac{D_S a e z_S}{R f_S kT} \vec{E}_\infty. \quad (3.19)$$

Скорость, определяемая (3.19), может превышать скорость, связанную с объемными потоками в матрице (3.14), в случае включений малого радиуса при невысоких температурах, когда выполнено условие

$$\frac{a}{R} D_S \gg D. \quad (3.20)$$

Движение включений в электрическом поле, связанное с потоками атомов матрицы в объеме включения, может идти с заметной скоростью, если вещество включения является проводником. Скорость $\beta (c_A - c_A^0)$ растворения атомов матрицы A во включении практически

не зависит от поля¹ и определяется только разностью равновесной при данной температуре концентрации $c_A^0(T)$ и фактической концентрации c_A атомов A во включении. Число растворяющихся в единицу времени атомов A можно приравнять числу атомов A , уносимых электродиффузионными потоками от границы в глубь включения

$$\vec{I}' = N'_0 \frac{D_A c_A^0}{f_A kT} ez_A (1 + \kappa_e) \vec{E}_\infty - N'_0 D_A \nabla c_A. \quad (3.21)$$

Здесь f_A и $z_A = z_{A0} + z_A^*$ — фактор корреляции и суммарный заряд атомов (или ионов) A во включении². В результате получим граничное условие для определения фактической концентрации атомов A во включении

$$\vec{n} \vec{I}' = \beta (c_A - c_A^0) = N'_0 (1 + \kappa_e) \frac{D_A c_A^0 ez_A}{f_A kT} \vec{n} \vec{E}_\infty - N'_0 D_A \vec{n} \nabla c_A. \quad (3.22)$$

Решение уравнения (2.23) определяющего стационарную концентрацию атомов A во включении, при этом граничном условии имеет вид

$$c_A = c_A^0 + N'_0 (1 + \kappa_e) \frac{D_A c_A^0 ez_A}{f_A kT} \frac{1}{R\beta + N'_0 D_A} \vec{r} \vec{E}_\infty. \quad (3.23)$$

Определяя при помощи этого выражения по формуле (3.22) $\vec{n} \cdot \vec{I}'$, а затем по формуле (1.11) скорость включения, получим выражение для скорости движения включения, обусловленного диффузионными потоками через его объем:

¹ Вследствие эффектов увлечения на ион, переходящий из одной фазы в другую и находящийся вблизи вершины потенциального барьера, действует сила $ez' \vec{E} n$ (где $z' \sim 1-10$ — некоторый эффективный заряд). Из-за этого в выражении для потока растворяющихся атомов появляется слагаемое $\sim \beta \frac{c_A^0 a e z' \vec{E} n}{kT}$. Однако учет такого

слагаемого приводит к малой относительной поправке к скорости $\lesssim a/R$ и потому оно не будет приниматься во внимание.

² Если растворенные во включении атомы A нейтральны, то заряд $z_A = z_A^*$ является эффективным, связанным только с силами увлечения.

$$\vec{v} = -\frac{\omega}{\omega'} (1 + \kappa_e) \frac{D_A c_A^0 e z_A}{f_A kT} \frac{R\beta}{R\beta + N'_0 D_A} \vec{E}_\infty. \quad (3.24)$$

Если выполнено условие (2.31) и диффузионным сопротивлением на границе включения можно пренебречь, то

$$\vec{v} = -\frac{\omega}{\omega'} (1 + \kappa_e) \frac{D_A c_A^0 e z_A}{f_A kT} \vec{E}_\infty, \quad (3.25)$$

и скорость не зависит от радиуса включения. Если же выполняется противоположное условие (2.32) и величина диффузионных потоков лимитируется скоростью растворения, то скорость

$$\vec{v} = -\omega (1 + \kappa_e) \frac{c_A^0 e z_A \beta R}{f_A kT} \vec{E}_\infty \quad (3.26)$$

пропорциональна радиусу включения.

В случае непроводящих включений, в которых атомы A не ионизированы, отсутствуют потоки электронов, увлекающие атомы A , заряд z_A равен нулю и скорость движения включений в электрическом поле за счет диффузионных потоков в объеме матрицы, согласно формулам (3.24)—(3.26), обращается в нуль¹.

Зависимости скоростей включений в электрическом поле от температуры и радиуса при различных механизмах их движения оказываются такими же, как при движении в поле градиента температуры (см. п. 2 и рис. 3—5).

¹ В этом случае отличная от нуля скорость появится за счет сил увлечения, действующих на атомы в процессе растворения (см. примечание¹ на стр. 71). Однако если учесть, что нормальная составляющая электрического тока в матрице на границе с непроводящим включением равна нулю, то эффективный заряд z'^* оказывается порядка l_e/R (при $l_e \lesssim R$, если $l_e \gg R$, то $z'^* \approx 1-10$), а скорость включения имеет порядок

$$v \sim \frac{\beta R}{\beta R + N'_0 D_A} \frac{\omega}{kT\omega'} D_A c_A^0 \frac{a}{R} \frac{l_e}{R} e E_\infty$$

и, как правило, значительно меньше скорости (3.19), обусловленной поверхностными диффузионными потоками (поскольку практически всегда $D_S \gg D_A c_A^0$). Это замечание относится также к механизму движения микропор, связанного с испарением вещества матрицы.

Для численной оценки скорости включения в поле предположим, например, что плотность электрического тока $j_{\infty} = 10^5$ а/см². Тогда при $\lambda_e \sim 10^5$ ом⁻¹·см⁻¹ имеем $E_{\infty} \sim 1$ в/см. Полагая далее, что $\kappa_e \approx 1/2$, $z \sim 10$ и $D \sim 10^{-9}$ см²/сек, по формуле (3.14) найдем, что $v \sim 10^{-7}$ см/сек. Формула (3.19) дает в этом случае при $D_S \sim 10^{-5}$ см²/сек значение $v \sim 10^{-6}$ см/сек для $R = 10^{-4}$ см и $v \sim 10^{-4}$ см/сек для $R = 10^{-6}$ см. Для получения таких высоких плотностей тока, очевидно, удобнее использовать образцы в виде тонких проволок или пластинок (с целью лучшего охлаждения).

Аналогичные формулы справедливы для движения цилиндрических включений в поле, перпендикулярном оси цилиндра. Надо лишь заменить в формулах (3.24) — (3.26) κ_e на $\kappa_{\text{ец}}$, где

$$\kappa_{\text{ец}} = \frac{\lambda_e - \lambda_{0e}}{\lambda_e + \lambda_{0e}}, \quad (3.27)$$

и заменить $2\kappa_e$ на $\kappa_{\text{ец}}$ в формулах (3.12) и (3.14). В формуле (3.19) множитель 3 надо заменить на 2.

Экспериментально движение включений под действием электрического поля изучалось в работе [22]. В качестве объектов исследования были выбраны образцы меди и серебра. Опыты с образцами меди проводили следующим образом. Два медных стержня взаимно припекались вдоль плоскости, на которой была вольфрамовая фольга и ряд тонких вольфрамовых проволок ($d = 15$ мкм). Фольга играла роль реперной плоскости, относительно которой измеряли смещение движущихся

Таблица 1

Данные опытов по движению включений в меди и серебре под действием электрического поля

Материал	$T, ^\circ\text{C}$	$i, \text{а/мм}^2$	$D, \text{см}^2/\text{сек}$	z
Медь	820	84	$1 \cdot 10^{-10}$	—24
	830	110	$1 \cdot 10^{-10}$	—26
	860	133	$1,65 \cdot 10^{-10}$	—15
Серебро	800	100	$3,3 \cdot 10^{-10}$	—17
	820	100	$5,6 \cdot 10^{-10}$	—13
	850	180	$1 \cdot 10^{-9}$	—4

щихся вольфрамовых проволок (см. рис. 9). (Электропроводность вольфрама значительно ниже, чем у меди).

В опытах с серебром роль движущихся включений играли глубокие царапины на поверхности, которые смещались при прохождении тока через проволочные образцы.

По данным об экспериментально наблюдаемых смещениях в работе [22], с использованием соотношения (3.15) были определены значения эффективного заряда иона z .

Результаты этих опытов приведены в табл. 1.

Близкие значения z были получены в опытах по электропереносу атомов матрицы [35], [38].

4. Движение включений в поле градиента концентрации вакансий

В ряде случаев распределение концентрации вакансий в кристалле $c_v(\vec{r})$ неоднородно. Неоднородность $c_v(\vec{r})$ возникает, например, при выходе вакансий из пересыщенного ими закаленного или облученного быстрыми частицами кристалла на его поверхность или на поверхность зерна. Потоки, падающие на различные участки поры, находящейся в таком кристалле, неодинаковы и должны приводить к ее движению как целого [12]. Поскольку градиент концентрации вакансий связан с градиентом их химического потенциала, т. е. с обобщенной термодинамической силой, движение поры в поле градиента концентрации вакансий может фактически рассматриваться как частный случай ее движения под действием внешних сил.

Рассмотрим это движение в простейшем случае, когда вдали от поры градиент концентрации вакансий постоянен и концентрация $c_v(\vec{r}) = c_{v\infty}(\vec{r})$ линейно меняется с расстоянием:

$$c_{v\infty}(\vec{r}) = c_{v0} + \vec{r} \nabla c_{v\infty}. \quad (4.1)$$

У поверхности сферической поры радиуса R концентрация вакансий принимает постоянное значение c_{vR}^0 . Это значение зависит от давления газа в поре P_0 и от лапласовского давления (2.34), а следовательно, и от радиуса R :

$$c_{vR}^0 = c_v^0(T) \left[1 + \left(\frac{2\gamma}{R} + P^0 - P_0 \right) \frac{\omega}{kT} \right]. \quad (4.2)$$

Поскольку практически всегда $R|\nabla c_{v\infty}| \ll 1$ (так как $c_v \ll 1$), скорость поры $v' \sim D_v |\nabla c_{v\infty}|$ [см. приведенную ниже формулу (4.7)] удовлетворяет условию (2.13), при котором распределение вакансий по истечении времени релаксации (1.2) является стационарным и определяется уравнением $\Delta c_v = 0$. Решение этого уравнения, удовлетворяющее граничным условиям (4.1) и (4.2) на бесконечности и на поверхности поры, имеет вид

$$c_v(\vec{r}) = c_{v0} + \vec{r}_n \nabla c_{v\infty} + (c_{vR}^0 - c_{v0} - \vec{r}_n \nabla c_{v\infty}) \frac{R}{r'} + \left(1 - \frac{R^3}{r'^3} \right) \vec{r}' \nabla c_{v\infty}. \quad (4.3)$$

Здесь \vec{r}_n — радиус-вектор центра поры и $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_n$.

При таком неоднородном распределении концентрации $c_v(\vec{r})$ в объеме кристалла матрицы возникает поток вакансий \vec{I}_v и поток атомов $\vec{I} = -\vec{I}_v$ относительно решетки. На границе поры этот поток равен

$$\vec{I} = -\vec{I}_v = N_0 D_v \nabla c_v = -N_0 D_v (c_{vR}^0 - c_{v0} - \vec{r}_n \nabla c_{v\infty}) \times \\ \times \frac{\vec{n}}{R} + 3N_0 D_v (\vec{n} \nabla c_v) \vec{n}. \quad (4.4)$$

Скорость каждого участка поверхности поры, связанная с этим потоком, в соответствии с формулой (1.1) может быть разбита на составляющую, определяющую изменение радиуса поры [первое слагаемое в формуле (4.4)] и на составляющую, определяющую скорость поступательного движения поры как целого [второе слагаемое в (4.4)]. Поскольку $\vec{n}\vec{I} = \text{const} + \text{const} \cdot \cos \theta$, сферическая форма поры при этом не изменяется.

В соответствии с (1.1), (1.4) и (4.4) скорость изменения радиуса поры равна

$$\frac{dR}{dt} = -D_v \frac{c_{vR}^0 - c_{v0} - \vec{r}_n \nabla c_{v\infty}}{R}, \quad (4.5)$$

а скорость ее поступательного движения относительно решетки

$$\vec{v}' = 3D_v \nabla c_v. \quad (4.6)$$

Учитывая, что поток вакансий приводит к движению вещества матрицы вдали от включения со скоростью

$$\vec{v}_a = \omega \vec{I}_\infty = D_v \nabla c_{v\infty},$$

находим, что в системе координат, связанной с удаленным от включения веществом, пора имеет скорость

$$\vec{v} = 2D_v \nabla c_v, \quad (4.7)$$

определяемую коэффициентом диффузии вакансий и градиентом их концентрации.

Для однородного распределения вакансий изменение радиуса поры, связанное с диффузионным и диффузионно-вязкими процессами, было рассмотрено в ряде работ [39—43] (поведение ансамбля пор исследовалось в работах [44, 45]. Как следует из формулы (4.5), при неоднородном распределении вакансий могут возникнуть некоторые новые особенности временной зависимости радиуса поры. Они связаны с тем, что в правой части выражения (4.5) надо учитывать как зависимость концентрации c_{vR}^0 от R по формуле (4.2), так и линейную за-

висимость $\vec{r}_\pi = \vec{v}t$ от t . Вследствие этого при неоднородном распределении концентрации вакансий зависимость радиуса поры от времени может быть весьма сложной. В частности, при $\frac{2\gamma}{R} \approx P_0 - P^0$ кривая $R(t)$ может иметь минимум.

В частности, градиент концентрации вакансий возникает, если концентрация вакансий в глубине кристалла c_v' отличается от равновесной концентрации c_v^0 . Такая повышенная концентрация вакансий может возникнуть, например, после закалки от высоких температур или облучения быстрыми частицами. Поскольку на границе кристалла быстро устанавливается равновесная концентрация вакансий c_v^0 , возникают градиенты концентрации и диффузионные потоки вакансий из глубины кристалла к его границе (а также к стокам вакансий в кристалле).

Под действием таких потоков поры будут двигаться со скоростью, определяемой выражением (4.7). Нетруд-

но убедиться, что общее перемещение δx поры, находящейся у границы области, не содержащей стоков вакансий и имеющей форму пластинки с толщиной d , за время релаксации избыточной концентрации вакансий $\delta c_v = c'_v - c_v^0$ направлено от границы кристалла (при $\delta c_v > 0$) и определяется простым соотношением¹

$$\delta x = \delta c_v d. \quad (4.8)$$

Если кристалл достаточно совершенный и толщина области, не содержащей стоков вакансий велика, смещение δx может быть заметным, даже если пересыщение δc_v мало. Перемещение поры будет значительно большим, если в объеме кристалла имеются источники вакансий (например, другие поры), поддерживающие постоянные значения δc_v и постоянный градиент ∇c_v у границы в течение длительного времени τ_0 . Тогда $\delta x \sim \sim D_v \delta c_v \frac{\tau_0}{x'}$, где x' — расстояние от границы до области с высокой плотностью источников вакансий.

Выражения (4.6) и (4.7) в равной степени применимы для определения скорости движения включений, на поверхности которых могут свободно возникать и исчезать вакансии, в поле градиента их концентрации. Отли-

¹ В этом легко убедиться, если проинтегрировать уравнение

$$\frac{\partial c_v}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 c_v}{\partial x^2}$$

по времени от $t=0 (c'_v(\vec{r}) = \text{const} = c'_v)$ до $t = \infty (c'_v(\vec{r}) = c_v^0)$:

$$\delta c_v = - D_v \frac{\partial}{\partial x} Y(x); \quad Y(x) = \int_0^\infty \frac{\partial c_v}{\partial x} dt.$$

Поскольку начальное значение $c'_v(\vec{r}) - c_v^0 = \delta c_v$ не зависит от x и $\frac{\partial c_v}{\partial x} = 0$ при $x=0$ (точка $x=0$ соответствует середине пластинки), интегрируя это уравнение по x , найдем, что:

$$Y(x) = - \frac{\delta c_v}{D_v} x; \quad Y\left(-\frac{d}{2}\right) = \frac{\delta c_v d}{2 D_v}.$$

Отсюда следует формула (4.8) для пластинки.

ние от случая пор будет связано лишь с тем, что подстройка напряжений в кристалле приведет в этом случае к равенству c_{vR}^0 и c_v^0 и после некоторого времени релаксации (см. п. 5) радиус включения станет постоянным.

5. Движение в неоднородном поле напряжений и релаксация напряжений вокруг включений

Однородное поле напряжений в кристалле вызывает только переориентацию включений, но не вызывает их перемещения. Однако в неоднородном поле напряжений диффузионные потоки приводят к поступательному движению включений со скоростью, пропорциональной градиенту напряжений [10].

Неоднородные поля напряжений возникают не только при приложении к поверхности сосредоточенных нагрузок, но также при однородной (в среднем) деформации поликристаллического образца. Это связано со следующими причинами. Во-первых, из-за упругой анизотропии в зернах, различным образом ориентированных одно относительно другого, напряжения неодинаковы и для их согласования на границах зерна (имеющего, вообще говоря, не простую форму) напряжения должны быть неоднородны. Величина такой неоднородности пропорциональна параметру упругой анизотропии ζ , а градиент σ' имеет порядок $\zeta\sigma/L_3$, где L_3 — средний размер зерна.

Во-вторых, даже в поликристаллах, состоящих из упруго изотропных зерен, при высоких температурах в поле однородных напряжений возникают диффузионные потоки вакансий между границами зерен, которые приводят к диффузионно-вязкому течению поликристаллов (рассмотренному в [46, 47] и особенно полно в работах [48, 49]). При установлении такого стационарного течения также происходит некоторая подстройка напряжений и внутри отдельных зерен они становятся неоднородными. Возникающий градиент в этом случае имеет порядок σ/L_3 .

Кроме того, большие локальные градиенты напряжений могут создаваться около некоторых типов дефектов в кристаллах, например, вблизи дислокаций или дислокационных петель.

Диффузионные потоки в поле упругих напряжений

В отсутствие градиента температуры и электрического поля потоки фононов и электронов не возникают и на диффундирующие атомы не действуют силы увлечения. Диффузионные потоки вакансий, вызванные в этом случае градиентом напряжений или градиентом концентрации вакансий, связаны лишь с тенденцией приблизить подсистему атомов к состоянию термодинамического равновесия и понизить термодинамический потенциал. Термодинамика необратимых процессов позволяет выразить поток вакансий \vec{I}_v через градиент их химического потенциала μ_v :

$$\vec{I}_v = -K_v \nabla \mu_v. \quad (5.1)$$

При этом химический потенциал вакансий μ_v определяется как работа, необходимая для обратимого замещения вакансии атомом [47]. Он связан с концентрацией вакансий c_v обычным соотношением, применимым для слабых растворов:

$$\mu_v = \mu_v^0 + kT \ln c_v. \quad (5.2)$$

Здесь величина μ_v^0 не зависит от c_v .

Кинетический коэффициент K_v можно выразить через коэффициент диффузии вакансий D_v . Для этого рассмотрим случай ненапряженного кристалла, в котором изменение μ_v связано с неоднородностью концентрации вакансий. Тогда в соответствии с (5.2)

$$\nabla \mu_v = \frac{kT}{c_v} \nabla c_v. \quad (5.3)$$

Подставляя (5.3) в (5.1) и сравнивая полученное выражение для \vec{I}_v с (4.4), найдем, что

$$K_v = \frac{N_0 D_v c_v}{kT}. \quad (5.4)$$

Коэффициент диффузии вакансий и коэффициент самодиффузии атомов D связаны соотношением

$$D = f D_v c_v, \quad (5.5)$$

где f — фактор корреляции (см. стр. 65). Поэтому, как

видно из (5.1), (5.4), (5.5), выражение для диффузионного потока атомов $\vec{I} = -\vec{I}_v$ относительно кристаллической решетки можно записать в виде

$$\vec{I} = \frac{N_0 D}{f k T} \nabla \mu_v. \quad (5.6)$$

Величина диффузионного потока, определяемого по формуле (5.6), существенно зависит от того, насколько легко возникают и исчезают вакансии в объеме кристалла. Если кристалл или зерно достаточно совершенны, в объеме нет источников и стоков вакансий, и вакансии могут возникать и исчезать только на границах зерен (и на поверхностях включений), то в стационарных условиях в объеме зерна $\text{div } \vec{I} = 0$ и согласно (5.6) химический потенциал подчиняется уравнению Лапласа

$$\Delta \mu_v = 0. \quad (5.7)$$

Распределение химического потенциала и диффузионных потоков можно найти, решив уравнение (5.7) с граничными условиями на поверхностях зерен (а также вблизи источников и стоков вакансий, если они имеются в объеме зерна). Определяя граничные условия для химического потенциала на поверхности зерна, следует иметь в виду, что при введении атома на поверхность кристалла в присутствии внешних напряжений совершается работа против сил, создающих напряжения. Поскольку установление равновесия сопровождается перемещением участка поверхности вдоль нормали \vec{n} , эта работа равна произведению атомного объема ω на нормальные напряжения σ_{nn} :

$$\omega \sigma_{nn} = \omega \sigma_{ij} n_i n_j,$$

где σ_{ij} — компоненты тензора напряжений (по дважды повторяющимся индексам i и j суммирование здесь и ниже проводится от 1 до 3). Упомянутая работа должна быть учтена в выражении для химического потенциала μ_v . Поэтому краевые условия для μ_v вблизи границы кристалла имеют вид [47, 48]

$$\mu_v = \mu_{v0} + \omega \sigma_{nn}, \quad (5.8)$$

где μ_{v0} — химический потенциал в отсутствие напряжений.

Решение уравнения (5.7) с граничными условиями

(5.8) позволяет выразить химический потенциал μ_v , а следовательно, и диффузионные потоки в совершенном кристалле через нормальные напряжения на его поверхности.

В противоположном предельном случае, когда плотность источников и стоков вакансий велика и расстояния между ними малы по сравнению с характерными размерами задачи (в частности по сравнению с R), можно считать, что в каждой точке кристалла устанавливается квазиравновесное значение химического потенциала μ_v , соответствующее напряжениям в этой точке. Если распределение источников и стоков в среднем обладает кубической симметрией (нет текстуры), то такое квазиравновесное значение μ_v может быть определено как среднее по направлениям от значения, определяемого выражением (5.8):

$$\mu_v = \mu_{v0} + \frac{1}{3} \omega \sigma_{ii}. \quad (5.9)$$

Диффузионный поток \vec{I} , связанный с градиентом напряжений, в этом случае в соответствии с формулой (5.6) равен

$$\vec{I} = \frac{D}{3fkT} \nabla \sigma_{ii}. \quad (5.10)$$

Аналогичные выражения для диффузионных потоков атомов твердых растворов в неоднородном поле напряжений обсуждались в работах [50—52].

Концентрация вакансий (или других точечных дефектов) у поверхности микропоры или включения, окруженного аморфизированной границей, всегда может считаться равновесной. Поэтому поверхностный диффузионный поток \vec{I}_S в изотермическом случае (и в отсутствие поля) может быть выражен непосредственно через градиент химического потенциала μ_S атомов матрицы на поверхности по формуле типа (5.6):

$$\vec{I}_S = - \frac{N_0 D_S a}{f_S kT} \nabla_S \mu_S, \quad (5.11)$$

(в которую теперь, однако, входит поверхностный коэффициент диффузии D_S и поверхностный фактор корреляции f_S).

Поскольку при поверхностной диффузии равновесие устанавливается не за счет введения вакансий с поверхности поры, как в случае объемной диффузии в совершенном кристалле, а за счет движения атомов вдоль поверхности, то зависимость химического потенциала μ_s от напряжений, как и в формуле (5.9), определяется не только нормальным напряжением σ_{nn} , но и суммой σ_{ii} диагональных элементов тензора напряжений:

$$\mu_s = \mu_0 - \frac{1}{3} \omega \sigma_{ii}. \quad (5.12)$$

Здесь μ_0 — химический потенциал атомов в отсутствие напряжений.

Подставляя (5.12) в (5.11), получим выражение для поверхностного потока в поле напряжений

$$\vec{I}_s = \frac{D_s a}{3f_s kT} \nabla_s \sigma_{ii}. \quad (5.13)$$

Для определения диффузионных потоков по формулам (5.6), (5.10) и (5.13) надо знать напряжения у границы включения. Для рассматриваемого здесь случая, когда радиус сферического включения в упруго изотропном кристалле мал по сравнению с размерами зерна, поле напряжений вокруг включения при наличии градиента напряжений можно определить обычными методами теории упругости [53]. Удобно разложить напряжения вблизи сферического включения по сферическим гармоникам и их производным. При этом для определения скорости включения существенна только первая гармоника, высшие же и нулевая гармоники напряжений вызывают только искривление поверхности и изменение объема включения (см. п. 7).

Вдали от включения первая гармоника напряжений линейно зависит от расстояния и соответствует постоянному градиенту напряжений σ_1 вдоль некоторой оси z . Если напряжения обладают осевой симметрией (отсутствует кручение), то в сферических координатах r, θ, φ соответствующая асимптотика напряжений вдали от включения может быть представлена в виде:

$$\begin{aligned} \sigma_{rr} &= \sigma_1 r \cos \theta; \quad \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\varphi\varphi} = 2\sigma_1 r \cos \theta; \\ \sigma_{r\theta} &= \frac{1}{2} \sigma_1 r \sin \theta; \quad \sigma_{r\varphi} = 0, \quad \sigma_{\theta\varphi} = 0 \quad (r \rightarrow \infty). \end{aligned} \quad (5.14)$$

Вблизи включения это поле напряжений исказится, причем характер изменения поля, очевидно, зависит от граничных условий для напряжений на поверхности включения. В случае микропор или жидких включений, очевидно, должны исчезать касательные напряжения на поверхности. Кроме того, в отсутствие внешней силы, приложенной к включению, должна обращаться в нуль также радиальная составляющая первой гармоники напряжений (суммарная сила $\int \sigma_{rr} \cos \theta dS$, действующая на частицу, равна нулю). Поэтому¹

$$\sigma_{rr} = 0; \sigma_{r\theta} = 0; \sigma_{r\varphi} = 0 \quad (r=R). \quad (5.15)$$

Такие же граничные условия будут иметь место после определенного времени релаксации напряжения в случае легкого скольжения вдоль аморфизированной границы между кристаллическим включением и матрицей.

Решение уравнений теории упругости, удовлетворяющее граничным условиям (5.14), (5.15), имеет вид [10, 12]:

$$\begin{aligned} \sigma_{rr} &= \sigma_1 R \left[\frac{r}{R} - \left(\frac{R}{r} \right)^4 \right] \cos \theta; \quad \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\varphi\varphi} = \\ &= \sigma_1 R \left[2 \frac{r}{R} + \frac{1}{2} \left(\frac{R}{r} \right)^4 \right] \cos \theta; \\ \sigma_{r\theta} &= \frac{1}{2} \sigma_1 R \left[\frac{r}{R} - \left(\frac{R}{r} \right)^4 \right] \sin \theta; \quad \sigma_{r\varphi} = 0; \quad \sigma_{\theta\varphi} = 0. \end{aligned} \quad (5.16)$$

При этом напряжения внутри включения равны нулю. Согласно (5.16) сумма диагональных матричных элементов σ_{ii} равна:

$$\sigma_{ii} = 5\sigma_1 r \cos \theta \quad (r \geq R). \quad (5.17)$$

Скорость включений в неоднородном поле напряжений при разных механизмах перемещения

Скорость включений в поле градиента напряжений определяется диффузионными потоками в объеме матрицы и включения и на поверхности их раздела. Для определения по формуле (5.6) потока атомов матрицы

¹ Здесь не учитываются внутренние напряжения, связанные с лапласовским давлением и давлением газа в поре. Их роль будет обсуждена позднее (п. 7).

в объеме совершенного кристалла (без источников и стоков вакансий) следует учесть, что вблизи включения распределение химического потенциала искажается. Это связано с тем, что в отсутствие нулевой гармоники напряжений (приводящей к изменению объема включения и обсуждающейся ниже) в соответствии с (5.16) на поверхности включения $\sigma_{nn} = \sigma_{rr} = \sigma_{rr}^0$ принимает постоянное, не зависящее от углов значение $[\sigma_{rr}^0$ — значение не приведенной в выражении (5.16) нулевой гармоники σ_{rr} при $r=R$], и потому граничное значение (5.8) химического потенциала μ_v также постоянно

$$\mu_v = \mu_{v0} + \omega \sigma_{rr}^0 = \text{const} \quad (5.18)$$

(если на границе свободно возникают вакансии).

Решение уравнения (5.7), удовлетворяющее условию (5.18) на поверхности сферы и условию $\mu_v = \mu'_{v0} + \vec{r} \nabla \mu_{v\infty}$, которое соответствует постоянному значению $\nabla \mu_{v\infty}$ градиента химического потенциала вдали от включения (μ'_{v0} — некоторая несущественная для дальнейшего константа), имеет вид

$$\mu_v = \mu'_{v0} + (\mu_{v0} + \omega \sigma_{rr}^0 - \mu'_{v0}) \frac{R}{r} + \left(1 - \frac{R^3}{r^3}\right) \vec{r} \nabla \mu_{v\infty} \quad (5.19)$$

(начало координат выбрано в центре сферы).

С помощью выражений (5.6) и (5.19) можно найти нормальную составляющую потока атомов матрицы, падающего на поверхность включения и его скорость относительно вещества матрицы, удаленного от включения:

$$\vec{v} = 2 \frac{D}{fkT} \nabla \mu_{v\infty} = 2\omega \vec{I}_{\infty}, \quad (5.20)$$

где $\vec{I}_{\infty} = -\vec{I}_{v\infty} = \frac{N_0 D}{fkT} \nabla \mu_{v\infty}$ — поток атомов вещества вдали от включения относительно решетки.

Если же вакансии не могут возникать на границе, то включение, жестко связанное с решеткой матрицы, движется относительно удаленного от него вещества матрицы со скоростью $\vec{v} = -\omega \vec{I}_{\infty} = -\frac{D}{fkT} \nabla \mu_{v\infty}$, направленной противоположно скорости, определяемой формулой (5.20).

В случае, когда поток вакансий (атомов) вызывает-ся перепадом нормальных напряжений на границах зерен σ_{nn} , согласно (5.8) $|\nabla\mu| \sim \omega\sigma_{nn}/L_3$ и скорость имеет порядок величины

$$v \sim \frac{D\omega}{kT} \frac{\delta\sigma_{nn}}{L_3}. \quad (5.21)$$

Если расстояния между источниками и стоками вакансий малы по сравнению с R , потоки в матрице вблизи поверхности и в глубине кристалла определяются формулами (5.10) и (5.17). Для скоростей \vec{v}' и \vec{v} движения включения, учитывая (1.1), (1.5) и (1.6), получим

$$\vec{v}' = \frac{5}{3} \frac{D\omega}{fkT} \sigma_1 \vec{e}_z; \vec{v} = 0, \quad (5.22)$$

где единичный вектор \vec{e}_z параллелен направлению градиента напряжений¹. В случае, когда градиент напряжений связан с подстройкой напряжений на границах зерен поликристалла, $\sigma_1 \sim \delta\sigma_{nn}/L_3$, причем $\delta\sigma_{nn}$ может быть такого же порядка, как средние напряжения в кристалле. При этом формула (5.22) для \vec{v}' дает такой же порядок величины скорости (5.21), как и формула (5.20). Скорость \vec{v} относительно удаленного от включения вещества в этом случае равна нулю.

Если, например, напряжения $\delta\sigma_{nn} \sim 10$ Дж/см³ ($\sim 10^8$ эрг/см³) еще не превышают предела текучести, то при $D \sim 10^{-10}$ см²/сек, $\omega \sim 10^{-23}$ см³, $T \sim 10^3$ °К, $L_3 \sim 10^{-4}$ см, $v \sim 1$ Å/сек. За время $\sim 10^4$ сек включение под действием таких напряжений пройдет расстояние порядка размера зерен L_3 .

Диффузионный поток атомов матрицы на поверхности включения, вызванный полем напряжений (5.16), как видно из (5.13), (5.17), равен

¹ Формула (5.22) выведена в предположении о том, что распределение источников и стоков вакансий во всей области, окружающей включение, обладает кубической симметрией. Если же имеется преимущественная ориентация источников и стоков, в частности позади движущегося включения, то формула (5.22), строго говоря, перестает быть справедливой и пригодна только для грубой оценки.

$$\vec{l}_S = \frac{5}{3} \frac{\dot{D}_S a}{f_S k T} \sigma_1 R \nabla_S \cos \theta. \quad (5.23)$$

Из формул (1.9), (2.19), (5.23) следует выражение для скорости движения включений в поле напряжений, обусловленного поверхностными диффузионными потоками:

$$\vec{v} = -\frac{10}{3} \frac{\omega D_S}{f_S k T} \frac{a}{R} \sigma_1 \vec{e}_z. \quad (5.24)$$

Если, например, $\sigma_1 \sim \delta \sigma_{nn} / L_3 \sim 10^{13} \text{ дж/м}^4$ (10^{12} эрг/см^4), $D_S \sim 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$, $\omega \sim 10^{-23} \text{ см}^3$, $T \sim 10^3 \text{ }^\circ\text{К}$, то согласно (5.24) $v \sim 10^2 \text{ \AA/сек}$ при $R \sim 10^2 \text{ \AA}$ и $v \sim 1 \text{ \AA/сек}$ при $R \sim 10^4 \text{ \AA}$.

Внутри включения, на границе которого осуществляется легкое скольжение, как уже отмечалось, напряжения отсутствуют и не происходит диффузионный перенос атомов под действием упругих сил. Тем не менее под действием градиента концентрации возникнут диффузионные потоки атомов матрицы A внутри включения, находящегося в упруго напряженной матрице, поскольку концентрации атомов, растворенных во включении, у границы матрицы будут зависеть от напряжений в матрице, а следовательно, и от координат рассматриваемой точки границы.

Действительно, равновесная концентрация $c_A^0(\vec{r}_S)$ атомов A во включении у границы определяется из условия равенства их химического потенциала $\mu_A(c_A)$ и химического потенциала μ_S атомов матрицы вблизи поверхности включения. Последний же, как видно из формулы (5.12), содержит слагаемое, зависящее от напряжений. Поэтому напряжения (5.17) в матрице приведут к изменению равновесной концентрации атомов A во включении у границы с матрицей на величину

$$\delta c_A^0(\vec{r}_S) = -\frac{1}{3} \sigma_{ii} \omega \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial c_A} \right)^{-1} = -\frac{5}{3} \omega \sigma_1 R \times \\ \times \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial c_A} \right)^{-1} \cos \theta. \quad (5.25)$$

В случае малой концентрации c_A^0 атомов A во включении $\mu_A = kT \ln c_A^0 + \text{const}$ и

$$\delta c_A^0(\vec{r}_S) = -\frac{5}{3} \frac{\omega c_A^0}{kT} \sigma_1 R \cos \theta. \quad (5.26)$$

Из-за диффузии в объеме включения фактическое изменение концентрации $\delta c_A(\vec{r}_S)$ на границе с матрицей несколько отличается от равновесного значения $\delta c_A^0(\vec{r}_S)$, вследствие чего возникает поток растворяющихся во включении атомов A , равный диффузионному потоку в объеме включения

$$n\vec{I}' = \beta [\delta c_A(\vec{r}_S) - \delta c_A^0(\vec{r}_S)] = -N'_0 D_A n \nabla c_A|_{\vec{r}=\vec{r}_S}. \quad (5.27)$$

Это условие является граничным для уравнения (2.23), определяющего концентрацию атомов A в объеме включения. Решение имеет вид

$$\delta c_A(\vec{r}) = -\frac{5}{3} \frac{\beta R}{\beta R + N'_0 D_A} \frac{\omega c_A^0}{kT} \sigma_1 \vec{r} e_z. \quad (5.28)$$

Подставив (5.28) в (5.27), определим затем по формуле (1.11) скорость включения (при $c_A^0 \ll 1$):

$$\vec{v} = -\frac{5}{3} \frac{\beta R}{\beta R + N'_0 D_A} \frac{\omega}{\omega'} \frac{\omega c_A^0 D_A}{kT} \sigma_1 \vec{e}_z. \quad (5.29)$$

Если диффузионные потоки лимитируются процессами, проходящими в объеме включения или на его границе, то соответственно:

$$\vec{v} = -\frac{5}{3} \cdot \frac{\omega}{\omega'} \cdot \frac{\omega c_A^0 D_A}{kT} \sigma_1 \vec{e}_z \quad (5.30)$$

или

$$\vec{v} = -\frac{5}{3} \omega \beta R \frac{\omega c_A^0}{kT} \sigma_1 \vec{e}_z. \quad (5.31)$$

Движение в поле упругих напряжений микропор малого радиуса, для которых выполняется условие (2.36), связано с процессами испарения. Проводя такой же расчет, как при выводе формулы (2.38), можно показать, что в этом случае скорость равна

$$\vec{v} = -\frac{10}{9} M \frac{\omega^2 T}{u_S} \sigma_1 R \vec{e}_z, \quad (5.32)$$

где u_s — энергия активации для скорости испарения. Здесь учтено, что число атомов n_s , испаряющихся в единицу времени с единицы поверхности кристалла, пропорционально $\exp\left(-\frac{u_s}{kT} - \frac{1}{3} \frac{\sigma_{ii}\omega}{kT}\right)$ и потому

$$\frac{\partial n_s}{\partial \sigma_{ii}} = - \frac{1}{3} \frac{\omega T}{u_s} \frac{\partial n_s}{\partial T} = - \frac{1}{3} \frac{\omega T}{u_s} M.$$

Зависимость скорости \vec{v} от температуры и радиуса включения при разных механизмах их движения получается такой же, как в случае движения в поле градиента температуры или в электрическом поле.

Диффузионная релаксация напряжений вокруг частиц

Наряду с зависящими от углов напряжениями (первая гармоника тензора напряжений), которые приводят к различию потоков вакансий, падающих на различные участки включения и к его перемещению, могут существовать неоднородные напряжения, не зависящие от углов (нулевая гармоника тензора напряжений). Они вызывают радиальные потоки вакансий, которые не перемещают включение, а приводят к другому эффекту — релаксации напряжений вокруг твердого или жидкого включения.

Такие внутренние напряжения, не зависящие от углов, возникают, например, в результате фазовых превращений при выделении сферических частиц новой фазы в упруго изотропном кристалле. Значение этих напряжений на границе частицы равно σ_{rr}^0 и быстро убывает с расстоянием от границы

$$\sigma_{rr} = \sigma_{rr}^0 \frac{R^3}{r^3}. \quad (5.33)$$

Наличие внутренних напряжений вокруг частиц существенно влияет на различные свойства двухфазной смеси, в частности на их пластические свойства (см. гл. III) и при релаксации напряжений характеристики дисперсной системы могут существенно измениться.

Для исследования релаксации напряжений за счет диффузионных потоков вакансий [10] рассмотрим спа-

чала одно сферическое включение в матрице и ограничимся случаем, когда расстояния между источниками и стоками вакансий l велики по сравнению с радиусом включения. Если можно пренебречь изменением концентрации, то химический потенциал определяется уравнением (5.7), причем граничные условия согласно (5.8) имеют вид:

$$\mu_v = \mu_{v0} + \omega \sigma_{rr}^0 (r = R); \mu_v = \mu_{v0} (r \rightarrow \infty). \quad (5.34)$$

При этом предполагается, что внешние напряжения отсутствуют.

Решение уравнения (5.7) с граничными условиями (5.34) имеет вид

$$\mu = \mu_{v0} + \omega \sigma_{rr}^0 \frac{R}{r}. \quad (5.35)$$

Подставив это выражение в формулу (5.6), найдем поток атомов \vec{I} , а затем и общее число атомов $\frac{d\delta n}{dt}$, попадающих на поверхность включения в результате диффузии вакансий (считаем, что обмен атомов между матрицей и включением невозможен):

$$\frac{d\delta n}{dt} = - \int \vec{I} n dS = 4\pi \frac{D}{fkT} \sigma_{rr}^0 R. \quad (5.36)$$

При изменении числа атомов в матрице вблизи границы с включением на δn радиальные напряжения на границе изменятся на величину [54]

$$\delta \sigma_{rr}^0 = - \frac{\Gamma G \omega}{\pi R^3} \delta n; \quad \Gamma = \frac{1}{3} \frac{1 + \nu}{1 - \nu}, \quad (5.37)$$

где G — модуль сдвига; ν — коэффициент Пуассона.

Поэтому согласно (5.36) радиальные напряжения подчиняются уравнению

$$\frac{d\sigma_{rr}^0(t)}{dt} = - \frac{1}{\tau} \sigma_{rr}^0(t), \quad (5.38)$$

где

$$\tau = \frac{fkT}{4\Gamma\omega G} \cdot \frac{R^2}{D}. \quad (5.39)$$

Из этого уравнения следует, что напряжения релаксируют по экспоненциальному закону

$$\sigma_{rr}^0(t) = \sigma_{rr}^0(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (5.40)$$

Множитель $\frac{fkT}{4\Gamma\omega G}$ в формуле (5.39) обычно $\sim 10^{-2}$, т. е. по порядку величины время релаксации τ равно

$$\tau \sim 10^{-2} \frac{R^2}{D}. \quad (5.41)$$

Отсюда следует, что даже при сравнительно малых коэффициентах диффузии τ невелико. Например, при $R \sim 10^{-6}$ см, $D \sim 10^{-16}$ см²/сек время релаксации $\tau \sim 10^2$ сек.

Для того чтобы можно было применять использованное выше квазистационарное решение, пути диффузии вакансий, соответствующие характерному для этой задачи времени τ , должны быть значительно больше радиуса частицы R , т. е. должно выполняться условие

$$D_v \tau \gg R^2. \quad (5.42)$$

Принимая во внимание соотношения (5.41) и (5.5), видим, что это условие сводится к требованию $c_v \ll 10^{-2}$, которое практически всегда можно считать выполненным.

Если имеется большое количество частиц, то релаксация напряжений вокруг них за счет диффузионных потоков вакансий, исчезающих на границах, может привести к уменьшению общей концентрации вакансий в кристалле на δc_v . Величина δc_v имеет порядок $\delta c_v = \delta n \frac{N'}{N_0} \sim \frac{\delta \rho}{\rho}$, где N' — число частиц в единице объема, а $\delta \rho$ — изменение плотности двухфазной системы ρ при релаксации. Для того чтобы это изменение c_v не приводило к заметному уменьшению коэффициента самодиффузии D и к нарушению использованного выше равенства (5.6) для потока, величина δc_v должна быть мала по сравнению с равновесной концентрацией вакансий c_v^0 , т. е. должно выполняться условие

$$\frac{\delta \rho}{\rho} \ll c_v^0, \quad (5.43)$$

либо концентрация вакансий должна успевать релаксировать за счет диффузии с границ зерен или источников, находящихся внутри зерен.

Протекание такой релаксации определяется условием $L'^2 \ll \tau D_v$ (где L' — меньшая из величин L_3 и l) или, учитывая оценку (5.41) для τ , условием

$$c_v^0 \ll 10^{-2} R^2 / L'^2. \quad (5.44)$$

Таким образом, формула (5.41) для времени релаксации справедлива лишь при достаточно малых концентрациях вакансий, когда выполняется условие (5.44), либо при высоких концентрациях вакансий и очень малых изменениях плотности при релаксации, когда выполняется условие (5.43).

Если же эти условия не выполняются, то время релаксации τ' напряжений для большинства частиц в зерне лимитируется процессом установления равновесной концентрации вакансий, т. е. сводится к времени их диффузии на расстояние L' :

$$\tau' \sim L'^2 / D_v. \quad (5.45)$$

При временах, меньших τ' , напряжения релаксируют лишь у частиц, находящихся вблизи границ зерен или других источников вакансий, причем с течением времени число таких частиц растет.

Очевидно, что наряду с рассмотренным здесь диффузионным механизмом релаксация напряжений вокруг частиц [особенно когда частицы имеют большие размеры и время релаксации (5.41) велико] может происходить также за счет движения дислокаций, т. е. при помощи обычного механизма пластической деформации.

6. Движение включений под действием внешних сил и броуновское движение включений

Теория

В ряде случаев внешние силы действуют не только на диффундирующие атомы матрицы или включения, но и на все включение как целое и можно считать, что они приложены непосредственно к включению. Например, такие силы действуют на заряженные частицы, которые находятся в электрическом поле, или на ферромагнитные или сегнетоэлектрические частицы (обладающие дипольным моментом), которые находятся в неоднородном маг-

нитном или электрическом поле. Внешние силы могут действовать на включения также со стороны границ зерен, касающихся частиц, дислокаций или других протяженных дефектов, охватывающих или пересекающих включение.

Сила, приложенная к включению, должна вызывать неоднородные упругие напряжения в матрице, приводящие к направленным потокам атомов и к диффузионному движению включения [55], подобному движению в поле внешних упругих напряжений, рассмотренному в п. 5.

Поля напряжений, создаваемые приложенной к частице силой \vec{F} , в упруго изотропном кристалле могут быть определены обычными методами теории упругости (см., например гл. VI в книге [53]). Краевые условия на границе газообразного или жидкого включения, а также на границе твердого включения в случае легкого скольжения, имеют вид

$$\sigma_{rr} = -\frac{3}{4\pi} \frac{EF}{R^2} \cos \theta; \quad \sigma_{r\theta} = 0; \quad \sigma_{r\varphi} = 0 \quad (r = R), \quad (6.1)$$

где θ — угол между нормалью к поверхности и направлением силы.

Такие напряжения приводят к силе $\vec{F}' = \int \sigma_{rr} \cos \theta dS \times \frac{\vec{F}}{F} = -\vec{F}$, приложенной к частице и компенсирующей внешнюю силу \vec{F} .

Сумма σ_{ii} для убывающих на бесконечности полей в матрице, которые удовлетворяют граничным условиям (6.1), равна

$$\sigma_{ii} = -\frac{3\Gamma}{4\pi} \frac{F}{r^2} \cos \theta; \quad \Gamma = \frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \quad (r > R). \quad (6.2)$$

При этом внутри включения σ_{ii} равно

$$\sigma_{ii} = -\frac{9}{4\pi R^3} \vec{F} \vec{r}, \quad (6.3)$$

Если плотность внешних сил постоянна, и является сложной функцией координат, если силы сосредоточены на некоторых участках включения.

В случае достаточно совершенных кристаллов, когда расстояния l между источниками и стоками вакансий велики по сравнению с R , химический потенциал вакансий

на границе включения определяется формулами (5.8) и (6.1). Решение уравнения Лапласа (5.7), удовлетворяющее этим граничным условиям, имеет вид

$$\mu_v(\vec{r}) = \mu_{v0} - \frac{3}{4\pi} \frac{\omega \vec{F} \vec{r}}{r^3}. \quad (6.4)$$

Согласно (5.6) диффузионный поток атомов в объеме матрицы при таком распределении $\mu_v(\vec{r})$ равен

$$\vec{I} = -\frac{3}{4\pi} \frac{D}{fkT} \left[\frac{\vec{F}}{r^3} - \frac{3(\vec{F}\vec{r})\vec{r}}{r^5} \right]. \quad (6.5)$$

Если же плотность источников и стоков вакансий в объеме матрицы велика ($l \ll R$) и их распределение изотропно, то объемный поток атомов в матрице под действием напряжений (6.2) можно определить по формуле (5.10):

$$\vec{I} = -\frac{\Gamma D}{4\pi f kT} \left[\frac{\vec{F}}{r^3} - 3 \frac{(\vec{F}\vec{r})\vec{r}}{r^5} \right]. \quad (6.6)$$

Величины потоков (6.5) и (6.6) быстро убывают с расстоянием и вдали от включения поток вещества матрицы относительно решетки исчезает ($\vec{v}_a = 0$). Поэтому скорости \vec{v}' и \vec{v} в системах координат, связанных с решеткой и с веществом матрицы вдали от включения, в этом случае совпадают. Как следует из формул (1.1), (6.5) и (6.6), скорость движения включения под действием внешней силы, связанного с потоками вакансий в объеме матрицы, равна

$$\vec{v} = \frac{3\Gamma'_1}{2\pi} \frac{D\omega}{fkT} \frac{\vec{F}}{R^3}. \quad (6.7)$$

Здесь $\Gamma'_1 = 1$ при $l \gg R$ и $\Gamma'_1 = \Gamma/3$ при $l \ll R$.

Если внешняя сила \vec{F} , приложенная к включению, не зависит от его радиуса, то скорость обратно пропорциональна кубу радиуса. Если же, как это часто имеет место, сила пропорциональна объему включения, то скорость (6.7) не зависит от радиуса.

В том случае, когда движение включения под действием внешней силы связано с поверхностными диффузионными потоками, скорость определяется по формулам (1.9), (5.13), (6.2) и (2.19) и оказывается равной

$$\vec{v} = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{D_S a \omega}{f_S kT} \frac{\vec{F}}{R^4}. \quad (6.8)$$

В этом случае зависимость скорости включения от радиуса определяется фактором \vec{F}/R^4 .

Внутри включения возникают диффузионные потоки примесных атомов A , связанные как с полями напряжений типа (6.3), так и с градиентом концентрации c_A . Считая, что внутри включения плотность источников и стоков вакансий велика ($R \gg l$), запишем выражение для потока этих атомов \vec{I} (при $c_A \ll 1$) в виде

$$\vec{I} = \frac{D_A c_A^0}{3f_A kT} \nabla \sigma_{ii} - N_0' D_A \nabla c_A. \quad (6.9)$$

Равновесная концентрация атомов A во включении на границе с матрицей в поле напряжений (6.2) и (6.3) изменяется на величину

$$\begin{aligned} \delta c_A^0 &= \frac{1}{3} c_A^0 \frac{1}{kT} [\omega_A \sigma_{ii}|_{r=R-0} - \omega \sigma_{ii}|_{r=R+0}] = \\ &= \frac{1}{4\pi} \cdot c_A^0 \frac{\Gamma \omega - 3\omega_A}{kT} \frac{F}{R^2} \cos \theta. \end{aligned} \quad (6.10)$$

Если можно пренебречь диффузионным сопротивлением на границе включения, то

$$\delta c_A(\vec{r}) \approx \delta c_A^0 \frac{r}{R} \quad (6.11)$$

и, как следует из формул (1.11), (6.3) и (6.9) — (6.11), в случае постоянной плотности сил скорость движения включения, связанного с диффузионными потоками через его объем, равна

$$\vec{v} = \frac{3}{4\pi} \frac{D_A c_A^0 \omega}{f_A kT} \left(1 - \frac{f_A \omega_A}{\omega'} + \frac{f_A \Gamma}{3} \frac{\omega}{\omega'} \right) \frac{\vec{F}}{R^3}. \quad (6.12)$$

В качестве примера движения частиц в поле внешней силы можно рассмотреть, например, движение сферической ферромагнитной частицы в неферромагнитной матрице под действием неоднородного внешнего магнитного поля $\vec{H}(\vec{r})$ [14]. В этом случае сила \vec{F} равна

$$\vec{F} = \Omega \nabla (\vec{M} \vec{H}), \quad (6.13)$$

где $\Omega \vec{M} = N'_0 \Omega \vec{\mu}_0$ — магнитный момент частицы;
 Ω — ее объем;
 $\vec{\mu}_0$ — атомный магнитный момент.

Как следует из формул (6.7), (6.8) и (6.12), под действием этой силы частица будет двигаться со скоростью

$$\vec{v} = \frac{D_{\text{эфф}} \omega}{kT \omega'} \nabla (\vec{\mu}_0 \vec{H}). \quad (6.14)$$

Здесь $D_{\text{эфф}} = \frac{2TaD_S}{3Rf_S}$, если основную роль играют диффузионные потоки на границе, и $D_{\text{эфф}} = 2\Gamma'_1 D/f$, если основную роль играет диффузия в объеме матрицы.

Например, при $D_S \sim 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$, $\frac{2a}{R} \sim 10^{-2}$, $D_{\text{эфф}} \sim 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$, $T \sim 10^{30} \text{ К}$, $\omega \sim \omega'$, $|\nabla H| \sim 10^9 \text{ ав/м}$ (10^5 э/см) и $\mu_0 \sim 5\mu_B$ (μ_B — магнетон Бора) скорость частицы имеет порядок $\sim 3 \cdot 10^{-2} \text{ А/сек}$ и за время отжига $\sim 10^5 \text{ сек}$ она сместится на расстояние $\sim 10^3 \text{ \AA}$. Очевидно, что для обнаружения этого эффекта удобно выбирать легкоплавкую матрицу, в которой коэффициенты диффузии велики при сравнительно низких температурах, при которых частицы еще ферромагнитны.

Другой механизм движения включений в неоднородном магнитном поле связан с силами, действующими не на всю частицу, а на отдельные атомы. Он наиболее резко проявляется в случае включений в ферромагнитной матрице и будет рассмотрен в п. 7 на примере пор в ферромагнетике.

Частным случаем внешних сил, действующих на включение, являются силы, которые возникают при наличии электрического тока или потока фононов (в поле градиента температуры) за счет передачи импульса электронами или фононами, рассеивающимися на границе включения. Например, электрический ток вызывает силу, по порядку величины равную

$$\vec{F} \sim \frac{\vec{j}}{e} p_0 R^2 \sim enl_e R^2 \vec{E}, \quad (6.15)$$

где p_0 — импульс электрона на поверхности Ферми. Од-

нако определенная по формулам этого параграфа скорость включения под действием такой силы оказывается в $\frac{R\sigma_e}{\omega} \sim \frac{R}{a}$ раз меньше скорости, вызванной силами, действующими на отдельные атомы (см. п. 3). Поэтому в макроскопическом приближении ($R \gg a$) эффсктами, связанными с силами (6.15) (или с аналогичными силами в поле градиента температуры), можно пренебречь.

Включения могут перемещаться также и в отсутствие внешних сил в результате флуктуаций, приводящих к броуновскому движению включений. Средний квадрат \bar{x}^2 смещения включения вдоль некоторого направления x за время t в результате броуновского движения определяется известной формулой

$$\bar{x}^2 = 2D_b t. \quad (6.16)$$

Его величина зависит от коэффициента диффузии включений D_b .

Для определения коэффициента диффузии D_b можно воспользоваться соотношением Эйнштейна

$$D_b = kTu, \quad (6.17)$$

определив подвижность u при помощи приведенных в этом параграфе выражений для скорости включений под действием внешней силы (по определению $\vec{v} = u\vec{F}$).

Тогда для механизма движения включений, связанного с потоками вакансий в матрице, как следует из (6.7) и (6.17),

$$D_b = \frac{3\Gamma'_1}{2\pi f} \frac{D\omega}{R^3}. \quad (6.18)$$

В этом случае коэффициент диффузии включений обратно пропорционален кубу радиуса и в $\sim (R/a)^3$ раз меньше коэффициента диффузии атомов.

Согласно (6.8) и (6.17) для механизма движения, связанного с поверхностными диффузионными потоками:

$$D_b = \frac{\Gamma}{2\pi f_s} \frac{D_S a \omega}{R^4}, \quad (6.19)$$

т. е. D_b обратно пропорционален R^4 и в $\sim (R/a)^4$ раз меньше коэффициента поверхностной диффузии D_S .

Наконец, как следует из (6.12) и (6.17), для механиз-

ма движения включения, связанного с потоками в его объеме, при выполнении условия (2.31)

$$D_b = \frac{3}{4\pi f_A} \left(1 - \frac{f_A \omega_A}{\omega'} + \frac{\Gamma f_A \omega}{3\omega'} \right) \frac{D_A c_A^0 \omega}{R^3}. \quad (6.20)$$

В этом случае D_b обратно пропорционален R^3 и определяется величинами c_A^0 и D_A . В частности, для заполненных газом микропор (при $l_g \ll R$) выражение (6.20) примет вид (с учетом того, что $\omega_A = \omega'$, $f_A = 1$ и $c_A^0 = P_A \omega' (kT)^{-1}$):

$$D_b = \frac{\Gamma}{4\pi} \frac{\omega^2 P_A D_A}{kT R^3}. \quad (6.21)$$

Формулы для D_b , аналогичные формулам (6.19) и (6.21) (но отличающиеся численными множителями), были получены также при помощи микроскопического рассмотрения флуктуационного броуновского движения [6, 56].

В случае пустых пор малого радиуса, когда вполне выполнено условие (2.36), с учетом (5.32) аналогичным образом можно получить (см. также [57]), что

$$D_b \sim \frac{n_s \omega^2}{R^2}. \quad (6.22)$$

Хотя коэффициенты диффузии включений значительно меньше коэффициентов диффузии атомов, все же пути, проходимые включениями малого радиуса при броуновском движении, могут быть значительными и в ряде случаев приводят к существенным эффектам (см. п. 10).

Броуновское движение газонаполненных полостей

Реальность самопроизвольного, хаотического перемещения газонаполненных полостей подтверждена прямыми наблюдениями, а также опытами, результаты которых косвенно свидетельствуют о броуновском движении газовых включений. В этих опытах изучалась кинетика выделения газа при высокой температуре из металлических фольг, которые содержали принудительно введенный газ, не растворимый в веществе фольги.

Прямые наблюдения броуновского движения микроскопических полостей, заполненных газом, были проведе-

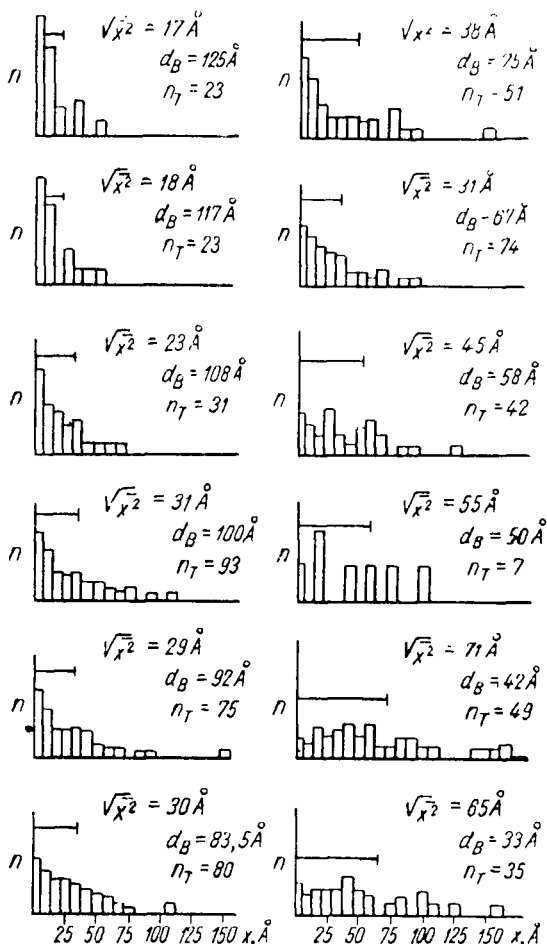


Рис. 27. Гистограммы, описывающие броуновское перемещение газонаполненных полостей в UO_2 , $T=1500^\circ\text{C}$ [58]

ны в работе [58] в опытах с пластинками UO_2 , предварительно облученными потоком нейтронов, достаточным для того, чтобы вызвать деления в количестве $10^9 \text{ см}^{-3} \times \text{сек}^{-1}$. Газовые осколки делящихся ядер — атомы крип-

тона и ксенона, объединяясь в процессе высокотемпературного отжига, образовывали газонаполненные полости. После отжига при 1500°C газовые полости становились равновесными в том смысле, что окружающие их области были свободны от напряжений (давления газа и лапласовское давление уравнивались).

Отсутствие полей напряжений вокруг полостей важно, так как дает уверенность в том, что наблюдаемые смещения полости не могут быть следствием взаимодействия поля напряжений вокруг полости со свободной поверхностью кристалла. В опытах использовали образцы в виде тонкой пленки, исследуемой в электронном микроскопе.

Для того чтобы наблюдать взаимное смещение полостей вследствие их броуновского движения, образцы подвергали изотермическому отжигу в течение 30 мин при 1500°C . После очередного этапа отжига электронно-микроскопически исследовали взаимное расположение избранной группы полостей. На рис. 27 в виде гистограмм изображены результаты опытов. На каждой из гистограмм обозначены размер полостей, за которыми велось наблюдение ($d_B = R_0$), число полостей заданного размера (n_T) и корень квадратный из среднего квадрата смещения ($\sqrt{\bar{x}^2}$).

Неупорядоченное перемещение газонаполненных полостей, вообще говоря, может быть следствием увлечения полостей дислокационными линиями и дислокационными границами, которые перемещаются при высокотемпературном отжиге. При построении гистограмм (см. рис. 27) использованы данные о смещении полостей, расположенных в бездефектной части образца, находящейся на достаточном удалении от одиночных дислокаций и дислокационных границ.

Для того чтобы установить основной механизм переноса массы в процессе броуновской миграции полостей, надо проследить зависимость величины среднеквадратичного смещения от линейного размера полостей. В соответствии с формулами (6.16), (6.18) и (6.22) эту зависимость можно записать в виде

$$\lg \sqrt{\bar{x}^2} = \text{const} + m \lg (1/R), \quad (6.23)$$

где $m=2$, $3/2$ или 1 для тех условий, при которых кинети-

ка миграции полости определяется соответственно поверхностной диффузией, диффузией в объеме матрицы или включения или испарением с поверхности «пустых» полостей. На рис. 28 изображены зависимости $\lg \sqrt{x^2}$ от $\lg(1/R)$, построенные по данным опытов, проводив-

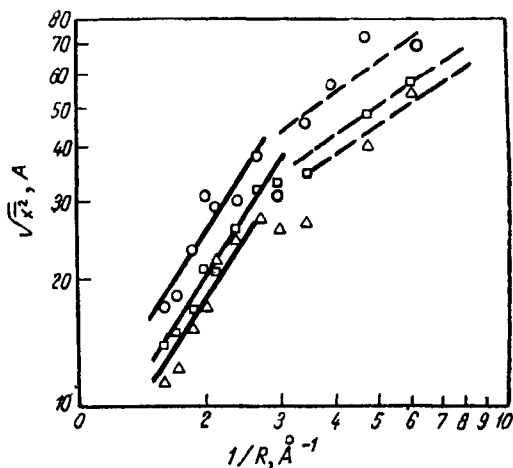


Рис. 28. Зависимость среднеквадратичного смещения газонаполненных полостей при броуновском движении от их размера [58]

шихся при трех различных температурах. Графики на рис. 28 свидетельствуют о том, что перемещение полостей, радиус которых больше 37\AA , определяется механизмом диффузии в объеме матрицы (наклон прямых равен 1,5). Некоторое уменьшение наклона прямых в области значений $R < 37\text{\AA}$, возможно, обусловлено погрешностью измерений либо побочными эффектами.

Об определяющей роли объемной диффузии при броуновской миграции в UO_2 газонаполненных полостей с $R > 37\text{\AA}$ свидетельствует и величина энергии активации процесса $546 \pm 105 \text{ кдж/моль}$ ($130 \pm 25 \text{ ккал/моль}$). Можно было бы ожидать, что перемещение полостей столь малых размеров будут определяться механизмом поверхностной диффузии. Однако практически роль поверхностной диффузии оказывается существенно ослабленной, ви-

димо, из-за наличия загрязнений поверхности, которые препятствуют свободному переносу массы вдоль нее.

Броуновское движение газонаполненных полостей оказывает влияние на перераспределение газа, не раствори-

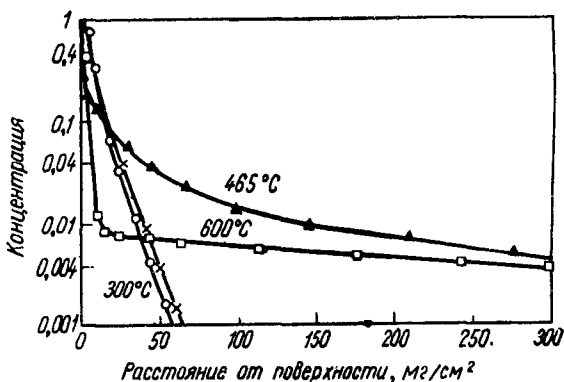


Рис. 29. Распределение ксенона по глубине пластинки алюминия после отжига при различных температурах. Ксенон вводился бомбардировкой поверхности пластинок ионами Хе с энергией 40 кэв. Длительность отжига $t=20$ мин. Штрих-пунктирная кривая относится к неотожженному образцу [59]

мого в веществе исследуемого образца и распределенного в нем неравномерно.

В работах [57, 59] изучалось распределение криптона в платине и ксенона в алюминии. Газы были введены в образцы путем их бомбардировки пучками ионов этих газов. При высокотемпературном отжиге в образцах формировались газонаполненные полости, располагавшиеся преимущественно вблизи поверхности, облученной потоком ионов.

Исследованием распределения газа по глубине было установлено, что при высокотемпературном отжиге, когда перераспределение газа и его выделение из образца может происходить лишь вследствие диффузионной броуновской миграции газонаполненных полостей, происходит перемещение газа не только за пределы но и в глубь образца.

В опытах с образцами алюминия (рис. 29), содержащими полости, заполненные ксеноном, этот эффект наб-

людался особенно отчетливо в связи с тем, что поверхностная пленка окислов, препятствуя выходу газа за пределы образцов, делает его перемещение в глубину единственным способом уменьшения неоднородности распределения газа.

По данным об изменении распределения газа в поверхностном слое при изотермическом отжиге определенной длительности в работе [59] установлено, что изменение распределения криптона в Pt произошло вследствие броуновской миграции полостей, заполненных криптоном. Их движение определялось переносом массы с помощью механизма поверхностной самодиффузии. Полости в алюминии, заполненные ксеноном вследствие загрязненности их поверхности окислами могли перемещаться в глубь образца механизмом объемной самодиффузии в матрице.

В описываемых опытах перераспределение газа могло происходить лишь вследствие перемещения газонаполненных полостей как целого; механизм обычной диффузии газа в решетке не может быть существенным в связи с практически полным отсутствием растворимости криптона в платине и ксенона в алюминии.

Броуновское перемещение газонаполненных полостей может существенно повлиять на высокотемпературную стадию процесса выхода газа за пределы образца. Газовая полость, оказавшаяся в непосредственной близости от свободной поверхности, вскрывается и содержащийся в ней газ получает возможность выделиться. Броуновская компонента выделения инертных газов наблюдалась в опытах с образцами платины.

7. Изменение формы движущейся поры

Выше были рассмотрены только идеальные случаи движения включений строго сферической формы с совершенно изотропными характеристиками поверхности и объемов включения и матрицы, движущихся в однородном поле внешних сил. Во всех этих идеальных случаях и при всех рассмотренных типах диффузионных потоков числа атомов, покидающих какой-либо элемент поверхности включения, оказываются пропорциональными косинусу угла θ между направлением внешней силы и вектором нормали рассматриваемого участка поверхности.

Такой же объем, пропорциональный $\cos \theta$, как видно из рис. 2, должен занимать участок поверхности поступательно движущегося включения, имеющего сферическую форму (нормальная составляющая скорости в этом случае также пропорциональна $\cos \theta$). Поэтому в таком идеальном случае с момента приложения внешних сил все участки поверхности будут двигаться с одинаковой скоростью и включение будет перемещаться как целое, сохраняя свою сферическую форму.

Однако в реальных случаях ситуация усложняется, поскольку, во-первых, внешние силы не обязательно однородны и, во-вторых, равновесные и кинетические характеристики поверхности включения (а в случае некубических кристаллов и объемов включения и матрицы) всегда в некоторой степени неизотропны. Даже в отсутствие внешних сил форма включения, вообще говоря, отличается от сферической. Эти обстоятельства приводят к тому, что числа атомов, уносимых диффузионными потоками с какого-либо участка поверхности, больше не пропорциональны $\cos \theta$ и соответственно нормальная составляющая скорости этого участка, занимающего освободившееся пространство, также не пропорциональна $\cos \theta$. Поэтому в течение начального интервала времени после приложения внешних сил различные участки поверхности включения будут двигаться с неодинаковыми скоростями и форма поверхности начнет изменяться.

Такое искривление первоначально сферической поверхности включения (или дальнейшее изменение формы несферического включения) должно приводить к появлению дополнительных диффузионных потоков, связанных не с внешними силами, а с собственно кривизной поверхности, которая влияет на химические потенциалы атомов и вакансий, и кроме того, с внутренними напряжениями, возникающими вблизи искривленной поверхности. Искривление поверхности включения и возникновение внутренних напряжений будет происходить до тех пор, пока эти дополнительные диффузионные потоки, складываясь с потоками в поле внешних сил, не приведут к выравниванию скоростей всех участков включения. После этого устанавливается стационарное состояние, в котором включение измененной формы будет двигаться как целое. Стационарная форма искривленного движущегося включения и стационарные поля внутренних напряжений

могут быть определены из условия равенства скоростей всех участков поверхности. В случае газонаполненных пор на такое поступательное движение поры как целого будет накладываться также нормальное движение участков ее поверхности, приводящее к изменению объема поры.

Ниже будет рассмотрено изменение формы в процессе движения поры, заполненной газом или жидкостью, в случае не очень больших скоростей движения, когда применима линейная теория и искривление, связанное с движением поры, не очень велико [63, 64, 14, 65]. Эффекты, возникающие в нелинейной теории, более резко проявляются не в однокомпонентных кристаллах, а в твердых растворах и будут обсуждаться в п. 14.

Сначала рассмотрим искривление первоначально сферической поры с изотропными свойствами поверхности, связанное с неоднородностью внешних сил, а затем искривление, связанное с анизотропией свойств поверхности.

Диффузионные потоки, связанные с искривлением поверхности

Искривление поверхности поры можно охарактеризовать кривизной K , определяемой по формуле

$$K = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (7.1)$$

где R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны.

Отличная от нуля кривизна приводит к двум эффектам, влияющим на диффузионные потоки в объеме матрицы и на поверхности поры.

Во-первых, искривление поверхности приводит к появлению лапласовского давления P'_L на поверхность матрицы, связанного с поверхностным натяжением γ и равного

$$P'_L = -2\gamma K. \quad (7.2)$$

Это давление добавляется к давлению P_0 газа (или жидкости) в поре и изменяет граничные условия для тензора напряжений в матрице, окружающей пору. Указан-

ные условия состоят в том, что давление на поверхности поры, соответствующее напряжениям в матрице, должно уравниваться суммой давления газа и лапласовского давления. Сила такого суммарного давления направлена по нормали к поверхности $\vec{n}(\vec{r}_s)$ и в общем случае несферической поры граничные условия на поверхности имеют вид

$$\sigma_{ij}n_j = -(P_0 - 2\gamma K)n_i; (\vec{r} = \vec{r}_s). \quad (7.3)$$

Если кривизна меняется вдоль поверхности, то неоднородное распределение поверхностных сил, связанных с лапласовским давлением, приводит к возникновению неоднородного поля напряжений. Неоднородные напряжения в матрице, создаваемые лапласовским давлением вокруг искривленной поры, должны вызывать диффузионные потоки в объеме матрицы и на ее поверхности такого же типа, как и рассмотренные в п. 5 диффузионные потоки в неоднородном поле внешних напряжений.

Во-вторых, искривление поверхности изменяет химический потенциал μ_s поверхностных атомов, вследствие чего возникают дополнительные поверхностные диффузионные потоки. Для определения зависимости μ_s от кривизны необходимо учесть в выражении для термодинамического потенциала Φ слагаемое

$$\Phi_s = \int \gamma dS, \quad (7.4)$$

связанное с поверхностной энергией. При введении атома в рассматриваемую точку поверхности поры изменение объема кристалла $-\delta\Omega$ равно атомному объему ω , а изменение площади поверхности поры δS в соответствии с определением кривизны

$$2K = \frac{\delta S}{\delta\Omega} \quad (7.5)$$

равно $\delta S = -2K\omega$. Поэтому при изменении числа атомов кристалла N на единицу слагаемое (7.4) в выражении для Φ изменится на величину $-2K\gamma\omega$ и в выражении для $\mu_s = \delta\Phi/\delta N$ появится дополнительное слагаемое $-2K\gamma\omega$ (см. также [66, 67]).

В результате химический потенциал поверхностных

атомов на искривленной поверхности будет определяться выражением¹

$$\mu_s = \mu_{0s} - \frac{1}{3} \sigma_{ii} \omega - 2\gamma \omega K, \quad (7.6)$$

где μ_{0s} — химический потенциал атомов на плоской поверхности в отсутствие искажений. Последнее слагаемое в формуле (7.6) в соответствии с формулой (5.11) приводит к появлению поверхностных диффузионных потоков

$$\vec{I}_s = \frac{2D_s a \gamma}{f_s kT} \nabla_s K, \quad (7.7)$$

связанных с неоднородным искривлением поверхности.

Следует иметь в виду, что в соответствии с формулой (7.3) изменение кривизны в каком-либо участке поверхности вызывает напряжения во всей области, окружающей пору, в частности на всей ее поверхности и потому эффект искривления не является локальным. Эта нелокальность фактически учитывается слагаемым $-1/3 \sigma_{ii} \omega$ в выражении (7.6), которое в соответствии с граничными условиями (7.3) зависит от функции $K(\vec{r}_s)$, заданной не только в рассматриваемой точке, но и на всей поверхности. Поэтому в поверхностные диффузионные потоки, обусловленные искривлением, дает вклад также поток (5.13).

В общем случае, когда металл находится в неоднородном электрическом поле и поле градиента температуры, как следует из формул (2.1), (3.3) и (5.6), потоки в объеме кубического кристалла определяются выражением

$$\vec{I} = N_0 D \left(\frac{e z}{f k T} \vec{E} - \frac{\alpha}{T} \nabla T + \frac{1}{f k T} \nabla \delta \mu_v^\sigma \right), \quad (7.8)$$

где $\delta \mu_v^\sigma$ — изменение химического потенциала μ_v , связанное только с напряжениями (и не связанное с температурой). Потоки же на поверхности поры в пренебреже-

¹ Строго говоря, при определении необходимо было бы учесть, что введение нового атома изменяет также упругую энергию кристалла вокруг поры (вне этого атома). Однако эта упругая энергия значительно меньше поверхностной [их отношение имеет порядок $(P_0 - 2\gamma K)/G$ или порядок $\sim a/R$ для пустой поры] и потому ее можно не учитывать. Для простоты также не будем учитывать зависимости поверхностной энергии от площади.

нии анизотропией ее свойств равны сумме вкладов, определяемых выражениями (2.2), (3.6), (5.13) и (7.7):

$$\vec{I}_S = N_0 D_S a \left(\frac{e z_S}{f_S k T} \vec{E}_S - \frac{\alpha_S}{T} \nabla_S T + \frac{\omega}{3 f_S k T} \nabla_S \sigma_{ii} + \right. \\ \left. + \frac{2 \omega \gamma}{f_S k T} \nabla_S K \right). \quad (7.9)$$

Существенно, что даже в отсутствии внешних напряжений в этих формулах появляются слагаемые, пропорциональные $\nabla \sigma_{ii}$, связанные с внутренними напряжениями, которые возникают из-за неоднородного лапласовского давления.

Искривление поры в неоднородном поле внутренних сил

Подставив выражения (7.8) и (7.9) для объемных и поверхностных потоков в формулы (1.1) и (1.9) и предположив, что при рассматриваемых температурах процессы испарения на поверхности поры можно не учитывать ($\vec{I}' = 0$), получим

$$\vec{n} \vec{v}'(\vec{r}_S) = D \left[\frac{e z_S}{f_S k T} \vec{n} \vec{E}(\vec{r}_S) - \frac{\alpha_S}{T} \vec{n} \nabla T(\vec{r}_S) + \frac{1}{f_S k T} \times \right. \\ \left. \times \vec{n} \nabla \delta \mu_v^g(\vec{r}_S) \right] - D_S a \left[\frac{e z_S}{f_S k T} \Delta_S \varphi_S + \frac{\alpha_S}{T} \Delta_S T_S - \right. \\ \left. - \frac{\omega}{3 f_S k T} \Delta_S \sigma_{ii}(\vec{r}_S) - \frac{2 \omega \gamma}{f_S k T} \Delta_S K \right]. \quad (7.10)$$

Формула (7.10) позволяет определить как скорость поступательного движения поры \vec{v}' , так и ее искривление при движении в установившемся состоянии, а также изменение объема поры. Строго говоря, поверхностные операторы Лапласа в этой формуле должны вычисляться на поверхности искривленной поры (в общем случае достаточно сложной); $\vec{n} = \vec{n}(\vec{r}_S)$ — единичные векторы нормали к этой поверхности.

Однако в рассматриваемой линейной теории искривление поры пропорционально внешним силам; это искривление и скорость движения поры, как и силы, могут счи-

таться малыми величинами. Поэтому в случае первоначально (в отсутствии внешних сил) сферической поры, пренебрегая членами высшего порядка малости в формуле (7.10), можно считать, что вектор нормали \vec{n} , как и на поверхности сферы, направлен вдоль радиуса ($\vec{n} = \vec{r}_s / r_s$), и поверхностные операторы Лапласа можно вычислять на поверхности сферы. Аналогичным образом для граничных условий для напряжений (7.3) можно считать, что вектор \vec{n} направлен вдоль радиуса поры, так что условия примут вид:

$$\sigma_{rr} = -(P_0 - 2\gamma K); \sigma_{r\theta} = 0; \sigma_{r\varphi} = 0 (r = R). \quad (7.11)$$

Если векторы \vec{E}_∞ , ∇T_∞ и $\nabla \sigma_{ii\infty}$ параллельны, то входящие в формулу (7.10) величины $\vec{v}'(\vec{r}_s)\vec{n}$, φ_s , T_s , K , $\vec{n}(\vec{E}(\vec{r}_s) - \vec{E}_\infty)$, $\vec{n}(\nabla T(\vec{r}_s) - \nabla T_\infty)$ и $\vec{n}(\nabla \sigma_{ii} - \nabla \sigma_{ii\infty})$ на поверхности поры зависят только от угла θ относительно направления внешних сил. Удобно разложить все эти величины в ряды по полиномам Лежандра $P_n(\cos \theta)$. Например, для кривизны это разложение имеет вид

$$K = K(0) = \sum_{n=0}^{\infty} K_n P_n(\cos \theta). \quad (7.12)$$

При этом существенно, что коэффициент K_1 при первой гармонике в разложении кривизны, как следует из чисто геометрических соображений, тождественно обращается в нуль¹:

¹ Это следует, например, из уравнения дифференциальной геометрии

$$\delta K = -\frac{\delta r}{R^2} - \frac{1}{2} \Delta_S \delta r, \quad (7.12a)$$

связывающего в первом приближении изменения сферической координаты поры δr и кривизны δK . При любом изменении δr типа $\delta r = \text{const} \cos \theta$ (означающего просто смещение центра тяжести поры), как видно из этого уравнения и из выражения (2.19), изменение кривизны $K_1 \cos \theta$ обращается в нуль. Согласно (7.12a) коэффициенты δr_n и K_n в разложениях радиуса и кривизны по $P_n(\cos \theta)$ связаны соотношением

$$\delta r_n = \frac{2}{n^2 + n - 2} K_n R^2.$$

$$K_1 = 0. \quad (7.13)$$

Скорость $\vec{v}'(\vec{r}_s)$ может быть представлена в виде суммы постоянного слагаемого \vec{v}' , соответствующего поступательному движению поры как целого, и слагаемого $\dot{R}\vec{n}$, параллельного вектору нормали, которое описывает увеличение или уменьшение радиуса поры. Поэтому разложение $\vec{n}\vec{v}'(\vec{r}_s)$ по сферическим гармоникам содержит только нулевой и первый члены

$$\vec{n}\vec{v}'(\vec{r}_s) = \dot{R}P_0(\cos\theta) + (\vec{e}\vec{v}')P_1(\cos\theta) \quad (7.14)$$

($P_0=1$, $P_1=\cos\theta$, \vec{v}' параллельно или антипараллельно направлению внешних сил \vec{e}).

Подставив разложения типа (7.12) для различных величин в выражение (7.10) и учтя, что на поверхности сферы радиуса R

$$\Delta_S P_n(\cos\theta) = -\frac{n(n+1)}{R^2} P_n(\cos\theta), \quad (7.15)$$

можно разбить это уравнение на уравнения, соответствующие отдельным гармоникам. При этом уравнение, соответствующее нулевой гармонике, будет определять скорость изменения радиуса поры:

$$\begin{aligned} \dot{R} = D \left[\frac{ez}{fkT} (\vec{n}\vec{E}(\vec{r}_s))_0 - \frac{\alpha}{T} (\vec{n}\vec{\nabla}T(\vec{r}_s))_0 + \right. \\ \left. + \frac{1}{fkT} (\vec{n}\vec{\nabla}\delta\mu_v^\sigma(\vec{r}_s))_0 \right], \end{aligned} \quad (7.16)$$

где индексы у скобок означают номер коэффициента в разложении соответствующей величины по полиномам Лежандра.

Уравнение, соответствующее первой гармонике (7.10), определяет скорость поступательного движения поры в системе координат, связанной с решеткой матрицы, и с учетом (7.13), (7.14) имеет вид

$$\begin{aligned} \vec{e}\vec{v}' = D \left[\frac{ez}{fkT} (\vec{n}\vec{E}(\vec{r}_s))_1 - \frac{\alpha}{T} (\vec{n}\vec{\nabla}T(\vec{r}_s))_1 + \right. \\ \left. + \frac{1}{fkT} (\vec{n}\vec{\nabla}\delta\mu_v^\sigma(\vec{r}_s))_1 \right] + \end{aligned}$$

$$+ \frac{2D_S a}{R^2} \left[\frac{e z_S}{f_S k T} \varphi_{S1} + \frac{a_S}{T} T_{S1} - \frac{\omega}{3 f_S k T} \sigma_{S11}(\vec{r}_S) \right]. \quad (7.17)$$

Это выражение для \vec{v}' согласуется с рассмотренными ранее в разделах 2, 3 и 5 выражениями для скоростей поры, движущейся под действием различных однородных полей внешних сил.

Уравнения, соответствующие высшим гармоникам (7.10), определяют коэффициенты K_n в выражении (7.12) и могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned} D \left[\frac{e z_S}{f k T} (\vec{n} \vec{E}(\vec{r}_S))_n - \frac{\alpha}{T} (\vec{n} \nabla T(\vec{r}_S))_n + \right. \\ \left. + \frac{1}{f k T} (\vec{n} \nabla \delta \mu_v^\sigma(\vec{r}_S))_n \right] + \frac{n(n+1) D_S a}{R^2} \left[\frac{e z_S}{f_S k T} \varphi_{Sn} + \right. \\ \left. + \frac{\alpha_S}{T} T_{Sn} - \frac{\omega}{3 f_S k T} \sigma_{iin}(\vec{r}_S) - \frac{2 \omega \gamma}{f_S k T} K_n \right] = 0 \\ (n = 2, 3, \dots) \end{aligned} \quad (7.18)$$

При определении K_n с помощью этого уравнения следует иметь в виду, что в соответствии со сказанным выше от K_n зависит не только последний член уравнения, но и величины $\sigma_{iin}(\vec{r}_S)$ и $\nabla \mu_v^\sigma(\vec{r}_S)$, зависящие от K_n неявно из-за граничных условий (7.11).

Если внешние напряжения отсутствуют, то при удалении от поры напряжения (обусловленные лапласовским давлением) должны убывать. Используя разложение решений уравнений теории упругости по $P_n(\cos \theta)$, можно показать [65], что коэффициенты в разложении диагональной части тензора напряжений, удовлетворяющего граничным условиям (7.11), связаны с коэффициентами в разложении кривизны K_n соотношением

$$\begin{aligned} \sigma_{iin}(\vec{r}) = 6 \Gamma_n \gamma K_n \left(\frac{R}{r} \right)^{n+1}; \\ \Gamma_n = \frac{1}{3} \frac{n(2n-1)(1+\nu)}{n^2 + n + 1 - 2\nu - \nu}. \end{aligned} \quad (7.19)$$

Поскольку изменение химического потенциала $\delta \mu_v^\sigma$ подчиняется уравнению Лапласа и, следовательно, может быть представлено в виде

$$\delta\mu_v^\sigma = \sum_{n=0}^{\infty} \mu_{vn}^\sigma \frac{R^{n+1}}{r^{n+1}} P_n(\cos \theta), \quad (7.20)$$

нетрудно также связать коэффициенты $(\vec{n} \nabla \delta\mu_v^\sigma(\vec{r}_S))_n$ со значениями коэффициентов μ_{vn}^σ разложения $\delta\mu_v^\sigma$ на поверхности сферы. Последние же в соответствии с формулами (5.8) и (7.11) или (5.9) и (7.11) в свою очередь выражаются через K_n . Поэтому

$$(\vec{n} \nabla \mu_v^\sigma(\vec{r}_S))_n = -2\Gamma'_n (n+1) \frac{\omega\gamma}{R} K_n, \quad (7.21)$$

где коэффициент $\Gamma'_n = 1$ в случае совершенных кристаллов, в которых $l \gg R$ [μ_v определяется формулой (5.8)] и $\Gamma'_n = \Gamma_n$ в случае кристаллов с высокой плотностью источников и стоков вакансий, в которых $l \ll R$ [μ_v определяется формулой (5.9)].

Подставив формулы (7.19) и (7.21) в (7.18), найдем, что искривление в неоднородном электрическом поле и неоднородном поле градиента температуры равно

$$K_n = \frac{R}{2\omega\gamma} \frac{\frac{ezD}{f} (\vec{n} \vec{E}(\vec{r}_S))_n + \frac{n(n+1) eD_S a z_S}{f_S R^2} \varphi_{Sn}}{\frac{(n+1)D}{f} \Gamma'_n + n(n+1)(1+\Gamma_n) \frac{D_S a}{f_S R}} - \frac{\alpha D k (\vec{n} \nabla T(\vec{r}_S))_n + \frac{n(n+1) \alpha_S D_S a k}{R^2} T_{Sn}}{\frac{(n+1)D}{f} \Gamma'_n + n(n+1)(1+\Gamma_n) \frac{D_S a}{f_S R}}. \quad (7.22)$$

Пусть, например, вдали от поры электрическое поле линейно меняется с расстоянием и соответствует потенциалу

$$\varphi_\infty = -\vec{E}_0 \vec{r} - \frac{1}{2} A r^2 P_2(\cos \theta). \quad (7.23)$$

Вблизи поры решение уравнения Лапласа, удовлетворяющее граничным условиям (3.8) на поверхности поры и совпадающее с (7.23) вдали от нее, имеет вид:

$$\varphi(\vec{r}) = -\vec{E}_0 \vec{r} \left(1 + \kappa_e \frac{R^3}{r^3}\right) - \frac{1}{2} Ar^2 \left(1 + \kappa'_e \frac{R^5}{r^5}\right) P_2(\cos \theta) \times \\ \times (r > R); \quad (7.24)$$

$$\varphi(\vec{r}) = - (1 + \kappa_e) \vec{E}_0 \vec{r} - \frac{1}{2} (1 + \kappa'_e) Ar^2 P_2(\cos \theta) \quad (r < R); \\ \kappa'_e = \frac{2(\lambda_e - \lambda_{0e})}{3\lambda_e + 2\lambda_{0e}}.$$

Отсюда следует, что

$$\varphi_{S2} = -\frac{1}{2} (1 + \kappa'_e) AR^2; \\ (\vec{n} \vec{E}(\vec{r}_S))_2 = \frac{\lambda_{0e}}{\lambda_e} (1 + \kappa'_e) AR. \quad (7.25)$$

Коэффициенты при высших гармониках ($n > 2$) потенциала и нормальной составляющей поля в этом случае равны нулю.

Подставив формулу (7.25) в (7.22), найдем, что кривизна поры, находящейся в неоднородном электрическом поле с потенциалом (7.24), определяется формулой:

$$K = K_0 + \delta K(\theta); \quad \delta K(\theta) = K_2 P_2(\cos \theta); \\ K_2 = \frac{(1 + \kappa'_e) e}{6\omega\gamma\lambda_e} \frac{\lambda_{0e} z f_S DR - 3\lambda_e z_S f D_S a}{f_S \Gamma'_2 DR + 2(1 + \Gamma_2) f D_S a} AR^2. \quad (7.26)$$

В частности, в случае пор малого радиуса, когда основную роль играют поверхностные диффузионные потоки

$$K_2 = -\frac{(1 + \kappa'_e) e z_S}{4(1 + \Gamma_2) \omega\gamma} AR^2 \quad (D_S a \gg DR). \quad (7.27)$$

В этом случае относительное искривление поры по порядку величины равно

$$\frac{|\delta r_S|}{R} \sim \frac{|\delta K|}{K_0} \sim \frac{e z_S}{\omega\gamma} AR^3 \quad (7.28)$$

и пропорционально кубу ее радиуса (если A не зависит от R).

Согласно формуле (7.26), в случае проводящих (заполненных жидким металлом) пор большого радиуса

$$K_2 = \frac{1 + \kappa'_e}{6\Gamma'_2} \cdot \frac{\lambda_{0e}}{\lambda} \frac{e z}{\omega\gamma} AR^2 \left(\frac{\lambda_{0e}}{\lambda_e} DR \gg D_S a \right). \quad (7.29)$$

При этом относительное искривление также пропорционально R^3 и имеет тот же порядок величины, что дает формула (7.28).

Если же поры большого радиуса не проводят электрический ток и $\lambda_{0e}=0$ (газонаполненные поры), то

$$K_2 = -\frac{1+\kappa'_e}{2\Gamma'_2} \frac{f}{f_S} \frac{e z_S}{\omega \gamma} \frac{D_S a}{D} AR \left(DR \gg D_S a \gg \frac{\lambda_{0e}}{\lambda_e} DR \right). \quad (7.30)$$

В этом случае относительное искривление поры пропорционально R^2 и в $DR/D_S a$ раз меньше, чем по оценке (7.28).

Таким же образом, неоднородное поле градиента температуры, которое вдали от поры линейно меняется с расстоянием и соответствует распределению температуры

$$T_\infty(\vec{r}) = T_0 + \vec{r} \nabla T_0 - \frac{1}{2} Ar^2 P_2(\cos \theta), \quad (7.31)$$

приводит к искривлению поры $\delta K(\theta) = K_2 P_2(\cos \theta)$, где K_2 определяется выражением такого же типа, как формула (7.26):

$$K_2 = \frac{1+\kappa'}{6} \frac{k}{\omega \gamma \lambda} \frac{\lambda_0 \alpha DR - 3\lambda \alpha_S D_S a}{\Gamma'_2 DR f^{-1} + 2(1+\Gamma_2) D_S a f_S^{-1}} AR^2; \\ \kappa' = \frac{2(\lambda - \lambda_0)}{3\lambda + 2\lambda_0}. \quad (7.32)$$

Количественно искривление пор в неоднородных полях может быть значительным. Так, согласно (7.28) при $A \sim 10^2$ в/см², $R \sim 10^{-4}$ см, $z_S \sim 10$, $\omega \sim 10^{-23}$ см³, $\gamma \sim 1$ дж/м² (10^3 эрг/см²) относительное искривление в электрическом поле $|\delta K|/K_0 \sim 10^{-1}$. Такой же порядок имеет $|\delta K|/K_0$ в случае неоднородного поля градиента температуры при $\alpha \sim 1$, $\omega \sim 10^{-23}$ см³, $\gamma \sim 1$ дж/м² (10^3 эрг/см²), $A \sim 10^5$ °К/см², $R \sim 5 \cdot 10^{-4}$ см, $D_S a \gg DR$. В этом случае напряжения на поверхности поры согласно (7.19) ($\sigma_{из}(R) \sim \gamma |\delta K| \sim 10^5$ дж/м³ [10^6 эрг/см³]) имеют заметную величину.

Большие неоднородности полей значительно легче создаются не внешними источниками, а соседними включениями (или другими неоднородностями кристалла) вблизи рассматриваемой поры, находящейся в однородном внешнем поле. В соответствии с формулами (2.9) или

(3.9) соседнее включение приведет к созданию у поры градиента электрического поля

$$A \sim |\nabla E| \sim (R'/L)^3 |\vec{E}_\infty|/L,$$

где R' — радиус включения;

L — его расстояние до поры, или неоднородного поля градиента температуры с

$$A \sim (R'/L)^3 |\nabla T_\infty|/L.$$

Если L только в несколько раз больше, чем R' , то возникающие неоднородности поля могут быть достаточно большими.

Таким образом, близко расположенные поры при приложении внешних однородных полей, приводящих к диффузионному движению, должны искривляться в тем большей степени, чем меньше расстояние между ними. Это искривление пропорционально внешним полям и накладывается на искривление соседних пор, обусловленное их упруго-диффузионным взаимодействием (см. п. 9) и имеющее место даже в отсутствие внешних сил.

Для того чтобы произошло искривление поры, участки ее поверхности должны переместиться относительно центра тяжести за счет неоднородных диффузионных потоков на расстояние $|\delta r_S| \sim R |\delta K|/K_0$. Отношение скорости этого перемещения к скорости центра тяжести поры по порядку величины равно $\delta v'/v' \sim AR |\vec{E}_\infty|^{-1}$ или $\delta v'/v' \sim AR |\nabla T_\infty|^{-1}$ для движения в электрическом поле или в поле градиента температуры соответственно. Поэтому период релаксации для процесса искривления имеет порядок величины

$$\tau \sim \frac{|\delta r_S|}{|\delta v'|} \sim \frac{R}{v'} \frac{|\delta K|}{K_0} \frac{|\vec{E}_\infty|}{AR}$$

или

$$\tau \sim \frac{R}{v'} \frac{|\delta K|}{K_0} \frac{|\nabla T_\infty|}{AR}. \quad (7.33)$$

При $|\delta K|/K_0 \sim 1$ этот период обычно больше характерного времени $\sim R/v'$, за которое поступательно движущаяся пора проходит расстояние, равное ее радиусу.

Пора, движущаяся в неоднородном поле упругих напряжений, также должна испытывать искривление. Даже если осесимметричные напряжения в совершенном кри-

сталле (вдали от поры) линейно меняются с расстоянием, то их угловая зависимость определяется не только фактором $P_1(\cos \theta)$ (как в случае температурного поля и поля электрического потенциала), но и членом, пропорциональным $P_3(\cos \theta)$. В сферических координатах эти напряжения, как следует из теории упругости, имеют вид:

$$\begin{aligned}\sigma_{rr}^{\infty} &= \sigma_1 r P_1 + 6\sigma_3 r P_3; \\ \sigma_{r\theta}^{\infty} &= -\frac{1}{2} \sigma_1 r P_1' + 2\sigma_3 r P_3'; \\ \sigma_{\theta\theta}^{\infty} &= 2\sigma_1 r P_1 - 9\sigma_3 r P_3 - \sigma_3 r P_3' \operatorname{ctg} \theta; \quad \sigma_{r\varphi}^{\infty} = 0; \\ \sigma_{\varphi\varphi}^{\infty} &= 2\sigma_1 r P_1 + 3\sigma_3 r P_3 + \sigma_3 r P_3' \operatorname{ctg} \theta; \quad \sigma_{\theta\varphi}^{\infty} = 0; \\ P_n &= P_n(\cos \theta); \quad P_n' = \frac{dP_n(\cos \theta)}{d\theta},\end{aligned}\quad (7.34)$$

где σ_1 и σ_3 — некоторые константы.

Вблизи поры поля напряжений (7.34) (и поля, пропорциональные более высоким степеням r) искажаются и к ним добавляются напряжения σ' , быстро убывающие с расстоянием от поры. При низких температурах, когда диффузия вакансий невозможна, значения σ' должны быть подобраны так, чтобы на поверхности сферической поры удовлетворялись условия

$$\sigma_{rr} = -P_0; \quad \sigma_{r\theta} = 0; \quad \sigma_{r\varphi} = 0 \quad (r = R). \quad (7.34a)$$

Однако при высоких температурах происходит диффузионное искривление поры и сумма $\sigma' + \sigma^{\infty}$ должна удовлетворять измененным граничным условиям (7.11), учитывающим лапласовское давление, вследствие чего поле напряжений изменится.

В этом случае в уравнение (7.18) для определения кривизны входят напряжения σ^{∞} и σ' , а в граничные условия (7.11) для напряжений входит кривизна. Поэтому задачи определения напряжений и кривизны являются связанными и необходимо решать самосогласованную упруго-диффузионную задачу. Решение этой задачи может быть проведено таким же образом, как было сделано выше для неоднородного электрического поля или поля градиента температуры.

В частности, если на бесконечности поля напряжений определяются формулой (7.34) и основную роль играют диффузионные потоки на поверхности поры, а не в ее

объеме, то скорость поступательного движения поры определяется выражением (5.24), а ее искривление пропорционально третьей сферической гармонике и определяется формулой [63]:

$$K = K_0 + \delta K(\theta); \quad \delta K(\theta) = K_3 P_3(\cos \theta);$$

$$K_3 = \frac{35}{2} \frac{1 + \nu}{9 - \nu} \frac{\sigma_3 R}{\gamma}. \quad (7.35)$$

Относительное искривление в этом случае имеет порядок величины

$$\frac{|\delta r_s|}{R} = \frac{1}{5} \frac{|K_3|}{K_0} |P_3(\cos \theta)| \sim \frac{1}{\gamma} \sigma_3 R^2 \quad (7.36)$$

и пропорционально R^2 (если σ_3 не зависит от R). Например, для $\sigma_3 \sim \sigma_1/L_3 \sim \sigma'/L_3^2 \sim 10^{17} \text{ дж/м}^5 [10^{14} \text{ эрг/см}^5]$, $\gamma \sim 1 \text{ дж/м}^2 [10^3 \text{ эрг/см}^2]$ имеем $|\delta r|/R \sim 1$, при $R \sim 10^5 \text{ см}$, т. е. в случае относительно малого радиуса пор. Так же как в случае электрического поля и поля градиента температуры, значительное искривление пор должно быть связано с искажением поля внешних напряжений из-за наличия соседнего включения.

В случае кристаллических включений, внутри которых не протекает диффузия или пластическая деформация, значительные искривления оказываются невозможными. Это связано с тем, что смещение границы включения на величину δr приводит к его деформации $\delta r/R$ и к напряжениям $\sigma_{rr} \sim G' \delta r/R$, где G' модуль упругости включения. Эти напряжения сравнимы с максимальным лапласовским давлением $\sim \gamma/R$ (при $|\delta K| \sim K_0$) уже при смещениях $\delta r \sim a$ (поскольку $\gamma \sim aG$), поэтому искривление практически отсутствует. В то же время некоторое число атомов, диффундирующих в начальный период релаксации на поверхность включения и образующих избыточный слой (или слой отсутствующих атомов) с неоднородной толщиной $\sim a$, приводит к созданию неоднородного поля напряжений. Диффузионные потоки, связанные с этими внутренними напряжениями, обуславливают (вместе с потоками, вызванными внешними силами) равенство скоростей всех участков включения, которое в результате этого будет перемещаться как целое. Величины отдельных гармоник поля напряжений также будут определяться уравнениями (7.18), в которых те-

перь надо положить $K_n = 0$, а также граничными условиями на поверхности включения

$$\sigma_{rr}^+ = \sigma_{rr}^-; \quad \sigma_{r\theta}^+ = \sigma_{r\theta}^- = \sigma_{\theta\varphi}^+ = \sigma_{\theta\varphi}^- = 0 \quad (r = R) \quad (7.37)$$

(в случае легкого скольжения) и уравнениями теории упругости. Здесь σ^+ и σ^- относятся соответственно к матрице и к включению. В случае кристаллических включений напряжения имеют тот же порядок величины, что и в случае пор.

Движение и искривление поры в ферромагнетике или пьезоэлектрике

На атом ферромагнетика, находящийся в области вершины потенциального барьера, в неоднородном магнитном поле $\vec{H}(\vec{r})$ действует сила

$$\vec{f}_m = \nabla(\vec{\mu} \vec{H}), \quad (7.38)$$

где μ имеет порядок величины среднего атомного магнитного момента. Под действием силы \vec{f}_m в объеме и на поверхности поры возникают направленные диффузионные потоки и в неоднородном внешнем поле она будет перемещаться. Нормальная составляющая этих потоков не пропорциональна $\cos \theta$, и потому пора одновременно должна искривляться.

Наиболее резко эти эффекты будут проявляться в ферромагнетиках, где магнитные моменты $\vec{\mu}$ ориентированы под влиянием обменных сил вдоль некоторой оси z и величина среднего магнитного момента μ имеет тот же порядок, что и величина атомного момента μ_0 (в парамагнетике $\mu \sim \frac{\mu_0 H}{kT}$ $\mu_0 \ll \mu_0$). Даже в отсутствие внешнего поля вблизи дефектов, например пор, в ферромагнетике возникают неоднородные магнитные поля. Хотя эти поля не приводят к поступательному движению поры, они вызывают ее искривление, которое может быть достаточно большим.

Распределение постоянного магнитного поля можно характеризовать магнитостатическим потенциалом $\varphi_m(\vec{r})$ ($\vec{H} = -\nabla \varphi_m$). Пусть вдали от сферической поры магнитное поле линейно меняется с расстоянием и соответствует потенциалу

$$\varphi_m^\infty(\vec{r}) = -\vec{H}_0 \vec{r} - \frac{1}{2} Ar^2 P_2(\cos \theta) (\vec{H}_0 \parallel z). \quad (7.39)$$

На поверхности поры потенциал $\varphi_m(\vec{r})$ непрерывен, а его нормальная составляющая подчиняется условию

$$B_n^+ = B_n^- \text{ или } \chi \frac{\partial \varphi^+}{\partial r} - 4\pi M \cos \theta = \frac{\partial \varphi^-}{\partial r}, \quad (7.40)$$

где $\vec{B} = \chi \vec{H} + 4\pi \vec{M}$,

\vec{M} — спонтанный магнитный момент единицы объема матрицы ($\vec{M} \parallel z$);

$\chi \approx 1$ — ее магнитная восприимчивость;

φ^+ и φ^- — потенциалы в матрице и в поре.

Потенциал $\varphi_m(\vec{r})$, удовлетворяющий граничным условиям (7.39), (7.40), имеет вид:

$$\begin{aligned} \varphi_m(\vec{r}) = & - \left(1 + \frac{\chi-1}{2\chi+1} \frac{R^3}{r^3} \right) \vec{H}_0 \vec{r} - \frac{4\pi}{2\chi+1} \frac{R^3}{r^3} \vec{M} \vec{r} - \\ & - \frac{1}{2} Ar^2 \left(1 + 2 \frac{\chi-1}{3\chi+2} \frac{R^5}{r^5} \right) P_2(\cos \theta) \quad (r > R). \end{aligned} \quad (7.41)$$

Компонента магнитного поля H_z на поверхности поры, соответствующая этому потенциалу, равна

$$\begin{aligned} H_z(\vec{r}_s) = & H_{0z} + ARP_1(\cos \theta) - \frac{2}{1+2\chi} \times \\ & \times [4\pi M + (\chi-1) H_{0z}] P_2(\cos \theta) - \\ & - 3 \frac{\chi-1}{3\chi+2} ARP_3(\cos \theta) \quad (r = R + 0). \end{aligned} \quad (7.42)$$

Из формулы (7.42) видно, что потенциал, соответствующий силе (7.38), содержит первую, вторую и третью сферические гармоники ($\vec{\mu} \parallel z$). Первая гармоника в соответствии с приведенными выше результатами определяет скорость поступательного движения поры \vec{v} . Если основную роль играют поверхностные диффузионные потоки, то

$$\vec{v} = - \frac{2D_S a \vec{\mu}}{R f_S kT} A. \quad (7.43)$$

Эта скорость пропорциональна величине A , определяющей градиент внешнего поля.

Формула (7.43) определяет такую же по порядку величины скорость, как и формула (6.14) для диффузионного движения ферромагнитных частиц (это справедливо и в случае, когда основную роль играют объемные потоки атомов). Величина градиента A , как и в рассмотренных выше случаях, может стать весьма большой, если вблизи поры имеется другое включение.

Вторая и третья гармоники потенциала, соответствующего силе (7.38), как было отмечено выше, определяют искривление поры. Если основную роль играет поверхностная диффузия, то искривление равно:

$$K(\theta) = K_0 + \delta K(\theta); \quad \delta K(\theta) = \frac{4\pi M^2 + (\chi - 1)H_{0z} M}{(1 + \Gamma_2)(1 + 2\chi)\gamma} P_2(\cos \theta) + \frac{3(\chi - 1)}{2(1 + \Gamma_2)(3\chi + 2)\gamma} M A R P_3(\cos \theta). \quad (7.44)$$

Здесь приближенно принято, что $\mu = \omega M$. Поскольку $\chi \approx 1$, в этой формуле можно пренебречь членами, зависящими от внешнего поля, тогда

$$\delta K(\theta) = \frac{4\pi M^2}{3(1 + \Gamma_2)\gamma} P_2(\cos \theta). \quad (7.45)$$

Таким образом, искривление поры определяется намагниченностью ферромагнетика и должно иметь место даже в отсутствие внешнего поля (тогда центр тяжести поры неподвижен).

Если $M \sim 0,1 \text{ тл}$ [10^3 гс], $\gamma \sim 1 \text{ дж/м}^2$ [10^3 эрг/см^2], то относительное искривление поры согласно (7.45) имеет порядок $|\delta K|/K_0 \sim 3 \cdot 10^3 R$, т. е. при $R \sim 10^{-5} - 10^{-4} \text{ см}$ будет значительным.

Это искривление вызвано тем, что в ферромагнетике вокруг поры возникают обусловленные спонтанной намагниченностью неоднородные магнитные поля, которые вызывают диффузионные потоки атомов. В стационарном состоянии они должны компенсироваться потоками, связанными с неоднородным искривлением и с возникающими лапласовскими напряжениями.

Формула (7.45) для искривления поры в отсутствие внешнего поля может быть применена также к порам в пьезоэлектрических кристаллах (например, в сегнетоэлектриках ниже точки фазового перехода). В этом случае надо лишь заменить намагниченность \vec{M} спонтанной поляризацией \vec{P} .

Искривление поры с анизотропными свойствами в однородном поле

Если учесть анизотропию свойств поверхности кристалла или его объема, то искривление формы поверхности поры должно иметь место даже в однородном поле внешних сил. Для того чтобы исследовать этот эффект [65], рассмотрим простейший случай, когда поверхностная энергия изотропна и в отсутствие внешних сил пора в кубическом кристалле имеет сферическую форму. Будем также считать, что движение поры в поле внешних сил, например в поле градиента температуры, обусловлено исключительно поверхностными диффузионными потоками.

В этом случае необходимо учитывать только анизотропию кинетического коэффициента $\alpha_s D_s$ в формуле (2.2) для поверхностного термодиффузионного потока. Такая анизотропия всегда имеет место в реальных кристаллах, даже если они обладают кубической симметрией. При этом для упрощения и уменьшения числа параметров теории не будем принимать во внимание тензорный характер величины $\alpha_s D_s$, т. е. будем считать, что и в анизотропном случае термодиффузионный поток в данной точке параллелен градиенту температуры $\nabla_s T$; однако учтем, что коэффициент пропорциональности в разных точках поверхности различен. Анизотропия коэффициента диффузии на поверхности поры при этом обусловлена его зависимостью от ориентации рассматриваемого участка поверхности относительно кристаллографических осей. Рассмотрим случай, когда зависящее от углов отклонение $\alpha'_s D'_s$ от постоянного значения $\alpha_s^0 D_s^0$ невелико и в кубических кристаллах описывается формулой

$$\alpha'_s D'_s = \alpha_s^0 D_s^0 \epsilon \left(n_x^4 + n_y^4 + n_z^4 - \frac{3}{5} \right). \quad (7.46)$$

Здесь оси координат выбраны вдоль осей кубической симметрии и ϵ — малый параметр.

Учитывая зависимость $\alpha_s D_s$ от координат в формуле (2.2) и принимая во внимание диффузионные потоки (7.7) и (5.13) на искривленной поверхности, запишем формулу (1.9) для скоростей участков поры (в стационарном состоянии $v(\vec{r}_s) = \vec{v}$) в виде:

$$\begin{aligned} \vec{v} \vec{n} + \frac{\alpha_S^0}{T} D_S^0 a \Delta_S T - \frac{2\omega \gamma D_S^0 a}{f_S k T} \Delta_S K - \frac{a \omega D_S^0}{3f_S k T} \Delta_S \sigma_{ee} = \\ = - \frac{\alpha_S'}{T} D_S' a \Delta_S T - \frac{a}{T} \nabla_S (\alpha_S' D_S') \nabla_S T. \end{aligned} \quad (7.47)$$

Здесь учтено, что изменение кривизны δK пропорционально малому параметру анизотропии ε (см. ниже) и отброшены малые члены высшего порядка, пропорциональные произведению $\varepsilon \delta K$. С этой же точностью операторы Δ_S и ∇_S можно брать на поверхности сферы и считать, что \vec{n} — нормаль к поверхности сферы.

Подставляя в правую часть формулы (7.47) выражение (7.46) для $\alpha_S' D_S'$ и рассматривая отдельные члены разложения по сферическим гармоникам $Y_n^m(\theta, \varphi)$, можно получить выражение для кривизны поры. Эта кривизна $K(\vec{n})$ оказывается зависящей как от ориентации единичного вектора \vec{n} , нормального к поверхности рассматриваемого участка поры, относительно кубических осей, так и от ориентации относительно этих осей единичного вектора \vec{e} , направленного вдоль градиента температуры (а не только от угла θ между \vec{n} и \vec{e} , как было раньше). Явное выражение для кривизны можно представить в виде [65]:

$$\begin{aligned} K(\vec{n}) = K_0 + \frac{(1 + \kappa) \varepsilon f_S k \alpha_S^0}{4\omega \gamma} R \left[\frac{31 - 11\nu}{5(23 + 3\nu)} Q_5 - \right. \\ \left. - \frac{13 - 7\nu}{9(9 - \nu)} Q_3 \right] (\vec{e} \nabla T_{\infty}), \end{aligned} \quad (7.48)$$

где

$$\begin{aligned} Q_3 = \sum_{i=1}^3 e_i n_i^3 - \frac{3}{5} \vec{e} \vec{n}; \quad Q_5 = \vec{e} \vec{n} \sum_{i=1}^3 n_i^4 - \\ - \frac{4}{9} \sum_{i=1}^3 e_i n_i^3 - \frac{1}{3} \vec{e} \vec{n}. \end{aligned} \quad (7.49)$$

Относительное искривление поры, связанное с анизотропией, согласно (7.48) имеет порядок величины

$$\frac{|\delta K|}{K_0} \sim \frac{\alpha_S^0 K}{10\omega\gamma} |\nabla T_\infty| R^2 |\varepsilon| \sim \frac{1}{10} \frac{vR^2}{aD^2} \frac{Rk}{\gamma\omega} |\varepsilon|. \quad (7.50)$$

Величина искривления пропорциональна внешней силе — градиенту температуры (или скорости поры). В отличие от искривления δK в неоднородном поле внешних сил [см. формулу (7.27)], оно пропорционально не кубу, а квадрату радиуса поры и имеет более сложную ориентационную зависимость от направления вектора \vec{n} , а также от направления движения поры. Если, например, $\varepsilon \sim 1$, $\alpha_S^0 \sim 1$, $\omega \sim 10^{-23} \text{ см}^3$, $\gamma \sim 1 \text{ Дж/м}^2 [10^3 \text{ эрг/см}^2]$, $|\nabla T_\infty| \sim 10^3 \text{ }^\circ\text{К/см}$, то по порядку величины $|\delta K|/K_0 \sim 10^6 R^2$ и при $R \sim 3 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ искривление может быть значительным.

Заметим, что анизотропия поверхностной диффузии должна привести при учете высших членов относительно ε (членов $\sim \varepsilon^3$) к зависимости скорости поры в кубическом кристалле от ее направления относительно кристаллографических осей.

Аналогичные выражения получаются для кривизны поры, движущейся во внешнем электрическом поле если $z'_S D'_S = z_S^0 D_S^0 \varepsilon (n_x^4 + n_y^4 + n_z^4 - 3/5)$. Необходимо лишь заменить в формуле (7.48) множитель $(1+\kappa)f_S k a_S^0 \vec{e} \nabla T_\infty$ на $(1+\kappa_e) \vec{e} z_S^0 \vec{e} \vec{E}_\infty$ [или в (7.50) заменить $k \alpha_S^0 |\nabla T_\infty|$ на $\varepsilon z_S^0 |\vec{E}_\infty|$].

В реальных кристаллах вследствие анизотропии поверхностного натяжения $\gamma = \gamma(\vec{n})$ пора имеет несферическую форму даже в отсутствие внешних сил. Внешние силы приводят к дополнительному искажению формы поры. При этом величина искривления определяется не только параметром ε , характеризующим анизотропию кинетических коэффициентов, но и параметром, характеризующим отклонение первоначальной формы поры в отсутствие внешних сил от сферической.

Отметим, наконец, еще один механизм искривления движущихся пор, возможный в линейной теории. Он проявляется, если пора соприкасается с каким-либо дефектом, например с дислокационной линией или границей зерна, который может интенсивно поставлять вакансии к поре. В этом случае диффузионные потоки на поверх-

ности поры будут существенно неоднородными и для выравнивания скоростей различных участков поверхности она должна будет сильно искривляться.

Другого типа механизмы искривления поры возникают при больших скоростях движения, когда нарушается условие (2.13) и проявляются нелинейные (по скорости) эффекты. В однокомпонентных кристаллах при реальных значениях внешних движущих сил указанное условие практически всегда выполняется и эта причина искривления несущественна. Однако она может проявляться в твердых растворах, где критерий применимости линейной теории значительно более жесткий (см. п. 14).

В предыдущем обсуждении искривления пор в поле внешних сил в основном рассматривались поры, форма которых первоначально близка к сферической. Если же пора или другое включение в кубическом кристалле имеет сначала неравновесную сильно вытянутую форму, то возникающие в отсутствие внешних сил диффузионные потоки приводят к изменению формы, приближая ее к равновесной. Это было проиллюстрировано на примере преобразования формы цилиндрического включения [68], причем было показано, что процесс должен происходить различным образом в зависимости от соотношения между длиной L_{\parallel} и диаметром L_{\perp} цилиндрического включения. При $L_{\parallel}/L_{\perp} < \Lambda^*$ (Λ^* — некоторое характерное граничное значение отношения L_{\parallel}/L_{\perp}) цилиндрическое включение будет сфероидизироваться за счет диффузионных потоков от торцов к боковой поверхности цилиндра. При $L_{\parallel}/L_{\perp} > \Lambda^*$ включение будет разрываться на две или на несколько мелких частей, каждая из которых со временем приобретет сферическую форму. Эти особенности самопроизвольного преобразования неравновесной формы включений иллюстрируются последовательностью фотографий, изображенных на рис. 23, где видны сфероидизирующиеся и распадающиеся включения лития в многокристаллах LiF. Из таких опытов следует, что $\Lambda^* \sim 3$.

Постепенное изменение первоначальной неравновесной формы включений должно наблюдаться и при их движении в поле внешних сил. В этом случае процесс приближения к стационарной кинетической форме поры будет происходить более сложным образом, поскольку диффузионные потоки, обусловленные искривлением поры, наложатся на потоки в поле внешних сил.

Сфероидизация движущихся включений лития в монокристаллах LiF, вытянутых в направлении [100], наблюдалась в опытах одного из авторов. На рис. 23 изображена последовательность контуров движущихся включений. Как видно из рисунка, различные участки поверхности включений перемещались с разными скоростями. Иногда передний участок поверхности двигался в сторону, противоположную движению центра тяжести включения. Этот эффект является следствием упомянутого наложения двух типов диффузионных потоков в поле градиента температуры — потока от переднего участка к заднему, определяющего движение центра тяжести, и потока атомов от переднего и заднего торцовых участков к боковой поверхности, определяющего процесс сфероидизации.

Анизотропия поверхностного натяжения должна приводить к тому, что в равновесии сфероподобные поры в кубических кристаллах приобретают форму многогранника. При движении пор в поле внешних сил характер огранки пор может существенно измениться, так что кинетическая форма поры может резко отличаться от равновесной. Такое резкое изменение огранки может быть связано, например, с сильной ориентационной зависимостью коэффициента испарения χ [5]. При достаточно быстром движении пор будут «выживать» только грани с относительно малыми значениями χ и пора будет приобретать специфическую огранку, зависящую от ориентации внешних сил относительно кристаллографических осей. Экспериментально этот эффект наблюдали при движении пор в NH_4Cl [5]. С этой точки зрения естественно объясняется также образование линзоподобных пор в UO_2 , ориентированных вдоль плоскостей [111]; эти поры приводят к образованию особой столбчатой структуры зерен в материалах реакторов. (Возможная роль нелинейных эффектов, связанных с температурной зависимостью испарения, в образовании таких пор обсуждалась в работе [69].)

Вблизи двугранных углов равновесного или кинетического многогранника поле градиента температуры должно искажаться. Вследствие этого диффузионные потоки (пропорциональные ∇T) могут стать существенно неоднородными, что приведет к дальнейшему искривлению поры, а следовательно, к еще большему искажению по-

ля градиента температуры и диффузионных потоков. В результате должны возникать некоторые новые эффекты, в частности кинетический разрыв вытянутой поры, находящейся во внешнем поле [5], механизм которого отличается от рассмотренного выше механизма разрыва такой поры в отсутствие внешних сил.

Этот эффект иллюстрируется приведенной на рис. 26 схемой последовательности изотерм вблизи движущейся и деформирующейся поры [5]. Как видно из рисунка, перемещение плоскости A , связанное с наличием нормальной составляющей потока \vec{I}' вблизи этой плоскости, приводит к возникновению грани B . Конденсация атомов на этой грани приводит затем к появлению грани C . Образующаяся перемычка растет до тех пор, пока пора не разделяется на две части. Таким образом могут быть объяснены кинетические формы включений, изображенные на рис. 24 и 25.

8. Упруго-диффузионное взаимодействие поры с границей

Рассмотренный в п. 5 механизм диффузионного движения включений в неоднородном поле напряжений должен проявляться не только в случае внешних, но и в случае внутренних напряжений, которые возникают вблизи дефектов или любых нарушений идеальности кристаллов. В частности, нарушением идеальной периодичности кристалла является его граница. Важным частным случаем движения включений в поле внутренних напряжений является направленное диффузионное перемещение поры, находящейся вблизи границы кристалла [63]. Такое перемещение поры может быть обусловлено двумя причинами.

Первая из них связана с упругими напряжениями, которые создаются вокруг поры вследствие лапласовского давления (или давления газа в поре) на ее поверхности. Если пора находится вблизи поверхности кристалла (или вблизи границы зерна упруго анизотропного кристалла), то поле напряжений около поры искажается и даже в упруго изотропном теле перестает быть сферически симметричным; возникающие на границе кристалла

силы зеркального изображения приводят к появлению градиента напряжений на поверхности поры. В таком неоднородном поле напряжений создаются поверхностные диффузионные потоки, приводящие к направленному перемещению поры как целого.

Вторая причина диффузионного движения поры связана с различием химических потенциалов вакансий, а следовательно, и их концентраций, на почти плоской границе кристалла и на поверхности поры. Различие граничных значений химических потенциалов приводит к появлению диффузионных потоков вакансий в объеме кристалла, направленных от поры к границе или (в зависимости от давления газа) от границы к поре. Уход вакансий от ближайшей к границе половины поры и от более удаленной половины, очевидно, идет с разной скоростью, вследствие чего не только изменяется объем поры, но и изменяется положение ее центра тяжести, т. е. пора перемещается как целое. В зависимости от расстояния поры до границы и соотношения между коэффициентами диффузии D_s и D будет преобладать один из упомянутых механизмов перемещения поры.

Для каждого из механизмов диффузионного движения поры числа атомов, попадающих на различные элементы поверхности, в начальный момент времени сложным образом зависят от угловых координат точки поверхности (и не пропорциональны $\cos \theta$). Поэтому при исследовании движения поры вблизи границы необходимо одновременно учитывать также обсуждавшиеся в п. 7 эффекты изменения формы поры и подстройки поля напряжений после установления квазистационарного состояния движения. Удобно рассмотреть два упомянутые механизма движения поры отдельно.

*Упруго-диффузионное движение поры
вблизи границы кристалла,
обусловленное поверхностной диффузией*

Рассмотрим поры в упруго изотропном кристалле с изотропными свойствами поверхности (эффекты, связанные с упругой анизотропией будут обсуждены лишь качественно). В этом случае в бесконечном кристалле пора имеет сферическую форму, а напряжения на расстоянии r от центра поры определяются выражением

$$\sigma_{ij}^0 = \frac{1}{2} P \frac{R^3}{r^3} \frac{r^2 \delta_{ij} - 3r_i r_j}{r^2}, \quad (8.1)$$

где суммарное давление на поверхность кристалла

$$P = P_0 - \frac{2\gamma}{R} \quad (8.2)$$

слагается из давления газа в поре P_0 и лапласовского давления $P_L' = -2\gamma/R$. Если кристалл подвергнут внешнему давлению, то под P_0 следует понимать разность давления газа внутри поры и внешнего давления.

В ограниченном кристалле поле напряжений уже не может определяться формулой (8.1), поскольку из нее вытекает существование поверхностной плотности сил

$$f_i' = -\sigma_{ij}^0 n_j'. \quad (8.3)$$

(\vec{n}' — единичный вектор внешней нормали к поверхности), возникающих на границе кристалла под действием внутренних напряжений. Вместе с тем в отсутствие внешнего давления силы, действующие на границу, должны быть равны нулю. Это означает, что граница должна вызывать существенное искажение поля напряжений, в частности, возникновение неоднородных, сферически несимметричных напряжений в окрестности поры.

Поля напряжений вокруг поры вблизи плоской границы можно выразить в простой аналитической форме, если расстояние L от центра поры до границы велико по сравнению с радиусом поры R (см. рис. 30). В этом случае поля напряжений σ_{ij}^∞ в области поры, но вдали от ее центра при $R \ll r \ll L$ могут быть определены при помощи метода последовательных приближений. Для этого следует компенсировать силы f_i' , определяемые формулой (8.3), противоположными по знаку силами $-f_i'$, приложенными к границе кристалла, в результате чего в первом приближении граничные условия на поверхности кристалла будут выполнены. Определяя затем напряжения σ_{ij}^∞ , создаваемые этими фиктивными силами $-f_i'$

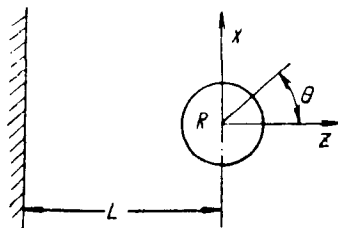


рис. 30. Пора вблизи границы кристалла

вдали от центра поры в области $R \ll r \ll L$, можно найти в первом приближении изменение напряжений, обусловленное границей и добавляющееся к σ_{ij}^0 . Вблизи поры, т. е. при $r \sim R$, наличие почти сферической свободной границы приведет к существенному искажению поля $\sigma_{ij}^0 + \sigma_{ij}^\infty$ (которое не удовлетворяло бы условиям на внутренней границе). Вследствие этого несколько изменится выражение (8.3) для плотности сил на плоской границе. Эти поправки, однако, имеют высший порядок малости относительно R/L и определяют высшие приближения метода последовательных приближений, не существенные в асимптотическом случае

$$2L \gg R. \quad (8.4)$$

При определении поля вблизи поры в области $r \sim R$, исходя из асимптотического значения σ_{ij}^∞ , результаты будут существенно зависеть от выбора граничных условий (7.34а) или (7.11), которые соответствуют чисто сферической форме поры или поверхности, искривленной из-за необходимости согласования диффузионных потоков. Рассматривая квазистационарное состояние диффузионно движущейся поры [после времени релаксации, определяемого формулой (7.33)], необходимо использовать граничные условия (7.11). При этом поля напряжений в области $r \sim R$ и кривизна поры оказываются связанными и, как уже отмечалось в п. 7, для их определения необходимо решать самосогласованную упруго-диффузионную задачу.

Как показывает такой расчет (подробнее см. [63]), поле напряжений σ_{ij}^∞ , создаваемое границей (силами зеркального изображения) в области $R \ll r \ll L$ с точностью до постоянных слагаемых, не существенных в рассматриваемой задаче, определяется формулой (7.34). Константы σ_1 и σ_3 в этой формуле определяются общим давлением P на поверхности поры в бесконечном кристалле, ее радиусом R и расстоянием L до границы:

$$\sigma_1 = \frac{12}{5} (1 + \nu) P \frac{R^3}{(2L)^4}; \quad \sigma_3 = \frac{1}{10} (11 - 4\nu) P \frac{R^3}{(2L)^4}. \quad (8.5)$$

Неоднородные напряжения (7.34) линейно зависят от r и содержат первую и третью гармоники $P_1(\cos \theta)$ и $P_3(\cos \theta)$. Под действием таких напряжений пора будет двигаться перпендикулярно границе, а ее форма будет

искажаться. При этом, если основную роль играют поверхностные диффузионные потоки, то, как было отмечено ранее (см. стр. 116), скорость поры определяется формулой (5.24), а ее кривизна — формулой (7.35). Подставляя в эти формулы вместо σ_1 и σ_3 их значения, определяемые выражением (8.5), получим:

$$\vec{v} = -\frac{1}{2} (1 + \nu) \frac{D_S a \omega}{f_S kT} P \frac{R^2}{L^4} \vec{e}_\perp; \quad (8.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta r_S}{R} &= \frac{1}{5} \frac{\delta K(\theta)}{K_0} = \frac{1}{5} \frac{K_3}{K_0} P_3(\cos \theta) = \\ &= \frac{7}{320} \frac{(1 + \nu)(11 - 4\nu)}{9 - \nu} \frac{P}{\gamma} \frac{R^5}{L^4} P_3(\cos \theta). \end{aligned} \quad (8.7)$$

Здесь \vec{e}_\perp — единичный вектор внутренней нормали к границе кристалла.

В случае пустых пор, когда $P = -2\gamma/R$, искривление поры (8.7) при $L \gg R$ имеет порядок $\frac{1}{10} (R/L)^4$ и невелико (искривление будет значительно превышать эту асимптотическую оценку при $R \sim L$). Если же поры заполнены газом под высоким давлением и $P \approx P_0 \gg 2\gamma/R$, то искривление поры вблизи границы может быть значительно большим. Согласно формуле (8.7) искривление соответствует такому изменению формы поры, при которой она оказывается приплюснутой, причем тупой конец направлен в сторону ее движения.

Для того чтобы использованные при выводе формул (8.6) и (8.7) результаты п. 7 были справедливы, относительное искривление поры должно быть невелико. Согласно (8.7) для этого должно выполняться условие

$$\frac{|P|R}{\gamma} \left(\frac{R}{2L} \right)^4 \ll 1. \quad (8.8)$$

Для пустых пор оно сводится к принятому выше условию (8.4); если же поры заполнены газом, то оно является более жестким.

Из формулы (8.6) видно, что в асимптотическом случае при $R \ll 2L$ пустые поры ($P = -2\gamma/R$) должны двигаться от границы кристалла, а поры, заполненные газом, давление которого по величине превышает лапласовское давление ($P > 0$), — к границе. Скорость пропорциональна коэффициенту граничной диффузии и резко

зависит от расстояния до границы L , изменяясь обратно пропорционально L^4 . Быстрее будут двигаться поры большого радиуса, причем в случае пустых пор $v \sim R$, а в случае пор, заполненных газом под высоким давлением ($P \gg 2\gamma/R$), $v \sim R^2$.

Если, например, $D_S \sim 10^{-6}$ см²/сек, $T \sim 10^3$ °К, $\omega \sim 10^{-23}$ см³, $P \sim 0,1$ Гн/м² ($\sim 10^9$ дин/см²), $R \sim 10^{-5}$ см, $L \sim 10^{-4}$ см, то $v \sim 10^{-9}$ см/сек и пора перемещается на расстояние порядка L за время $\sim 10^5$ сек. При относительно низких температурах процессы коалесценции пор и их движения за счет объемных потоков вакансий в кристалле (см. стр. 133) подавлены (их скорость пропорциональна коэффициенту самодиффузии $D \ll D_S$) и рассмотренный механизм перемещения пор к границе или от границы может играть существенную роль.

При приближении поры к границе на расстояние $L \sim R$ асимптотические формулы (8.6), (8.7) перестают быть применимыми. Однако в случае пор, не очень близко подошедших к границе и не успевших сильно изменить свою сферическую форму, формула (8.6) по-прежнему правильно определяет направление и порядок величины скорости. Действительно, если толщина перемычки, отделяющей пору от границы кристалла, велика по сравнению с упругими смещениями (создаваемыми давлением P), то напряжения в этой перемычке на поверхности пустой поры при $P < 0$ соответствуют деформации растяжения ($\sigma_{ii} > 0$), а на поверхности заполненной газом поры при $P > 0$ они соответствуют деформации сжатия ($\sigma_{ii} < 0$). В то же время по величине напряжения в перемычке должны быть больше, чем в области поры, удаленной от границы кристалла. Поэтому поверхностные диффузионные потоки в соответствии с формулой (5.13), как и в асимптотическом случае больших L , должны приводить к движению пустых пор от границы кристалла, а пор, заполненных газом под высоким давлением, — к границе.

Эта картина существенно усложняется, если перемычка между порой и границей становится настолько тонкой, что ее толщина сравнима с упругими смещениями, создаваемыми давлением P . При очень малых толщинах перемычки она будет растянута независимо от знака P . Исследуя движение поры в этом случае, необходимо учитывать, что существенную роль могут играть диффузион-

ные потоки не только на поверхности поры, но и на внешней границе кристалла и что форма искривленной поры может сильно отличаться от сферической.

Характер поведения поры у самой границы кристалла до сих пор не был исследован и не вполне ясен. В частности, не исключено, что движение поры у границы сильно замедлится и пора почти полностью остановится, прежде чем при приближении заполненной газом поры к границе деформации сжатия на участке поверхности поры вблизи границы сменятся деформациями растяжения. Тогда напряжения на этом участке станут близкими напряжениям в области поверхности поры, удаленной от границы, и поверхностные диффузионные потоки в поре почти прекратятся. При этом диффузионные потоки на границе кристалла вблизи поры могут приводить к выдавливанию поры с окружающей ее оболочкой из кристалла. С течением времени такие поры будут исчезать, выходя на границу кристалла (в частности, в результате рассмотренного в п. 6 броуновского движения), или захлопываясь либо вследствие пластической деформации тонкой оболочки, разделяющей пору и границу, либо в результате обычной коалесценции, связанной с объемной диффузией вакансий от поры к границе.

Вследствие рассматриваемого механизма диффузионного движения заполненные газом поры ($P > 0$), притягиваясь к границе, будут попадать в приграничную область толщиной $L \sim R$, а затем выходить из кристалла или скапливаться в тонком слое ($L \sim R$) у его границы. В то же время пустые поры ($P < 0$), отталкиваясь от границы, будут уходить в глубь кристалла. В обоих случаях в некоторой области вблизи границы концентрация пор через некоторое время окажется сильно уменьшенной.

Поскольку $\vec{v} = \frac{dL}{dt} \vec{e}_\perp$, расстояние поры от границы $L(t)$ согласно (8.6) при $L \gg R$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{dL}{dt} = -\frac{1}{2} (1 + \nu) \frac{D_S a \omega}{f_S k T} P \frac{R^2}{L^4}. \quad (8.9)$$

Отсюда следует, что при $P > 0$ время τ_L перемещения к границе для поры, первоначально находившейся на расстоянии L_0 от нее, равно

$$\tau_L = \frac{2}{5} \frac{f_S kT}{(1 + \nu) D_S a \omega P R^2} L_0^5. \quad (8.10)$$

Здесь нарушение уравнения (8.9) в области $L \sim R$ не существенно, если $L_0 \gg R$. Таким образом, время $\tau_L \sim L_0^5$. Аналогично время τ'_L перемещения пустой поры в глубь кристалла на расстояние $L_1 - L_0$ от точки L_0 до точки L_1 равно

$$\tau_L = \frac{2}{5} \frac{f_S kT}{(1 + \nu) D_S a \omega P R^2} (L_1^5 - L_0^5) \quad (8.11)$$

и является величиной того же порядка, что и время τ_L , определяемое формулой (8.10), если $L_1 - L_0 \sim \frac{1}{2} L_0$.

Уход пор к границе или от границы кристалла должен приводить к образованию зоны, в которой плотность пор резко понижена. Толщина этой зоны Λ согласно (8.9) — (8.11) имеет порядок величины

$$\Lambda \sim \left(\frac{D_S a \omega P R^2}{kT} \right)^{1/5} t^{1/5}. \quad (8.12)$$

и растет со временем по закону $\Lambda \sim t^{1/5}$. Если поры уходят в глубь кристалла, то в области, находящейся на расстоянии $L \sim \Lambda$ от границы, будет происходить скопление пор и их концентрация окажется повышенной.

Учет упругой анизотропии, очевидно, не изменит порядка величины неоднородных напряжений, действующих на пору вблизи границы, а следовательно, и порядка величины скорости поры (хотя может существенно изменить ее значение). Однако упругая анизотропия может влиять на направление движения поры. Если граница анизотропного кристалла не совпадает с плоскостью высокой симметрии, то пора будет двигаться не перпендикулярно границе, а под некоторым углом к ней.

Кроме того, упругая анизотропия приводит к важному эффекту притяжения (или отталкивания) пор не только к границе кристалл — вакуум, но и к границе между двумя зернами в поликристалле. В то время как в случае упруго изотропных кристаллов в отсутствии легкого скольжения по границе поля напряжений вокруг поры не искажаются границей и при $L > R$ взаимодействие между ними не происходит, в случае сильно анизо-

тропных кристаллов и больших углов разориентировки такое взаимодействие возникает и его энергия имеет такой же порядок величины, как у границы кристалл — вакуум. Поэтому величина скорости движения поры у межзеренной границы в этом случае имеет такой же порядок, как и в формуле (8.6). В слабо анизотропных кристаллах в выражении для v появится дополнительный фактор ζ — параметр упругой анизотропии; при малом угле разориентировки v будет пропорциональна этому углу, если граница одного из зерен не совпадает с плоскостью высокой симметрии, или квадрату угла, если граница совпадает с такой плоскостью для обоих зерен.

При изотропном коэффициенте поверхностного натяжения γ рассматриваемый эффект упруго-диффузионного взаимодействия поры с границей исчезает, если давление газа в поре P_0 компенсируется лапласовским давлением $2\gamma/R$ и $P=0$. Если, однако, учесть ориентационную зависимость γ (приводящую к несферической форме поры вдали от границы), то компенсация давления может происходить лишь в среднем (при $P_0=2\bar{\gamma}/R$). Даже при такой средней компенсации упруго-диффузионное взаимодействие пор с границей должно иметь место. Оно будет тем большим, чем сильнее ориентационная зависимость γ , и приводит к более резкому убыванию скорости с расстоянием L , чем убывание, пропорциональное L^{-4} .

*Изменение объема и формы поры
и движение ее центра тяжести вблизи границы,
обусловленные объемной диффузией*

Объемные потоки вакансий, направленные от поры или к поре, в бесконечном кристалле приводят к ее симметричному заплыванию или же к росту. Если пора находится вблизи границы, то нарушение сферической симметрии задачи приводит к некоторым особенностям процесса заплывания или роста поры — к изменению ее формы и движению ее центра тяжести.

Для того чтобы исследовать эти особенности поведения единичной поры у границы кристалла при заметной объемной диффузии, ограничимся случаем, когда вдали от поры в объеме кристалла, как и на его плоской границе вакансии имеют равновесную концентрацию c_v^0 .

Будем также считать, что кристалл достаточно совершен и расстояния между источниками и стоками вакансий велики по сравнению с радиусом поры и с ее расстоянием до границы. Как и раньше, рассмотрим асимптотический случай $2L \gg R$.

В совершенном кристалле химический потенциал вакансий μ_v вблизи поверхности поры определяется формулой (5.8), в которой нормальные напряжения согласно (7.11) связаны с кривизной поверхности, т. е.

$$\mu_v = \mu_{v0} - \omega (P_0 - 2\gamma K). \quad (8.13)$$

В то же время на внешней плоской поверхности кристалла и вдали от поры в глубине кристалла

$$\mu_v = \mu_{v0}. \quad (8.14)$$

Различия химических потенциалов приводят к диффузионным потокам вакансий двух типов. Во-первых, возникают потоки между порой и границей, либо между порой и внутренней частью кристалла, связанные с различием химических потенциалов (8.13) и (8.14), которое обусловлено средней кривизной поры $1/R$ и давлением газа в поре P_0 . Во-вторых, возможны диффузионные потоки между разными участками поры, имеющими различную кривизну. Однако, как можно показать, в рассматриваемом асимптотическом случае при определении скорости изменения среднего радиуса \dot{R} и скорости центра тяжести диффузионными потоками второго типа можно пренебречь, отбрасывая в окончательном выражении для скорости центра тяжести поры малые члены $\sim R/L$, а в выражении для \dot{R} члены $\sim (R/L)^3$. При этом в граничном условии (8.13) в первом приближении можно заменить кривизну K средним постоянным значением $K \approx K_0 = 1/\bar{R}$. Диффузионные потоки между участками поверхности поры надо учитывать только при определении ее искривления.

Решение уравнения Лапласа (5.7) для химического потенциала с граничными условиями (8.13) и (8.14) было получено в естественных для этой задачи бисферических координатах. Используя это решение, можно было найти скорости отдельных участков поверхности поры, а следовательно, изменение ее объема, скорость центра тяжести и кривизну поры (подробнее см. [63]).

Скорость изменения объема поры или ее радиуса в

кристалле бесконечных размеров с равновесной концентрацией вакансий на бесконечности равна [см. формулы (4.5) и (4.2)]

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{DP\omega}{RkT}; \quad \frac{d\Omega}{dt} = 4\pi R^2 \frac{dR}{dt} = -\frac{4\pi DP\omega R}{kT} \quad (8.15)$$

и определяется коэффициентом объемной самодиффузии атомов D и разностью P давления газа в поре и лапласовского давления. В случае же пор, находящихся на расстоянии $L \gg R$ от границы кристалла, выражение для скорости изменения объема поры

$$\frac{d\Omega}{dt} = \frac{4\pi DP\omega R}{kT} \left(1 + \frac{R}{2L}\right) \quad (8.16)$$

мало отличается от выражения (8.15), т. е. наличие границы приводит лишь к небольшой поправке $\sim R/L$.

Наряду с постоянной частью нормальной составляющей объемного потока атомов $\vec{I}n$, обуславливающей изменение среднего радиуса поры, в случае пор, находящихся на конечном расстоянии L от границы кристалла, в выражении для $\vec{I}n$ имеется слагаемое, пропорциональное $\cos \theta$ (θ — угол между \vec{n} и \vec{e}_\perp), которое соответствует движению поры как целого, т. е. движению ее центра тяжести. Скорость \vec{v} этого движения равна

$$\vec{v} = -\frac{3}{4} \frac{DP\omega}{RkT} \left(\frac{R}{L}\right)^2 \vec{e}_\perp \quad (8.17)$$

В отличие от скорости (8.6), обусловленной поверхностными потоками, скорость, определяемая выражением (8.17), пропорциональна коэффициенту объемной самодиффузии атомов.

В рассматриваемом случае малых R/L скорость (8.17) значительно меньше (в $\sim \left(\frac{L}{R}\right)^2$ раз) скорости изменения среднего радиуса $\frac{dR}{dt}$. Поэтому за время заживания поры с $P < 0$

$$\tau_r \approx \frac{kT}{2D|P|\omega} R_0^2. \quad (8.18)$$

она успеет уйти от границы на расстояние порядка $R_0(R_0/L)^2$, значительно меньшее, чем ее начальный ра-

диус R_0 . Радиус поры с положительным давлением $P > 0$ увеличивается и одновременно ее центр тяжести перемещается в сторону границы. За время

$$\tau'_L \sim \frac{kT}{DP\omega} L_0^2, \quad (8.19)$$

в течение которого происходит увеличение радиуса поры до значения $\sim L_0$ и передний участок поры достигает границы кристалла, центр тяжести такой поры также сместится на расстояние, сравнимое с L_0 .

Если концентрация вакансий в глубине кристалла отличается от равновесной концентрации c_v^0 , то возникает градиент концентрации вакансий и, помимо движения со скоростью (8.17), которое связано с взаимодействием поры и границы, пора должна также двигаться в поле этого градиента. Такое движение поры уже обсуждалось в п. 4.

Слагаемые в выражении для нормальной составляющей потока атомов $\vec{I}n$, пропорциональные высшим степеням $\cos \theta$, обуславливают искривление поры. Величина искривления зависит от соотношения между коэффициентами поверхностной и объемной диффузии, которое определяет тип релаксации искривления, происходящей за счет поверхностных или объемных диффузионных потоков между разными участками поры (имеющими разную кривизну). Если коэффициент поверхностной диффузии достаточно велик, так что $D_S a \gg RD$ [но $D_S a \ll RD(L/R)^2$] и релаксация искривления связана с поверхностными потоками, то изменение кривизны пропорционально второй гармонике $P_2(\cos \theta)$ и определяется выражением

$$\begin{aligned} \delta K(\theta) &= K_2 P_2(\cos \theta); \quad K_2 = \frac{5}{8} \frac{DRP}{D_S a \gamma} \left(\frac{R}{2L} \right)^3; \quad \frac{\delta r_S}{R} = \\ &= \frac{1}{2} K_2 R P_2(\cos \theta); \quad RD \left(\frac{L}{R} \right)^2 \gg D_S a \gg RD. \end{aligned} \quad (8.20)$$

Искривление (8.20) быстро убывает при удалении поры от границы и при увеличении отношения D_S/D .

В порах достаточно большого радиуса, для которых $D_S a \ll RD$, релаксация искривления связана с объемными диффузионными потоками. По порядку величины изменение кривизны в этом случае равно

$$|\delta K(\theta)| \sim \frac{P}{\gamma} \left(\frac{R}{2L} \right)^3; \frac{|\delta r_s|}{R} \sim \frac{|P|R}{\gamma} \left(\frac{R}{2L} \right)^3; D_S a \ll RD. \quad (8.21)$$

Поскольку для «пустых» пор $\frac{|P|R}{\gamma} = 2$ искривление, определяемое формулами (8.20) или (8.21), может быть значительным при $R \ll 2L$, только в том случае, когда поры заполнены газом под высоким давлением.

Из сравнения формул (8.6) и (8.17) следует, что отношение скоростей движения пор за счет поверхностной и объемной диффузии является величиной порядка

$$\frac{D_S a}{DR} \frac{R^2}{L^2}. \quad (8.22)$$

При не очень высоких температурах, когда отношение D_S/D очень велико, и при не очень больших L величина (8.22) превышает единицу, т. е. диффузионное перемещение пор в основном обусловлено поверхностной диффузией.

Для того чтобы проявлялся рассмотренный механизм движения пор за счет их упруго-диффузионного взаимодействия с границей кристалла, необходимо, чтобы за время τ_L перемещения на расстояние $\sim L$ пора не успела залечиться (при $P < 0$) или увеличить свой радиус до значения $\sim L$. Если основную роль играет движение, связанное с поверхностными потоками, то при $P < 0$ согласно формулам (8.11) и (8.18) это условие сводится к требованию

$$\frac{\tau_L}{\tau_r} \sim \frac{DR}{D_S a} \left(\frac{L}{R} \right)^5 < 1. \quad (8.23)$$

При $P > 0$ согласно (8.10) и (8.19) упомянутое условие имеет вид

$$\frac{\tau_L}{\tau'_L} \sim \frac{DR}{D_S a} \left(\frac{L}{R} \right)^3 < 1. \quad (8.24)$$

Эти требования являются более жесткими, чем условие большой величины отношения скоростей (8.22), но при невысоких температурах, когда достаточно мало отношение D/D_S , они должны удовлетворяться. Если, например, $D/D_S \sim 10^{-8}$ и $R/a \sim 10^3$, то условие (8.23) будет выполняться в слое толщиной $L < 10R$ и при $P < 0$ поры

из этого слоя до своего залечивания успеют уйти в глубь кристалла на расстояние $\sim L$. Условие (8.24) для заполненных газом пор будет при этом выполняться при $L < 50 R$.

В случае пор очень большого радиуса при высокой плотности дислокаций заплывание и движение пор вблизи границы кристалла может происходить не только посредством диффузионных процессов, но также при помощи пластической деформации. Этот механизм обсуждался в работе [70] (где, однако, были использованы неточные выражения для полей смещений).

9. Упруго-диффузионное взаимодействие пор

Диффузионное движение поры должно иметь место не только вблизи границы кристалла, но и в поле другой поры [63]. В бесконечном упруго изотропном кристалле поля напряжений (8.1) вокруг пор не приводят к дилатации, для них $\sigma_{ii} = 0$. Если бы на рассматриваемую пору со стороны второй поры действовали только такие напряжения, то и на поверхности первой поры напряжения σ_{ii} , вызывающие поверхностные диффузионные потоки, обращались бы в нуль. Отличные от нуля значения σ_{ii} получаются в этом случае не за счет поля второй поры, а за счет сил зеркального изображения первой поры на поверхности второй. Однако соответствующие напряжения σ_{ii} быстро убывают с расстоянием между порами L (пропорционально $1/L^6$) и при $L \gg R$ они приводят к относительно слабому упруго-диффузионному взаимодействию.

Значительно более сильное взаимодействие пор при $L \gg R$ должно иметь место в упруго анизотропном кристалле, так как в этом случае для упругих полей даже вокруг единичного сферического дефекта $\sigma_{ii} \neq 0$ [71] и нет необходимости учитывать поправочные эффекты, связанные с силами зеркального изображения. Поскольку обычно в реальных кристаллах упругая анизотропия значительна, именно этот эффект обуславливает главное упруго-диффузионное взаимодействие пор на больших расстояниях L . Для того чтобы получить простые аналитические выражения для скоростей взаимодействующих пор, следует ограничиться случаем слабой упругой ани-

зотропии кубического кристалла, когда параметр анизотропии

$$\zeta = \frac{c_{11} - c_{12} - 2c_{44}}{c_{11}}. \quad (9.1)$$

(c_{ij} — модули упругости) невелик. Как и в предыдущем параграфе, аналитическое рассмотрение возможно только в асимптотическом случае, когда расстояние между центрами пор L велико по сравнению с их радиусами R_1 и R_2 .

Выберем оси координат, совпадающие с кубическими осями кристалла. Как и в изотропном случае (см. п. 5 и 7), скорость поступательного движения поры как целого определяется коэффициентами σ_j в разложении шпура тензора напряжений σ_{ii} (на поверхности поры) только по трем гармоникам первого порядка:

$$\sigma_{ii} = \sum_{j=1}^3 \sigma_j r \frac{x_j}{r} + \dots \quad (r = R). \quad (9.2)$$

В этом выражении не выписаны члены, содержащие высшие гармоники. Последние определяют только изменение кривизны поры, которое ниже не будет рассматриваться.

Если движение поры связано с поверхностными диффузионными потоками и D_S изотропно, то в обозначениях (9.2) согласно формулам (5.24) и (5.17) скорость поры радиуса R_2 определяется выражением

$$v_j = - \frac{2}{3} \frac{D_S a \omega}{f_S k T R_2} \sigma_j. \quad (9.3)$$

Вычисление скорости при этом сводится к задаче определения σ_{ii} на поверхности поры в упруго анизотропном кристалле.

В бесконечном слабо анизотропном кристалле ($\zeta \ll 1$) дилатация u_{ii} вокруг сферической поры радиуса R_1 , на поверхности которой приложено давление P_1 , определяется формулой (ср. [71])

$$u_{ii} = - \frac{15}{8} \frac{P_1 R_1^3}{G} \zeta \frac{x_1^4 + x_2^4 + x_3^4 - \frac{3}{5} r^4}{r^7}. \quad (9.4)$$

Если поры находятся на большом расстоянии L друг от

друга, то вблизи второй поры в области $R_2 \ll r_2 \ll L$, где r_2 — расстояние от ее центра, поле u_{ii} , создаваемое первой порой, можно считать слабо меняющимся и рассматривать его как асимптотическое внешнее поле на больших расстояниях от центра второй поры. Помещая начало координат в центр второй поры, запишем это асимптотическое поле в виде

$$u_{ii}^z = u_{ii}^c + \frac{15}{8} \frac{P_1 R_1^3}{GL^4} \zeta \sum_{i=1}^3 \left[\frac{9}{5} e_i + 4e_i^3 - 7e_i (e_1^4 + e_2^4 + e_3^4) \right] x_i, \quad (9.5)$$

где u_{ii}^c — константа, а \vec{e} — единичный вектор, направленный от второй поры к первой.

Для определения фактических деформаций и напряжений у второй поры необходимо учесть, что вблизи поры поле напряжений искажается, [что обусловлено необходимостью выполнения на ее поверхности граничных условий (7.3), в которые входит кривизна, определяемая уравнениями (7.10) и (7.13)]. Расчет поля искажений в слабо анизотропном кристалле [72] показал, однако, что первые гармоники σ_{ii} на поверхности поры получаются в точности такими же, как и гармоники, соответствующие асимптотическому выражению (9.5) для дилатации. Поэтому скорость поры при малых ζ можно определить непосредственно по формулам (9.3) и (9.5) (используя также обычное соотношение между σ_{ii} и u_{ii} в упруго изотропном кристалле).

Формулы для компонент v_j скорости поры радиусом R_2 в поле поры радиусом R_1 относительно кристалла можно представить в виде

$$v_j = \frac{1}{6} v_0 [9 + 20 e_j^2 - 35 (e_1^4 + e_2^4 + e_3^4)] e_j, \quad (9.6)$$

где

$$v_0 = - \frac{D_S a \omega}{f_S kT} \frac{P_1 R_1^3}{R_2 L^4} \frac{1 + \nu}{1 - 2\nu} \zeta. \quad (9.7)$$

Скорость поры в общем случае направлена под углом к вектору \vec{e} . При этом в зависимости от ориентации \vec{e} относительно кристаллографических осей и от знаков P_1 и

ξ проекция \vec{v} на \vec{e} оказывается положительной или отрицательной. В первом случае поры сближаются, во втором удаляются.

Если вектор \vec{e} направлен вдоль одного из направлений высокой симметрии кубического кристалла, то скорость \vec{v} параллельна \vec{e} . Согласно формуле (9.6)

$$\vec{v} = -v_0 \vec{e} \text{ при } \vec{e} \parallel [100]; \quad (9.8)$$

$$\vec{v} = \frac{1}{4} v_0 \vec{e} \text{ при } \vec{e} \parallel [110]; \quad (9.9)$$

$$\vec{v} = \frac{2}{3} v_0 \vec{e} \text{ при } \vec{e} \parallel [111]. \quad (9.10)$$

Из формул (9.6) и (9.8) — (9.10) следует, что при определенных ориентациях пары пор относительно кристаллографических осей поры, разделенные большим расстоянием L , должны сближаться. В зависимости от знаков P_1 , P_2 и ξ такое сближение будет происходить для пор, у которых соединяющая их линия ориентирована в области направлений типа $[110]$ и $[111]$, либо направлений $[100]$.

Однако после сближения пор на расстояние $L \approx \approx R_1 + R_2$ становится неприменимым асимптотический подход, использованный при выводе формул (9.6), (9.8) — (9.10). В этом случае обязательно надо учитывать силы зеркального изображения, столь же существенные для упруго изотропных кристаллов, как и для анизотропных; это приведет к существенному изменению результатов.

Например, если радиус одной из пор R_2 значительно меньше радиуса другой поры, то при малых расстояниях между второй порой и границей первой поры $L' = L - R_1 \ll R_1$ физическая ситуация получается такой же, как в рассмотренном в п. 8 случае взаимодействия поры с плоской границей. Направление движения более подвижной поры с радиусом R_2 будет определяться теперь не знаками P_1 и ξ (и ориентацией \vec{e}), как было при больших L , а знаком разности $P_2 - P_1$, которая играет роль давления P_0 в формулах (см. п. 8). Если поры пустые или заполнены газом с одинаковым давлением, то $P_2 - P_1 < 0$ и вторая пора в области $R_2 < L' < R_1$ будет

притягиваться к первой, вплоть до расстояний $L' \sim R_2$, на которых, как отмечалось в п. 8, характер диффузионного движения может измениться. Если же $P_2 > P_1$, то вторая подвижная (меньшая) пора начнет отталкиваться, начиная с расстояний $L' \sim L \sim R_1$, соответствующих радиусу большей поры.

Из формул (9.6) и (9.7) следует, что скорость пор пропорциональна давлению P_1 или P_2 и становится равной нулю, если в каждой поре давление газа компенсируется лапласовским давлением, т. е. $P_1 = P_2 = 0$. Однако этот результат справедлив только в том случае, если пренебречь ориентационной зависимостью поверхностного натяжения. Учет этой зависимости показывает, что полная компенсация лапласовского давления и давления газа в поре не происходит, и даже при $2\bar{\gamma}/R = P_0$ вокруг поры в кристалле возникают упругие напряжения. Как и для поры, находящейся вблизи плоской границы кристалла (см. п. 8), эти напряжения приводят к упруго-диффузионному взаимодействию пор, т. е. к их взаимному диффузионному перемещению (скорость которого очень быстро убывает с ростом L).

10. Коалесценция в ансамбле движущихся включений

Из результатов, приведенных ранее (см. п. 2—5), следует, что скорости диффузионного движения включений в поле внешних сил, вообще говоря, зависят от радиусов. Например, если основную роль играют поверхностные диффузионные потоки, то:

$$\vec{v} = \frac{c}{R} \vec{e}. \quad (10.1)$$

В ансамбле частиц или пор всегда имеется некоторый разброс по размерам, вследствие чего скорости включений будут различны. При этом быстро движущиеся включения будут налетать на более медленные. После соприкосновения включения могут объединяться с заметной вероятностью \mathfrak{N} (особенно в случае газообразных или жидких включений). В результате таких процессов объединения средний размер включений в ансамбле будет расти и будет осуществляться своеобразный механизм коалесценции, скорость которой сильно зависит от

внешних движущих сил. Этот механизм в отличие от обычного механизма коалесценции (диффузия отдельных вакансий или примесных атомов через матрицу от малых включений к большим) определяется не только коэффициентом диффузии в матрице, но и коэффициентами диффузии на поверхности и в объеме включения. Поэтому в определенных интервалах значений температур, радиусов включений, времен и внешних сил такой механизм коалесценции может играть основную роль.

Даже в отсутствие внешних сил включения должны перемещаться в кристалле в результате броуновского движения (см. п. 6) или вследствие упруго-диффузионного взаимодействия (см. п. 9). Скорость включений малого радиуса оказывается достаточно большой. В результате такого в той или иной степени хаотического движения включения также могут сталкиваться и объединяться. В некоторых интервалах значений температур и радиусов включений механизм коалесценции, связанной с броуновским движением, может быть определяющим.

Упомянутые механизмы коалесценции включений в твердых телах аналогичны хорошо известным механизмам коагуляции капель в коллоидальных эмульсиях в жидкостях или в газах [74—78]. Различие этих механизмов обусловлено лишь разным характером диффузионного движения включений, в твердых телах связанного в значительной степени с диффузией на поверхности и в объеме включения. Учет коалесценции в результате диффузионного движения пор в кристаллах может играть существенную роль в понимании поведения ансамбля пор в твердых телах, образующихся при спекании, и в понимании процесса «свеллинга» материалов, подвергнутых облучению (см. п. 18). Коалесценция такого типа была рассмотрена в работах [6, 79—81, 10, 56].

В конкретных условиях обычно проявляются механизмы коалесценции, связанные либо с вынужденным движением включений в поле внешних сил, либо с их броуновским движением. Удобнее отдельно рассмотреть каждый из этих механизмов.

Коалесценция включений в поле внешних сил

Ансамбль сферических включений в твердом теле можно характеризовать, задав функцию распределения

включений $f(R, t)$ по их радиусам. По определению $f(R, t) dR$ равно числу включений в единице объема кристалла, у которых радиусы лежат в интервале $R—R + dR$. Изменение функции распределения во времени можно найти, решив кинетическое уравнение.

При составлении кинетического уравнения будем считать, что взаимодействием и корреляцией в расположении включений можно пренебречь (это приближенно справедливо при достаточно больших движущих силах, малых концентрациях включений и малых силах взаимодействия между ними) и что объединение включений лимитируется скоростью их движения, а не скоростью слияния уже сблизившихся включений (вероятность \mathfrak{N} близка к единице). Тогда число столкновений $\mathfrak{N}(R_1, R_2) n_1 n_2$ между n_1 частицами радиуса R_1 , движущимися со скоростью \vec{v}_1 , и n_2 частицами радиуса R_2 , движущимися со скоростью \vec{v}_2 (в единице объема и в единицу времени), определяется суммарным объемом цилиндров площадью $\pi(R_1 + R_2)^2$ и длиной $|\vec{v}_1 - \vec{v}_2|$, умноженным на $n_1 n_2$:

$$\mathfrak{N}(R_1, R_2) n_1 n_2 = \pi(R_1 + R_2)^2 |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| n_1 n_2. \quad (10.2)$$

В результате столкновения и объединения двух включений с радиусами R_1 и R_2 образуется включение большего радиуса R . При этом в случае жидких и твердых включений, а также в случае пустых пор, объем образующегося включения равен суммарному объему сталкивающихся пор или частиц, т. е.

$$R^3 = R_1^3 + R_2^3. \quad (10.3)$$

Кинетическое уравнение для функции распределения включений $f(R, t)$ в этом случае имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(R, t)}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty \mathfrak{N}(R_1, R_2) f(R_1, t) f(R_2, t) \delta[R - \\ & - (R_1^3 + R_2^3)^{1/3}] dR_1 dR_2 - f(R, t) \int_0^\infty \mathfrak{N}(R, R_1) \times \\ & \times f(R_1, t) dR_1. \end{aligned} \quad (10.4)$$

Здесь первое слагаемое в правой части определяет увеличение числа включений с данным радиусом R в результате объединения включений с меньшими радиусами. Подынтегральное выражение для этого члена содержит произведение функций распределения $f(R_1, t)$ и $f(R_2, t)$ [в соответствии с формулой (10.2)] и δ -функцию, учитывающую закон сохранения объема включений (10.3). Второе слагаемое в правой части (10.4) определяет уменьшение числа включений радиуса R за счет их объединения с включениями всех других радиусов.

Кинетическое уравнение приобретает несколько другой вид в случае пор, заполненных инертными газами, образующимися в результате процессов деления ядер в материалах, которые подвергаются облучению. Если концентрация и подвижность вакансий в материале достаточно велики, то, как уже отмечалось в п. 2, радиус такой поры сравнительно быстро изменяется за счет диффузии вакансий, достигая стационарного значения. Такое значение R определяется из условия равенства давлений (2.34) и в пренебрежении внешним давлением P^0 (в случае пор малого радиуса) равно $R = 2\gamma/P_0$. Поскольку $P_0 = n_i kT \left(\frac{4\pi}{3} R^3 \right)^{-1}$, где n_i — число атомов инертного газа в поре, выражение для стационарного значения радиуса можно записать в виде

$$R^2 = \frac{3kT}{8\pi\gamma} n_i. \quad (10.5)$$

При объединении таких пор сохраняется общее число атомов инертного газа, объем же новой поры после объединения сравнительно быстро увеличивается (за счет притока вакансий) до значения, соответствующего суммарному числу атомов n_i . Поэтому в соответствии с формулой (10.5) в этом случае при объединении пор сохраняется не куб, а квадрат радиуса

$$R^2 = R_1^2 + R_2^2. \quad (10.6)$$

С учетом соотношения (10.6) кинетическое уравнение для системы заполненных газом пор в делящихся материалах примет вид:

$$\frac{\partial f(R, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty \mathfrak{R}(R_1, R_2) f(R_1, t) f(R_2, t) \delta[R -$$

$$- (R_1^2 + R_2^2)^{1/2} dR_1 dR_2 - f(R, t) \int_0^\infty \mathfrak{N}(R, R_1) f(R_1, t) dR_1, \quad (10.7)$$

отличающийся от формулы (10.4) аргументом δ -функции. Заметим, что в случае газонаполненных пор большого радиуса или больших внешних давлений, когда $p^0 \gg 2\gamma/R$, в соответствии с выражением (2.34) при объединении пор сохраняется величина R^3 и справедливо уравнение (10.4).

Решение нелинейных интегродифференциальных уравнений (10.4) или (10.7) в общем случае затруднительно. Однако даже не решая этих уравнений, легко найти характерные времена τ_0 , в течение которых средний размер включений увеличится вдвое. Пусть, например, движение включений обусловлено только поверхностными диффузионными потоками и в соответствии с формулами (10.1) и (10.2)

$$\mathfrak{N}(R_1, R_2) = \pi (R_1 + R_2)^2 C \left| \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right|. \quad (10.8)$$

и пусть ширина δR начального распределения включений по радиусам вокруг наиболее вероятного значения R_m достаточно велика ($\delta R \sim R_m$). Тогда учитывая, что $\int f(R, t) dR \sim p/R_m^3$, где p — начальная объемная концентрация включений, с помощью выражений (10.4) и (10.7) можно получить следующую оценку характерного времени τ_0 [10]

$$\tau_0 \sim \frac{R_m^2}{\rho C} \sim \frac{R_m}{\rho v}. \quad (10.9)$$

Например, если $R_m \sim 10^3 \text{ \AA}$, $p \sim 10^{-2}$ и $v \sim 10 \text{ \AA/сек}$, то τ_0 имеет порядок нескольких часов, т. е. рассматриваемый механизм коалесценции идет с заметной скоростью. Начальная скорость процесса коалесценции существенно зависит от характера исходного распределения и для очень узких распределений может быть значительно меньшей (в предельном случае включений одинаковых размеров все они движутся с одинаковой скоростью и не сталкиваются). По-видимому, такой случай очень узких исходных распределений практически никогда не осуществляется.

Из формулы (10.8), в частности, следует, что включения, находящиеся на «крыльях» распределения и имеющие радиусы, которые значительно меньше или значительно больше наиболее вероятного значения радиуса R_m , будут особенно часто испытывать столкновения и постепенно исчезают. Можно ожидать, что при больших временах $t \gg \tau_0$ распределение будет упрощаться, стремясь к некоторой стандартной асимптотической форме, не зависящей от начального распределения. Такое предположение действительно подтверждается как результатами численного решения кинетического уравнения (10.7) на электронных вычислительных машинах [81], так и результатами аналитического рассмотрения [56], основанного на использовании принципа подобия (примененного к задачам коагуляции коллоидных систем в работах [77, 78]).

Принцип подобия оказывается применимым к уравнению (10.7), если порядок однородности h функции

$$\mathfrak{N}(bR_1, bR_2) = b^h \mathfrak{N}(R_1, R_2) \quad (10.10)$$

меньше двух. Тогда (10.7) имеет решение

$$f(R, t) = t^{-\frac{3}{2-h}} F(\eta); \quad \eta = Rt^{-\frac{1}{2-h}}, \quad (10.11)$$

в котором функция $t^{\frac{3}{2-h}} f(R, t)$ зависит от переменной η , а не отдельно от t и от R , и показатели степеней подобраны таким образом, чтобы сумма значений R^2 для всех пор в соответствии с формулой (10.6) не зависела от времени (а функция $F(\eta)$ не зависела от времени явно). К такому стандартному решению распределение $f(R, t)$ для пор, заполненных инертными газами, стремится при больших временах $t \gg \tau_0$. Все моменты функции распределения в этом предельном случае зависят от времени по простому степенному закону

$$f_n = \int_0^\infty f(R, t) R^n dR = A_n t^{-\frac{2-n}{2-h}}; \quad A_n = \int_0^\infty \eta^n F(\eta) d\eta, \quad (10.12)$$

причем в соответствии с формулой (10.6) второй момент сохраняется.

В рассматриваемом случае скорость столкновений определяется формулой (10.8) и $h=1$. Поэтому нулевой момент распределения $f_0 = N_V$, равный числу включений

в единице объема, будет убывать пропорционально t^{-2} , а средний* радиус включений $\bar{R} = \bar{f}_1/\bar{f}_0$ и их общий относительный объем $V = \frac{4\pi}{3} \bar{f}_3$ будут возрастать пропорционально t . Для определения численных коэффициентов A_n в выражении (10.12) необходимо знать явный вид функции $F(\eta)$. Приближенная аппроксимация этой функции привела к результатам [56], хорошо согласующимся (с точностью порядка нескольких процентов) с результатами численных расчетов на ЭВМ [81]:

$$N_B(t) = 1,3 \frac{\gamma}{N_i kTC^2 t^2} = 1,3 N_B^0 \left(\frac{\tau}{t} \right)^2; \quad (10.13)$$

$$\bar{R}(t) = \frac{0,25 N_i kTCt}{\gamma} = 0,72 R_0 \frac{t}{\tau}; \quad (10.14)$$

$$V(t) = 0,25 \left(\frac{N_i kT}{\gamma} \right)^2 Ct = 6,06 N_B^0 R_0^3 \frac{t}{\tau}. \quad (10.15)$$

Здесь

N_i — общее число атомов инертных газов во всех порах единицы объема;

$N_B^0 = N_B(0)$ — начальное число включений;

R_0^2 — средний квадрат начального радиуса включений,

а характерное время τ ($\tau \sim \tau_0$) равно

$$\tau = \frac{1}{C} \left(\frac{\gamma}{N_i N_B^0 kT} \right)^{1/2} = \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{1/2} \frac{R_0^2}{C\rho} = 1,45 \frac{R_0^2}{C\rho}. \quad (10.16)$$

Для специального случая, когда в начальный момент времени функция $f(R, 0)$ определялась логарифмическим нормальным распределением, можно было также получить приближенное решение, охватывающее любые (а не только большие) времена. Для числа включений в этом случае справедлива приближенная формула

$$N_B(t) = N_B^0 \left(0,87 \frac{t}{\tau} + 1 \right)^{-2}. \quad (10.17)$$

Из этого выражения видно, что характерным временем перехода к асимптотическому решению действительно является τ .

В случае пустых пор или жидких включений в соответствии с формулой (10.3) должен быть инвариантным

не второй, а третий момент функции распределения и оказывается справедливым кинетическое уравнение (10.4). Такое условие инвариантности выполняется, если вместо (10.11) выбрать решение, удовлетворяющее принципу подобия, в виде

$$f(R, t) = t^{-\frac{4}{3-h}} F(\eta); \quad \eta = Rt^{-\frac{1}{3-h}}. \quad (10.18)$$

Для этого решения моменты функции распределения определяются формулами

$$f_n = A'_n t^{-\frac{3-n}{3-h}}; \quad A'_n = \int_0^\infty \eta^n F(\eta) d\eta. \quad (10.19)$$

При достаточно больших временах $t \gg \tau$ [здесь τ определяется вторым выражением (10.16)] формулы для $f(R, t)$ и f_n переходят в асимптотические выражения (10.18), (10.19). Согласно (10.8) в рассматриваемом случае в этих выражениях $h=1$. Число включений в единице объема в этом случае убывает пропорционально $1/t^{3/2}$ и по порядку величины равно

$$N_B(t) \sim N_B^0 \left(\frac{\tau}{t} \right)^{3/2}. \quad (10.20)$$

Средний радиус включения $\bar{R} = f_1/f_0$ растет как $t^{1/2}$

$$\bar{R}(t) \sim R_0 (t/\tau)^{1/2}. \quad (10.21)$$

Общий объем включений $V(t)$ остается постоянным во времени. Средний же объем одного включения $V(t)/N_B(t)$ растет пропорционально $(t/\tau)^{3/2}$, т. е. медленнее, чем в случае газонаполненных пор. Формулы (10.20) и (10.21) определяют также поведение ансамбля газонаполненных включений большого радиуса (или находящихся при большом давлении), когда $P^0 \gg 2\gamma/R$ и также применимо кинетическое уравнение (10.4).

Коалесценция, обусловленная броуновским движением включений

При рассмотрении коалесценции пор в отсутствие внешних движущих сил ограничимся случаем, когда лапласовское давление компенсируется давлением газа внутри поры. Тогда при полной анизотропии свойств кристалла и его поверхности упруго-диффузионное взаи-

модействие пор, рассмотренное в п. 9, отсутствует и поры совершают только броуновское движение.

Как и в присутствии внешних сил, функция распределения пор по размерам определяется кинетическим уравнением (10.7) [или уравнением (10.4) в случае пор большого радиуса]. Изменится только выражение для числа столкновений $\mathfrak{N}(R_1, R_2)n_1n_2$ между n_1 порами радиуса R_1 и n_2 порами радиуса R_2 . При броуновском движении это число определяется выражением [75]

$$\mathfrak{N}(R_1, R_2) = 4\pi [D_B(R_1) + D_B(R_2)] (R_1 + R_2). \quad (10.22)$$

Здесь $D_B(R)$ — коэффициент диффузии включений (пор), определяемый формулами (6.18) — (6.21). При выводе выражения (10.22) предполагалось, что поры не взаимодействуют вплоть до их соприкосновения и что $R^2 \ll D_B t$.

Так же как для коалесценции в поле внешних сил, нетрудно оценить характерное время удвоения среднего размера включений. Например, если движение включений связано с поверхностными диффузионными потоками и D_B определяется формулой (6.19), то как следует из соотношений (10.7), (10.22) и (6.19), это время по порядку величины равно

$$\tau' = \frac{f_S}{10\Gamma} \frac{1}{D_S a \omega (N_B^0)^{5/2}} \left(\frac{3N_i kT}{8\pi\gamma} \right)^{3/2} = \frac{4\pi f_S}{30\Gamma} \frac{R_0^6}{D_S a \omega p}. \quad (10.23)$$

Время τ' сильно зависит от коэффициента поверхностной диффузии D_S , начального радиуса частиц R_0 и их объемной концентрации p . Например, при $D_S \sim \sim 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$, $p \sim 10^{-2}$, $R_0 \sim 10^{-6} \text{ см}$ по порядку величины $\tau' \sim 10^2 \text{ сек}$, но уже при $R_0 \sim 10^{-5} \text{ см}$ (и тех же значениях других параметров) $\tau' \sim 10^8 \text{ сек}$ и этот механизм коалесценции сказывается только при очень больших временах (порядка нескольких месяцев или лет).

При временах, значительно больших τ' , решение кинетического уравнения (10.7), как и в рассмотренном выше случае, упрощается; оно будет определяться асимптотической формулой (10.11), а моменты распределения — формулами (10.12). Отличие от коалесценции в поле внешних сил связано лишь с другим порядком h однородности функции $\mathfrak{N}(R_1, R_2)$. Как следует из формул (10.22) и (6.19), в рассматриваемом случае $h = -3$. Поэтому при больших временах, как следует из соотноше-

ния (10.12), $N_B(t) \sim t^{-2/5}$, $R \sim t^{1/5}$ и $V \sim t^{1/5}$. Используя приближенные значения коэффициентов A_n , полученные в работе [56], можно записать выражения для этих величин в виде:

$$N_B(t) = 0,74 N_B^0 \left(\frac{\tau'}{t} \right)^{2/5}; \quad (10.24)$$

$$\bar{R}(t) = 1,13 R_0 \left(\frac{t}{\tau'} \right)^{1/5}; \quad (10.25)$$

$$V(t) = 5,2 N_B^0 R_0^3 \left(\frac{t}{\tau'} \right)^{1/5}. \quad (10.26)$$

Для δ -образного начального распределения пор по радиусам (при $t=0$ все поры имеют одинаковый радиус R_0) было получено [56] также приближенное интерполяционное выражение для функции $N_B(t)$, охватывающее весь интервал времен

$$N_B(t) = N_B^0 \left[2,15 \frac{t}{\tau'} + 2 \exp \left(-0,57 \frac{t}{\tau'} \right) - 1 \right]^{-2/5}. \quad (10.27)$$

При $t \gg \tau'$ формулы (10.27) и (10.24) совпадают.

Аналогичным образом в случае газонаполненных пор под большим давлением ($P^0 \gg 2\gamma/R$) или жидких включений, когда применимо кинетическое уравнение (10.4) (в пренебрежении взаимодействием между включениями), при больших временах можно воспользоваться выражениями (10.18) и (10.19), определяющими $f(R, t)$ и моменты, положив $h = -3$. Для числа включений и для их среднего радиуса в этом случае получаются следующие зависимости:

$$N_B(t) \sim N_B^0 \left(\frac{\tau'}{t} \right)^{1/2}; \quad \bar{R}(t) \sim R_0 \left(\frac{t}{\tau'} \right)^{1/6}, \quad (10.28)$$

несколько отличающиеся от зависимостей (10.24) и (10.25).

Из приведенных результатов следует, что механизм коалесценции, обусловленный броуновским движением включений, может играть существенную роль в случае включений малого радиуса, в частности на начальных стадиях образования и роста ансамбля пор в облученных материалах. Так, численные расчеты, проведенные в [81] для начального состояния, в котором каждая пора содержит только один атом благородного газа [т. е. $N_B^0 =$

$=N_i$ и согласно (10.5) $R_0 \sim 1\text{Å}$, и для значений параметров $D_S=10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, $\omega=1,2 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$, $\gamma=1,7 \text{ Дж/м}^2$ [1700 эрг/см²], соответствующих меди при $T=1000^\circ \text{ К}$, и $N_i=10^{20} \text{ см}^{-3}$, было найдено, что $\tau'=4 \cdot 10^{-12} \text{ сек}$, т. е. ничтожно мало. При больших временах ($t=3 \cdot 10^6 \text{ сек}$, т. е. порядка 1 мес.) после начала облучения радиус поры по оценкам [56, 81] принимал среднее значение $\bar{R}(t)=1300 \text{ Å}$, а общий относительный объем пор составлял $V(t)=0,06$. В случае большего начального радиуса время установления асимптотического решения τ' резко возрастает. Например, если в начальном состоянии каждая пора содержит $n_i=10^5$ атомов инертных газов ($R_0 \sim 10^2 \text{ Å}$), то $\tau'=1200 \text{ Å}$.

При больших значениях R_0 или при больших временах броуновское движение уже не будет главным механизмом коалесценции пор. Как видно из формул (10.25) и (10.26), средний радиус и объем пор при больших временах увеличиваются очень медленно — пропорционально $t^{1/5}$. Значительно более существенную роль в случае больших начальных радиусов или на поздних стадиях процесса может играть коалесценция пор под действием внешних сил. Как следует из (10.16), соответствующее характерное время значительно слабее зависит от R_0 , чем время, определяемое формулой (10.23), а средний радиус и общий объем пор, согласно (10.14) и (10.15), возрастают значительно быстрее, чем в случае броуновского движения, — пропорционально t .

Роль внешних сил, приводящих к движению и объединению пор, могут играть не только градиенты температуры и внешних напряжений, но и силы, действующие на поры со стороны движущихся при рекристаллизации границ зерен (см. п. 11), или внутренние напряжения вокруг дислокаций в кристаллах (см. п. 17). В частности, коалесценция такого типа должна происходить особенно быстро вблизи плоскостей скольжения или в других областях с большими локальными напряжениями.

С механизмами объединения пор за счет движения в поле внешних сил и броуновского движения будет конкурировать обычный механизм коалесценции за счет объемной диффузии вакансий от малых пор к большим. Соответствующее время удвоения среднего объема пустых пор по порядку величины равно [44, 45]

$$\tau'' \sim \frac{kTR_0^3}{D\gamma\omega} \quad (10.29)$$

и обратно пропорционально коэффициенту объемной диффузии D . Отношение этого времени удвоения к характерному времени объединения пор в поле внешних сил, определяемому формулой (10.16), имеет порядок величины

$$\frac{\tau''}{\tau} \sim \frac{kTR_0 C_p}{D\gamma\omega}. \quad (10.30)$$

Поскольку $C \sim D_s$ при низких температурах (когда D_s/D велико) и при больших движущих силах, отношение (10.30) может превышать единицу. Тогда основной механизм объединения пор связан с их движением.

Очевидно, что броуновское движение включений и их перемещение в поле внешних сил может оказывать существенное влияние не только на коалесценцию пор, но и на кинетику фазовых превращений на начальных стадиях старения (например, если велик коэффициент граничной диффузии у границ образующихся частиц второй фазы).

Экспериментальные исследования коалесценции движущихся включений

Как уже отмечалось выше, коалесценция включений, направленно движущихся в поле внешних сил, происходит в тех случаях, когда вследствие каких-либо причин включения в ансамбле перемещаются с различными скоростями. В реальных условиях причинами различия скоростей могут явиться различные размеры и формы включений, движущихся во внешнем поле или различные значения сил, действующих на включения. В частности, существенная неоднородность поля действующих сил может быть следствием неоднородности в распределении напряжений или концентрации раствора.

В реальных условиях кинетика коалесценции включений, движущихся в поле внешних сил, может в значительной степени определяться взаимодействием полей напряжений вокруг включений, расположенных в непосредственной близости. В частности, такое взаимодействие может практически воспрепятствовать объединению движущихся включений.

Коалесценцию движущихся включений отчетливо наблюдали в работе [16], в которой электронномикроскопически изучали движение заполненных гелием пузырьков (полостей) в меди. Опыты производили при 800°C . При этой температуре диффузионная подвижность вакансий

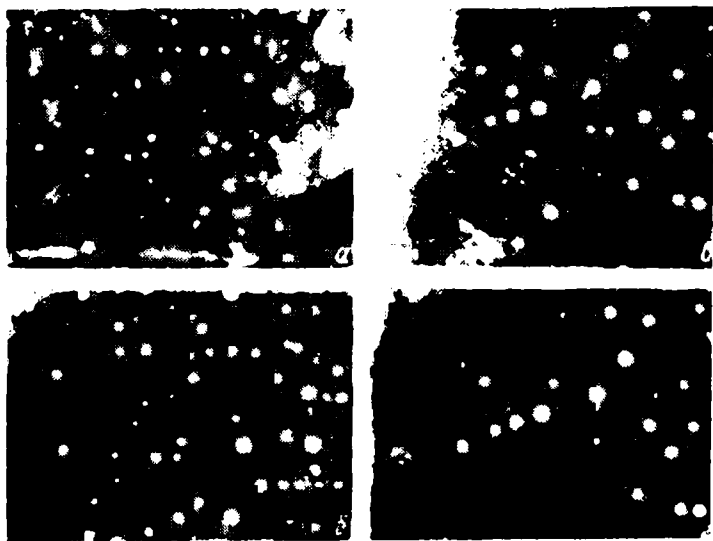


Рис. 31. Последовательность (а — г) электронномикроскопических снимков, иллюстрирующих коалесценцию пор, которые движутся в поле градиента температуры [16]

в меди велика и поэтому напряжения, которые могут возникать вокруг газонаполненной полости, легко снимаются.

Сферические газонаполненные полости с $R \sim 5 \cdot 10^{-6}$ см двигались в поле градиента температуры вследствие переноса массы по поверхности полости, т. е. подчиняясь закону $v \sim R^{-1}$ и, следовательно, маленькие поры догоняли большие и сталкивались с ними. Факт коалесценции пор виден на последовательных снимках, приведенных на рис. 31

В тех случаях, когда происходило слияние полостей при их прямом столкновении, всегда соблюдалось условие (10.6) Выполнение этого условия означает, что сталкивающиеся полости равновесны, т. е. в упруго-изотроп-

ном кристалле с ними не связаны поля упругих напряжений¹.

Существенная особенность обсуждаемых опытов заключается в практически полной нерастворимости гелия в меди. Поэтому коалесценция могла произойти лишь при непосредственном столкновении полостей. Диффузионная коалесценция полостей, заполненных газом, не растворимым в матрице, практически не происходит.

Движение и коалесценция газонаполненных полостей могут быть существенно ограничены наличием в матрице нерастворимых примесей, которые являются своеобразными ловушками для этих полостей. Локализация полости на примесном включении может быть обусловлена уменьшением поверхностной энергии системы полость—включение—матрица. Торможение коалесценции примесными включениями приводит к существенному практическому следствию. Объединение газонаполненных полостей в условиях сохранения суммарной поверхности сопровождается увеличением объема, занимаемого газом, т. е. приводит к газовому разбуханию образца. Именно поэтому малые добавки нерастворимых примесей к урану могут уменьшить газовое разбухание топливных элементов (см. стр. 314)

Коалесценцию включений второй фазы и полостей, происходящую при их непосредственном столкновении, экспериментально наблюдали во многих работах, в которых изучалось их движение под влиянием градиента концентрации в диффузионной зоне [82], градиента потенциала электрического поля [83] и других причин. Эти эффекты будут обсуждаться в дальнейшем.

Слияние столкнувшихся включений или газонаполненных полостей обычно является непороговым процессом, так как сопровождается монотонным уменьшением свободной энергии системы.

Слияние двух материальных включений происходит при сохранении их объема, если выполнено условие (10.3) и, следовательно, $R_1^2 + R_2^2 > R^2$. При этом свобод-

¹ Некоторое нарушение условия (10.6) может быть обусловлено тем, что газ, заключенный в полостях с радиусом $R \sim 5 \cdot 10^{-6}$ см, находится под значительным давлением $P \sim 300$ Гн/м² (300 атм) и, следовательно, его поведение может не подчиняться законам идеального газа, выполнимость которых предполагается в соотношении (10.6). Однако это не означает нарушения равновесности таких полостей.

ная энергия системы уменьшится на величину $\delta F \sim \sim \gamma'[R^2 - (R_1^2 + R_2^2)]$, где γ' — энергия границы раздела включение — матрица. Слияние равновесных газонаполненных полостей происходит при выполнении условия (10.6), характеризующего неизменность граничной энергии. В этом случае увеличение суммарного объема $(R_1^3 + R_2^3) < R^3$ приводит к уменьшению свободной энергии при расширении газа, заключенного в порах. Однако в реальных условиях процесс слияния соприкоснувшихся включений или газовых полостей может оказаться пороговым, что вызвано следующим эффектом. Если в веществе матрицы или включения имеется примесь поверхностно активного вещества, его адсорбция на межфазной границе приведет к уменьшению энергии этой границы. В начальный момент слияния, когда разрушается перегородка, разделяющая включения, в области контакта должна оголиться поверхность, не покрытая поверхностно активным веществом. Это обстоятельство обуславливает некоторое повышение свободной энергии системы и, следовательно, слияние может произойти лишь после преодоления энергетического порога.

Реальность обсуждаемой особенности процесса слияния соприкоснувшихся включений или газовых полостей можно проиллюстрировать результатами следующих модельных опытов. Через прозрачный глицерин технической чистоты сквозь тонкие хирургические иглы разных диаметров под небольшим давлением продували воздух. Образующиеся при этом пузырьки, заполненные газом, всплывали со скоростью, которая в соответствии с законом Стокса зависела от радиуса пузырька, $v \sim R^2$. В этом движении пузырьки разных радиусов сталкивались. Однако даже в тех случаях, когда столкновение сопровождалось ударом, слияние пузырьков, как правило, не наблюдалось. Происходила их деформация, взаимное вдавливание, однако собственно слияние имело место лишь в редких случаях. Аналогичное явление должно происходить и в твердой матрице. Заметим, что на электронномикроскопических снимках, полученных в работах [17], в которых изучали коалесценцию газонаполненных полостей в меди и двуокиси урана, имеются пары соприкоснувшихся, но не слившихся и долгое время сосуществующих в контакте полостей.

Рассмотрим заключительный этап акта коалесценции — слияние столкнувшихся включений, когда из двух обособленных включений формируется одно, имеющее больший размер. На этом этапе происходит взаимное спекание столкнувшихся включений. Требующийся для этого перенос массы может осуществляться с помощью различных диффузионных механизмов.

Задача о кинетике слияния твердых включений в твердой матрице не рассматривалась. Сложность этой задачи заключается в необходимости учесть не только кинетику уменьшения поверхностной энергии, но и изменение упругой энергии твердофазной системы два включения — матрица. Проще решить задачу о слиянии газовых включений, считая этот процесс аналогичным взаимному припеканию крупинок, в частности сферических. При этом можно рассматривать газонаполненную полость «как отрицательную крупинку ...». Частное решение этой задачи содержится в работах [84, 85].

Относительная роль механизмов, которые определяют кинетику слияния газовых включений, находящихся в контакте, зависит от линейного размера включений.

В изотермических условиях, с течением времени относительная роль механизмов может измениться в связи с изменением характерного расстояния массопереноса. В частности, можно проследить относительную роль поверхностной и объемной самодиффузии, сравнивая соответствующие потоки.

Безразмерное отношение потоков вещества поверхностной и объемной самодиффузии в область контактного перешейка запишется в виде:

$$\frac{I_S}{I} \sim \frac{D_S}{D} \frac{2\pi x a}{2\pi x r a} \sim \frac{D_S}{D} \frac{R \delta}{x^2},$$

где x — радиус контактного участка;

r — радиус кривизны контактного перешейка в области контакта двух сферических включений, радиусы которых равны R^* .

Для изотермических условий роль поверхностной диффузии в достижении данной степени слияния газовых включений, характеризуемой отношением $x/R = C$, будет возрастать с уменьшением линейного размера по-

* Величины x , r и R_0 при $x \ll R_0$ связаны соотношением $r \sim x^2/R_0$.

лости как $1/C^2R$. Поверхностная диффузия будет играть определяющую роль на начальной стадии процесса для полостей любого размера и эта роль сохранится до значений

$$\frac{x}{R} < \left(\frac{D_S}{D} \frac{a}{R} \right)^{1/2} \quad (10.30a)$$

Из формулы (10.30a) следует, что при $R \ll \frac{D_S}{D} a$ механизм поверхностной диффузии будет определять перенос массы вплоть до полного слияния полостей.

Данные о кинетике изменения формы коалесцирующих газонаполненных полостей могут быть источником



Рис. 32. Последовательные стадии (а, б и в) слияния заполненных газом полостей в медной пластинке [85]

сведений о величине коэффициента поверхностной самодиффузии, если именно она определяет эту кинетику. Возможность определения коэффициента поверхностной самодиффузии по данным о кинетике слияния газовых полостей была реализована в работе [85]. Расчет D_S был выполнен с использованием электронномикроскопических снимков [16] последовательных стадий процесса слияния двух гелиевых пузырьков в меди (рис. 32). Оказалось, что при 900°C $D_S = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$. Это значение хорошо совпадает с приведенными в литературе [20]. Такое совпадение дает основание считать, что слияние столкнувшихся гелиевых полостей в меди [16] осуществляется механизмом поверхностной самодиффузии.

Коалесценция в двумерном ансамбле движущихся включений

Выше в этом параграфе рассматривалась коалесценция включений, распределенных в объеме кристалла. Однако в ряде случаев включения образуются на некоторых выделенных поверхностях, например на внешней по-

верхности кристалла или на границах зерен, либо попадают на эти поверхности в процессе термической обработки. При этом включения оказываются связанными с границами значительными силами (см. п. 11) и в ряде случаев могут испытывать дальнейшее движение под действием внешних сил или в результате броуновского движения только вдоль выделенных поверхностей. В этих случаях возникает задача исследования коалесценции в двумерном ансамбле движущихся включений, рассмотренная М. Н. Ботвинко и М. А. Кривоглазом.

Кинетика коалесценции в поле внешних сил для двумерного ансамбля включений описывается такими же уравнениями (10.4), (10.7), как и для трехмерного ансамбля. Двумерный характер движения влияет лишь на выражение для числа столкновений $\mathfrak{N}(R_1, R_2)$. В отличие от трехмерного случая [см. формулу (10.2)] это выражение определяется не объемом цилиндра с площадью $\pi(R_1 + R_2)^2$ и высотой $|\vec{v}_1 - \vec{v}_2|$, а площадью прямоугольника с основанием $2(R_1 + R_2)$ (и той же высотой), т. е.

$$\mathfrak{N}(R_1, R_2) = 2(R_1 + R_2)|\vec{v}_1 - \vec{v}_2|. \quad (10.31)$$

Здесь R — радиус окружности, образованной при пересечении включения (не обязательно сферического) с поверхностью.

Так же как и в трехмерном случае, при помощи формул (10.4), (10.7) и (10.31) нетрудно оценить характерное время τ_{0S} удвоения характерного радиуса включений. Если скорости диффузионного движения заметно зависят от радиусов, т. е. $\left|\frac{dv}{dR}\right| \sim \frac{v}{R}$ (например, при механизме движения включений, связанном с поверхностными диффузионными потоками), то при достаточно широком начальном распределении включений, учитывая, что $\int f(R, t) dR \sim S_0 R_m^{-2}$, где S_0 — начальная площадь, занимаемая включениями на единице площади поверхности, получим оценку

$$\tau_{0S} \sim \frac{R_m}{S_0 v_m} \quad (10.32)$$

Здесь v_m — скорость включений с наиболее вероятным значением радиуса R_m . Если, например, $R_m \sim 3 \cdot 10^3 \text{ \AA}$, $S_0 \sim 3 \cdot 10^{-2}$, $v_m \sim 10 \text{ \AA/сек}$, то $\tau_{0S} \sim 10^4 \text{ сек}$.

Очевидно, что время τ_{0S} надо сравнить с характерным временем τ_S'' конкурирующего механизма коалесценции, обусловленной поверхностной диффузией отдельных примесных атомов или вакансий между включениями разного радиуса. Как следует из результатов работы [87], время τ_S'' имеет порядок

$$\tau_S'' \sim \frac{kT}{D_S' \gamma} \left(\frac{R_m}{a} \right)^4, \quad (10.33)$$

где D_S' — коэффициент поверхностной диффузии примесных атомов вдали от включения.

Если, например, $R_m \sim 3 \cdot 10^3 \text{ \AA}$, $T \sim 1000^\circ \text{ K}$, $\gamma \sim 0,1 \text{ мдж/см}^2$ ($\sim 10^3 \text{ эрг/см}^2$), то при $D_S' < 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ получаем $\tau_S'' > 10^4 \text{ сек}$, что превышает приведенную выше оценку τ_{0S} , и поэтому объединение включений в результате их движения играет основную роль. Для преобладающей роли этого механизма благоприятны относительно большие радиусы включений и очень большие внешние движущие силы. Желательно также, чтобы коэффициент поверхностной диффузии атомов матрицы D_S на границе включения с матрицей значительно превышал коэффициент поверхностной диффузии D_S' (если движение включений связано с поверхностными диффузионными потоками) либо чтобы вещество матрицы в результате растворения или испарения легко проходило через объем включения, причем чтобы в этом случае скорость включения лимитировалась условиями на границе включение — матрица (тогда $v \sim R$).

Если основную роль в перемещении включений играют поверхностные диффузионные потоки и скорость включений в соответствии с формулой (10.1) обратно пропорциональна их радиусу, то при больших временах $t \gg \tau_{0S}$ решение уравнений для функции распределения $f(R, t)$ будет стремиться к асимптотическому решению, получающемуся при помощи принципа подобия. Проводя такое же рассуждение, как выше в этом разделе, но используя для $\mathfrak{N}(R_1, R_2)$ выражение (10.31) и учитывая, что $h=0$, можно получить, что в случае твердых, жидких или пустых включений когда при объединении сохраняется их объем, число включений на единице площади

$N_{\text{вс}}(t)$, их средний радиус $\bar{R}_S(t)$ и площадь поверхности $S(t)$; занимаемая включениями, определяются асимптотическими формулами:

$$N_{\text{вс}}(t) = \frac{1,51}{Ct} = 1,51 N_{\text{вс}0} \frac{\tau_S}{t}; \quad \bar{R}_S(t) = 0,81 R_{S0} \left(\frac{t}{\tau_S} \right)^{1/3};$$

$$S(t) = S_0 \left(\frac{\tau_S}{t} \right)^{1/3}; \quad \tau_S = \frac{1}{N_{\text{вс}0} C}. \quad (10.34)$$

Здесь характерное время τ_S имеет тот же порядок, что и τ_{0S} . В формулах (10.34) $N_{\text{вс}0}$, S_0 , $R_{S0} = \sqrt{\frac{S_0}{\pi N_{\text{вс}0}}}$ — чис-

ло включений на единице площади, относительная доля площади, занимаемая включениями, и их средний квадратичный радиус в начальный момент времени.

Таким образом, при больших временах число включений на единице площади в этом случае убывает обратно пропорционально времени, средний радиус растет как $t^{1/3}$, а относительная площадь поверхности, занимаемая включениями, за счет роста радиуса (при неизменном общем объеме) убывает как $t^{-1/3}$.

В случае включений, заполненных инертным газом под лапласовским давлением, когда при объединении включений сохраняется не объем, а квадрат радиуса, при больших временах, как показывает расчет:

$$N_{\text{вс}}(t) = \frac{0,95}{Ct} = 0,95 N_{\text{вс}0} \frac{\tau_S}{t};$$

$$\bar{R}_S(t) = 0,94 R_{S0} \left(\frac{t}{\tau_S} \right)^{1/2};$$

$$S = \text{const}; \quad \tau_S = \frac{1}{N_{\text{вс}0} C}. \quad (10.35)$$

Здесь средний радиус растет пропорционально $t^{1/2}$.

В отсутствие внешних сил определенную роль может играть коалесценция, обусловленная броуновским движением. Выражение для числа столкновений $\mathfrak{N}(R_1, R_2)$ при броуновском движении в двумерном случае усложняется, поскольку в отличие от трехмерного случая диффузионный поток плотности вероятности к поверхности какого-либо включения не стремится к постоянному пределу

при $D_b t \gg R^2$, а логарифмически зависит от времени. Тем не менее с логарифмической точностью при выполнении условия $|\ln S_0| \gg 1$ для $\mathfrak{N}(R_1, R_2)$ оказывается справедливым выражение

$$\mathfrak{N}(R_1, R_2) = 4\pi [D_b(R_1) + D_b(R_2)] \ln^{-1} \left[\frac{D_b(R_1) + D_b(R_2)}{(R_1 + R_2)^2} \tau_{0S} \right]. \quad (10.36)$$

Из формул (10.4), (10.7), (10.36) и (6.19) следует оценка для характерного времени τ_{0S} при броуновском механизме коалесценции в случае, когда движение включений связано с поверхностными диффузионными потоками

$$\tau_{0S} \sim \frac{R_m^2}{S_0 D_S} \frac{R_m^4}{a^4}. \quad (10.37)$$

Отношение этой величины к времени обычной коалесценции (10.33) $\frac{\tau_{0S}}{\tau_S''} \sim \frac{R_m^2 \gamma}{S_0 kT} \frac{D_S'}{D_S}$ может быть

меньше единицы, только если отношение коэффициентов поверхностной диффузии D_S' и D_S очень мало. Только в этом случае механизм коалесценции, связанной с броуновским движением, может играть основную роль при достаточно малых R_m (когда τ_{0S} не очень велико). Например, при $R_m \sim 3 \cdot 10^{-6}$ см, $S_0 \sim 10^{-2}$, $D \sim 10^{-5}$ см²/сек согласно (10.37) $\tau_{0S} \sim 10^4$ сек. Асимптотические выражения для $N_{bS}(t)$, $S(t)$, $R_S(t)$ при больших временах, исследованные М. Н. Ботвинко и М. А. Кривоглазом, и в этом случае определяются степенными функциями t .

11. Взаимодействие включений с границами зерен

В результате направленного движения в поле внешних сил некоторые включения с течением времени будут выходить на границы зерен. В отсутствие внешних сил частицы второй фазы или поры также могут перемещаться к границе как вследствие рассмотренного в п. 8 механизма упруго-диффузионного взаимодействия пор с границей зерна, так и вследствие броуновского движения включений (см. п. 6). Кроме того, в ряде случаев уже

при возникновении гетерогенных систем (например, при затвердевании расплавов, содержащих нерастворимые включения, или при старении твердых растворов) включения выделяются преимущественно на границах зерен.

После того как по любой из указанных причин включение соприкоснется с границей зерна, между включением и границей возникнет значительное взаимодействие, связанное с силами межзеренного поверхностного натяжения и отличающееся от упругого взаимодействия границы с удаленным включением, рассмотренного в п. 8. Поэтому попавшие на границу включения оказываются закрепленными и для их отрыва требуются значительные силы, так что на границах зерен должно происходить постепенное накопление включений.

Появление включений на границах может сильно изменить свойства границ, например эффективную вязкость, привести к охрупчиванию границ и т. д. Вместе с тем уход частиц или пор из объема зерен также влияет на свойства кристалла. Появление на границах стопоров, которыми являются включения, должно сильно затормозить подвижность границ, т. е. скорость рекристаллизации. Если включения обладают заметной подвижностью, то они сами будут перемещаться вместе с границей. Такое совместное движение приводит в ряде случаев к определяющему влиянию включений на скорость рекристаллизации. С другой стороны, увлечение границей существенно влияет на кинетику поведения ансамбля включений, приводя к возникновению зон, свободных от включений, к повышенной скорости столкновений включений и их коалесценции вблизи движущейся границы и т. д.

*Сила взаимодействия включений
с границами зерен и эффективная вязкость
границ в гетерогенных системах*

Для оценки взаимодействия сферического включения с границей зерна рассмотрим простейший случай, когда можно пренебречь ориентационной зависимостью поверхностной энергии γ' на границе включения — матрица. Будем также считать что вклад энергии упругих напряжений в матрице вокруг включения несуществен (например, в случае газонаполненных пор, у которых лапла-

совское давление компенсируется давлением газа и общее давление P равно нулю).

Величина силы взаимодействия включения с межзеренной границей зависит от подвижности границы и от времени протекания рассматриваемого процесса. Если граница достаточно подвижна, то вблизи включения она должна искривиться таким образом, чтобы стать перпендикулярной поверхности включения.

Для оценки силы взаимодействия включения с границей в этом случае можно приближенно считать, что на единицу длины линии соприкосновения границы с включением будет действовать сила межзеренного поверхностного натяжения γ' , направленная по нормали к поверхности включения. Проекция этой силы на направление нормали к границе \vec{e}_z (единичный вектор \vec{e}_z направлен от центра сферы к границе) равна $\gamma' \cos \theta$. Сумма сил, приложенных ко всем участкам линии соприкосновения длиной $2\pi R \sin \theta$, равна [88]

$$\vec{F} = \pi R \gamma' \sin 2\theta \vec{e}_z. \quad (11.1)$$

Эта сила принимает максимальное значение $F_m = \pi R \gamma'$ при $\theta = 45^\circ$.

Более строгая оценка силы \vec{F} может быть произведена, если рассчитать изменение межзеренной поверхностной энергии U при введении включения на поверхность и определять силу, как производную — U . Это изменение связано как с уменьшением площади поверхности раздела между зернами на площадь «вырезаемого» частицей круга, так и с увеличением площади поверхности раздела вследствие искривления поверхности. Расчет [89] (проведенный в предположении, что сечение искривленной поверхности имеет гиперболическую форму) привел к значению

$$F_m = 3,46 R \gamma', \quad (11.2)$$

несколько большему, чем дает формула (11.1).

Если в рассматриваемой области температур межзеренная граница практически неподвижна, то для оценки силы взаимодействия нужно учесть, что появление сферической частицы, центр которой находится на расстоянии $L \leq R$ от границы, приведет к уменьшению поверхностной энергии между зернами на величину $U = \pi \gamma' (R^2 -$

— L^2) ($U=0$ при $L \geq R$). Вследствие этого на включение вблизи границы будет действовать сила $\vec{F} = -\frac{\partial U}{\partial L} \vec{e}_z$ равная

$$\begin{aligned}\vec{F} &= 2\pi\gamma' L \vec{e}_z = 2\pi\gamma' R \cos \theta \vec{e}_z \quad (L \leq R); \\ \vec{F} &= 0 \quad (L > R).\end{aligned}\quad (11.3)$$

При выводе формул (11.1) — (11.3) предполагалось, что толщина границы значительно меньше размеров включений. Из этих формул видно, что как для гибкой, так и для жесткой границы порядок величины максимальной силы F_m одинаков.

Если учесть упругую энергию в матрице, то сила \vec{F} не будет обращаться в нуль при $L > R$. Например, в случае пустых пор ($P = -2\gamma/R$) и упруго анизотропных кристаллов, рассмотренное в п. 8 упругое взаимодействие поры с границей между сильно разориентированными зернами при $L \sim R$ приводит к появлению силы $|\vec{F}| \sim \gamma R$, сравнимой с силой, определяемой формулой (11.2). Однако эта сила быстро убывает с ростом L [пропорционально $(R/2L)^4$].

Для того чтобы преодолеть силу взаимодействия (11.2) или (11.3) и оторвать включение от неподвижной границы, к включению необходимо приложить заметную внешнюю силу. Так, если внешние силы связаны с полем неоднородных напряжений, то для преодоления силы F_m градиенты напряжений должны достигать величины порядка $|\nabla \sigma_{ii}| \sim F_m/4R^3 \sim \gamma'/R^2$. При $\gamma' \sim 1$ дж/м² [10^3 эрг/см²], $R \sim 10^{-5}$ см $|\nabla \sigma_{ii}| \sim 10^{14}$ дж/м⁴ [10^{13} эрг/см⁴], так что при размерах зерен $L_3 \sim 10^{-4}$ см для случая, когда напряжения σ_{ii} имеют порядок $|\nabla \sigma_{ii}| L_3$, соответствующие напряжения $\sigma_{ii} \sim 10^8$ дж/м³ [10^9 эрг/см³] оказываются сравнительно большими и могут превышать предел текучести.

Если внешние силы связаны с градиентом температуры, то для преодоления силы F_m значения $|\nabla T|$ должны достигать величины порядка $|\nabla T| \sim \frac{\omega}{10\alpha k} \frac{F_m}{R^3} \sim \frac{\omega\gamma'}{\alpha k R^2}$. При $\gamma' \sim 1$ дж/м² [10^3 эрг/см²], $\omega \sim 10^{-23}$ см³, $\alpha \sim 10$, $R \sim 10^{-5}$ см значения $|\nabla T| \sim 10^5$ град/см превышают обычные градиенты температуры (но при $R \sim 10^{-4}$ см $|\nabla T| \sim 10^3$ град/см имеют достижимую величину). Поэтому

после диффузионного движения включений в поле внешних сил значительное число частиц или пор могут оказаться закрепленными на границах зерен и структура дисперсной системы существенно изменится.

Включения, закрепленные на границе, могут служить стопорами как для скольжения зерен вдоль границы, так и для ее нормального перемещения. Сначала рассмотрим влияние включений на скольжение зерен, скорость которого определяется эффективной вязкостью границы [10].

Разность напряжений на передней и задней границах зерна $\Delta\sigma$ приводит к появлению касательной, срезающей силы $\sim L_3^2 \Delta\sigma$ на боковых границах (считаем, что размеры зерен во всех направлениях имеют один порядок величины) и касательных напряжений $\sigma_t \sim \Delta\sigma$. Под действием этих напряжений в кристалле, не содержащем включений, при высоких температурах зерно будет двигаться со скоростью v_3 относительно соседнего зерна, причем v_3 пропорционально σ_t :

$$\sigma_t = \frac{\eta_S}{a} v_3. \quad (11.4)$$

Здесь η_S — вязкость границы, которая для сильно разориентированной границы по порядку величины равна [48]

$$\eta_S \sim kT/Da. \quad (11.5)$$

В гетерогенных системах включения, находящиеся на границах зерен, сильно затрудняют скольжение границ и могут привести к резкому возрастанию эффективной вязкости η_S . Если вязкостью самой границы (11.5) можно пренебречь, то касательные срезающие силы $\sim L_3^2 \Delta\sigma$ на боковых границах зерен оказываются приложенными к $\sim L_3^2/\rho_0^2$ включениям, закрепленным на этих границах (ρ_0 — среднее расстояние между частицами на границе). На каждую частицу будет действовать сила $F' \sim \rho_0^2 \Delta\sigma$. Если эта сила превысит силу F_m взаимодействия включения с границей, то включения, являющиеся твердыми частицами, будут выдавливаться с границ и окажется возможным легкое скольжение.

В случае жидких включений или газонаполненных пор при $F' > F_m$, где $F_m \sim U'/R \sim F_m(U' \sim \pi R^2 \gamma')$, скользящая граница сможет перерезать включения и также бу-

дет происходить легкое скольжение. Однако условие $F' > F_m$ в ряде случаев будет выполняться только при сравнительно больших напряжениях $\Delta\sigma$ ($\Delta\sigma \sim 10^8$ Дж/м³ [10^9 эрг/см³] при $\gamma' \sim 1$ Дж/см² [10^3 эрг/см²], $R \sim 10^{-5}$ см, $\rho_0 \sim 10^{-4}$ см).

Если же напряжения не очень велики и $F' < F_m$, то включения не будут выдавливаться или перерезаться и при низких температурах скольжение границы окажется невозможным. При высоких температурах оно будет сводиться к диффузионному перетеканию вещества матрицы вокруг включений. Принимая во внимание, что при этом вблизи частицы $|\nabla\sigma| \sim F'/R^3 \sim \Delta\sigma\rho_0^2/R^3$, и учитывая соотношения (5.22) и (5.24), нетрудно видеть, что скорости движения границы, определяемые процессами такого перетекания вещества, и соответствующие эффективные вязкости границы $\eta_S \sim \frac{a\Delta\sigma}{v_3}$ имеют порядки величины

$$v_3 \sim D \frac{\omega\Delta\sigma}{kT} \frac{\rho_0^2}{R^3}; \quad \eta_S \sim \frac{kT}{Da} \frac{R^3}{a\rho_0^2} \quad (11.6)$$

в случае преобладающей роли объемной диффузии в матрице и

$$v'_3 \sim D_S \frac{\omega\Delta\sigma}{kT} \cdot \frac{\rho_0^2 a'}{R^4}; \quad \eta_S \sim \frac{kT}{D_S a} \cdot \frac{R^4}{a^2 \rho_0^2} \quad (11.7)$$

в случае преобладающей роли граничной диффузии. Эффективные вязкости, соответствующие этим процессам, могут значительно превышать вязкость границы в кристалле без включений (11.5), если размеры включений и их плотности на границе достаточно велики [в случае (11.6), если $R/a \gg (\rho_0/R)^2$].

Понижая эффективную вязкость границ, включения могут также значительно уменьшать зернограницный пик внутреннего трения.

Увлечение включений движущейся границей

При рекристаллизации поликристаллов межзеренные границы совершают нормальные перемещения, вследствие чего одни зерна растут за счет других. Скорость движения границы обычно принимается пропорциональной

силе ΔG , действующей на единицу площади границы. При рекристаллизации пластически деформированных кристаллов под силой ΔG понимают разность энергий единицы объема пластически деформированного зерна и соседнего ненапряженного зерна.

В недеформированных поликристаллах увеличение среднего размера зерен связано с уменьшением поверхностной межзеренной энергии при росте больших зерен за счет исчезновения малых. Поскольку относительное изменение площади при смещении границы зерна обратно пропорционально его радиусу R_3 действующая на единицу площади сила ΔG в этом случае может быть описана приближенной формулой [89, 90]

$$\Delta G = \zeta' \gamma' \left(\frac{1}{R_{3.c}} - \frac{1}{R_3} \right), \quad (11.8)$$

где ζ' — безразмерная константа порядка единицы, а $R_{3.c}$ — имеет порядок среднего размера зерна (но отличается от него численным множителем).

При более строгом рассмотрении в формулу (11.8) должны были бы входить радиусы соседних зерен, а не средний радиус, однако это различие не влияет на порядковые оценки.

Появление включений на межзеренных границах может в существенной степени влиять на процессы роста зерен. Если в рассматриваемой области температур скорость диффузионного движения включений незначительна, то включения являются стопорами для границ зерен. Границы будут неподвижными до тех пор, пока движущая сила f , стремящаяся передвинуть границу, не превысит максимальную возвращающую силу $n_B F'_m$ со стороны n_B включений, находящихся на единице площади границы. Например, если в недеформированном поликристалле зерна растут за счет силы, определяемой формулой (11.8), то при достаточно малых радиусах зерен они смогут преодолевать силу $n_B F'_m = 2N_B R F'_m = \frac{3}{2\pi} \rho F'_m / R^2$ со стороны включений, хаотически распределенных в кристалле с объемной плотностью ρ (при числе включений в единице объема $N_B = \rho \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right)^{-1}$ на единицу площади поверхности в среднем приходится $2RN_B$ включений).

Однако начиная с некоторого среднего радиуса зерна R_3^* , сила $\Delta G = \zeta'' \gamma' / R_3^*$ ($R_{3c}^* \sim R_3^*$ и $\zeta'' \sim \zeta'$), окажется равной силе $n_B F_m'$ и тогда при обычном распределении зерен по размерам вокруг R_3^* их рост прекратится. При этом размер зерен R_3^* окажется связанным простым соотношением с объемной концентрацией включений и их радиусом R [90, 89]:

$$R_3^* = \zeta_1 \frac{R}{\rho}, \quad (11.9)$$

где $\zeta_1 \sim 1$ и учтено соотношение (11.2).

Иногда распределение зерен по размерам не сосредоточено в довольно узком интервале вблизи R_3^* и в кристалле имеются зерна, размер которых значительно превышает средний. В этом случае рост почти всех зерен оказывается заблокированным выделениями на их границах, но для нескольких самых больших зерен сила ΔG превышает возвращающую силу $n_B F$ и эти зерна будут расти за счет соседей при постоянных размерах других зерен поликристалла — аномальный рост зерен (подробнее см. [89, 90]).

Если в рассматриваемом интервале температур возможно диффузионное перемещение включений с заметной скоростью, то будет осуществляться другой механизм влияния частиц или пор на перемещение границ. Он связан с возможностью их диффузионного увлечения силами, действующими на включения со стороны межзеренной границы. При достаточно больших ΔG граница будет по-прежнему отрываться от включений, но при малых ΔG она не будет останавливаться, а будет двигаться с некоторой скоростью, которую может лимитировать скорость перемещения включений [55, 91].

Сначала рассмотрим случай, когда скорость движения включений значительно меньше скорости миграции границ в кристалле, не содержащем включений. Тогда скорость перемещения границ действительно лимитируется включениями, и в первом приближении можно считать границу неподвижной. При этом сила ΔG , вызывающая движение границы в отсутствие включений, при наличии n_B включений на единице площади границы почти уравнивается силой $F n_B$, действующей со стороны этих включений (в случае, когда $F = \Delta G / n_B < F_m$).

Таким образом, на каждое включение действует сила $F = \Delta G / n_B$. Силы, приложенные к включению и к различным участкам межзеренной границы, создают неоднородные напряжения, приводящие к диффузионному перемещению включения. Эти напряжения имеют сложную угловую зависимость. Вторая и более высокие гармоники напряжений приводят к искривлению поры или к уплотнению вещества матрицы вблизи твердой частицы, а первая гармоника — к движению включения как целого. С точностью до численного множителя ξ' порядка единицы скорость такого диффузионного движения под действием силы F можно определить по формулам п. 6, выведенным для более простого случая внешних сил, приложенных только к включению и имеющих простое распределение объемной плотности.

Если движение включения в основном обусловлено диффузионными потоками в объеме матрицы, то, как следует из соотношения (6.7), его скорость, равная скорости границы v_3 , определяется формулой

$$v_3 = \frac{3\Gamma_1' \xi'}{2\pi f} \frac{D\omega}{kT} \frac{\Delta G}{n_B R^3} \sim \frac{D\omega}{kT} \frac{\Delta G}{n_B R^3}. \quad (11.10)$$

В том случае, когда основную роль играют диффузионные потоки в объеме включения, согласно (6.12)

$$v_3 = \frac{3\xi'}{4\pi} \frac{D_A c_A^0 \omega}{f_A kT} \left(1 - \frac{f_A \omega_A}{\omega'} + \frac{f_A \Gamma}{3} \frac{\omega}{\omega'} \right) \frac{\Delta G}{n_B R^3} \sim \frac{D_A c_A^0 \omega^2}{10kT\omega'} \frac{\Delta G}{n_B R^3}. \quad (11.11)$$

Наконец, если радиус включений достаточно мал и основную роль играет поверхностная или граничная диффузия, то, как следует из формулы (6.8),

$$v_3 = \frac{\Gamma \xi'}{2\pi f_S} \frac{D_S a \omega}{kT} \frac{\Delta G}{n_B R^4} \sim \frac{1}{10} \frac{D_S a \omega}{kT} \frac{\Delta G}{n_B R^4}. \quad (11.12)$$

Согласно (11.10) — (11.12) влияние температуры на скорости миграции границы в основном определяется экспоненциальной температурной зависимостью факторов D , D_A^0 и D_S . Если в определенном интервале температур одновременно проявляются различные механизмы

диффузии, то температурная зависимость оказывается более сложной.

В случае, когда перемещение включений связано с диффузионными потоками в объеме включения или матрицы, скорость v_3 пропорциональна $(n_B R^3)^{-1}$ и определяется лишь общим объемом включений, находящихся на поверхности. При объединении закрепленных на поверхности включений скорость не меняется. Однако, если основную роль играют поверхностные диффузионные потоки, то скорость $v_3 \sim (n_B R^4)^{-1}$ уменьшается при таких процессах объединения включений.

Обычно включения содержатся не только на границе, но и в объеме зерна, и движущаяся граница захватывает все новые включения (оставляя за собой свободную от включений зону), причем их плотность на границе n_B растет со временем по закону $n_B = n_B^0 + N_B s$, где n_B^0 — начальная плотность частиц на границе, а s — путь, пройденный границей. Подставив это выражение для n_B в формулы (11.10) — (11.12) для $v_3 = \frac{ds}{dt}$, найдем, что скорость границы будет постепенно понижаться. Если начальной концентрацией n_B^0 можно пренебречь по сравнению с $N_B s$, то скорость и путь будут изменяться по простым законам [55, 92]:

$$v_3 = \sqrt{\frac{B \Delta G}{2 N_B t}}; \quad s = \sqrt{\frac{2 B}{N_B} \Delta G t}, \quad (11.13)$$

где B — коэффициент при $\Delta G/n_B$ в формулах (11.10) — (11.12) для v_3 и предполагается, что в рассматриваемом интервале времен ΔG неизменно.

Захват включений движущимися границами и образование свободных зон в объемах зерен должен приводить, с одной стороны, к охрупчиванию границ, а с другой — к понижению предела текучести в объеме зерен. Захлопывание малых зерен в результате движения их границ может приводить к образованию скоплений частиц с высокой плотностью [93].

При достаточно больших ΔG , когда значения v_3 , определяемые формулами (11.10) — (11.12), сравнимы с v_3^0 , скорость включений становится того же порядка, что и скорость границы v_3^0 в отсутствие включений. В этом слу-

чае движущая сила, действующая на единицу площади границы, равна не ΔG , а $\Delta G - n_B F$, а сила F , приходящаяся на включение, и скорость включения определяются соотношением (см. также [91])

$$v_3 = v_3^0 \frac{\Delta G - n_B F}{\Delta G} = v = BF. \quad (11.14)$$

Отсюда следует, что

$$F = \frac{v_3^0 \Delta G / n_B}{v_3^0 + B \frac{\Delta G}{n_B}}; \quad v = v_3^0 \frac{B \Delta G / n_B}{v_3^0 + B \Delta G / n_B}. \quad (11.15)$$

При достаточно больших силах, когда $\Delta G > F_m(n_B + B \frac{\Delta G}{v_3^0})$, граница оторвется от включений. Поскольку обычно существует распределение включений по размерам, сначала с границы будут уходить большие включения, а затем по мере нарастания скорости — включения малого радиуса. Заметим, что при больших скоростях границы $v_3 \sim v_3^0$ определенную роль может играть также влияние включений на коэффициент в зависимости v_3^0 от ΔG [94].

Экспериментальные исследования увлечения включений границами зерен

Взаимодействие макроскопических включений с границами зерен экспериментально может быть обнаружено по многим косвенным следствиям этого взаимодействия — торможению собирательной рекристаллизации, изменению кинетики ползучести, влиянию на зернограничный пик внутреннего трения и др. Некоторые из этих следствий будут рассмотрены в главе III. В данном разделе обсуждаются результаты непосредственного наблюдения взаимодействия движущейся границы с макроскопическими включениями, которые расположены на ней или встречаются на ее пути.

Как уже упоминалось, включения, находящиеся на межзеренных границах, могут играть роль препятствий в процессах взаимного смещения соседних зерен вдоль

границы и перемещения границы в направлении, близком к направлению нормали к ней (такое перемещение происходит, в частности, при собирательной рекристаллизации).

В первом процессе влияние включений сказывается на эффективной вязкости границ. В области небольших напряжений, не превосходящих предела линейной ползучести [95], деформирование кристаллического тела осуществляется в режиме ньютоновского течения ($\dot{\epsilon} \sim \sigma$). Кинетика деформации в этом случае определяется самосогласованными диффузионными потоками в пределах элементов структуры, имеющих границы раздела, которые играют роль источников и стоков вакансий. Необходимым условием действия механизма Набарро — Херинга — Лифшица [46—48] является возможность вязкого проскальзывания элементов структуры вдоль разделяющей их границы [48]. В отсутствие включений вязкость границы при действии этого механизма определяется соотношением (11.5).

Для того чтобы механизм диффузионной ползучести был эффективным и действовал в чистом виде, вязкость границы должна быть существенно меньше диффузионной вязкости элемента структуры, которая связана с его размером соотношением $\eta \sim L^2$. Макроскопические включения, расположенные на границе [как видно из формулы (11.6)], могут существенно повысить ее вязкость и, следовательно, затруднить или даже сделать практически невозможным самосогласованное деформирование элементов структуры реального кристалла.

Этот эффект отчетливо наблюдали в работе [96], в которой экспериментально изучали ползучесть сплава $\text{Cu} + 1\% \text{ Al}$. В образцах этого сплава дисперсные частицы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образовывались вследствие внутреннего окисления и преимущественно располагались на межзеренных границах. Испытания на ползучесть производились при 1000°C и $\sigma \approx 50 \div 30 \text{ н/м}^2$ ($5 \div 3 \text{ кг/см}^2$), что заведомо ниже предела линейной ползучести [95]. Диффузионная ползучесть также отчетливо наблюдалась в чистой меди при проведении опытов в аналогичных условиях [97]. Однако в образцах, содержащих включения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, диффузионная ползучесть оказывается подавленной вследствие увеличения вязкости границ в присутствии включений. Очевидно, при уменьшении количества

дисперсной фазы роль механизма диффузионной ползучести должна возрастать.

Дисперсные включения, которые расположены на границах между элементами структуры могут существенно



Рис. 33. Электронномикроскопические снимки смещающейся границы зерна аустенитной стали, на которой расположены карбидные включения [98]:

а — движение тройного стыка; б — движение границы

затруднить диффузионную ползучесть, делая пороговыми процессы рождения и поглощения вакансий этими границами [144—145].

Увлечение макроскопических включений движущейся границы отчетливо наблюдалось в работе [98] при изучении перемещения карбидных частиц $(\text{CrFe})_{23}\text{C}_6$ в нержавеющей аустенитной стали, захваченных движущейся границей. В этих опытах предварительно деформированные образцы подвергались отжигу при 900°C в течение 2 ч. Во время этого отжига происходило рекристаллизационное укрупнение зерен, сопровождающееся движением границ, на которых располагались карбидные включения (линейный размер включения был порядка $5 \cdot 10^{-5}$ см). Структуру границ с включениями изучали электронномикроскопическим методом реплик с оттенением. Как следует из электронномикроскопических снимков (рис. 33), движущаяся граница увлекает за собой расположенные на ней карбидные включения. Поскольку в местах, где ранее находились карбидные включения, после их ухода оставались примеси, на репликах, снятых с поверхности протравленного образца, обнаруживаются исходные и конечные положения цепочки включений на границах. К сожалению, в работе [98] отсутствуют данные, которые можно было бы использовать для оценки силы, вызывающей движение границы и поэтому нельзя выяснить механизм переноса вещества при перемещении карбидных включений.

Подробно увлечение частиц второй фазы движущимися границами экспериментально исследовано в работах [92, 93] (см. также [94]). Методом внутреннего окисления в образцах меди, содержавшей в виде примесей кремний, бериллий, бор и алюминий, создавали дисперсные частицы окислов SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 и Al_2O_3 . Частицы имели линейные размеры $\sim 1 \div 4 \cdot 10^{-5}$ см, их объемная доля составляла $\sim 1 \div 8 \cdot 10^{-3}$. При температурах опыта указанные частицы находились в различных структурных состояниях: SiO_2 — в аморфном; GeO_2 , B_2O_3 — в жидком, Al_2O_3 — в кристаллическом.

Локальное деформирование образца с целью создания области, в которой в процессе собирательной рекристаллизации должно происходить движение межзеренных границ, осуществлялось вдавливанием индентора. Метод деформирования приложением сосредоточенной

нагрузки весьма удобен для изучения взаимодействия движущейся границы с инородным включением. С удалением от точки приложения нагрузки локальная степень деформации монотонно убывает, а средний размер зерна

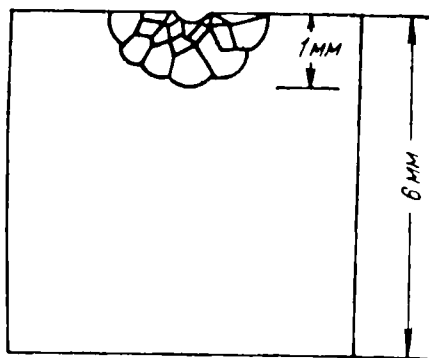


Рис. 34. Структура участка и схематическое изображение образца меди, деформированного внедрением индентора (структура — после отжига при 1000°C в течение 2 ч) [92]

увеличивается (рис. 34). Следовательно, в одном образце будут существовать границы, для движения которых требуется приложение различных сил; их величина по мере удаления индентора уменьшается от некоторой максимальной. Благодаря этому можно следить за взаимодействием между включениями и границами, движущимися с различными скоростями. Экспериментально наблюдавшееся [92, 93] смещение включений окислов было

мало по сравнению с протяженностью деформированной области ($\sim 10^{-2}$), поэтому можно считать, что на всем пути движения включения со стороны границы на него действует практически постоянная сила.

Фотографии, приведенные на рис. 35 и 36, свидетельствуют о том, что в процессе высокотемпературного от-

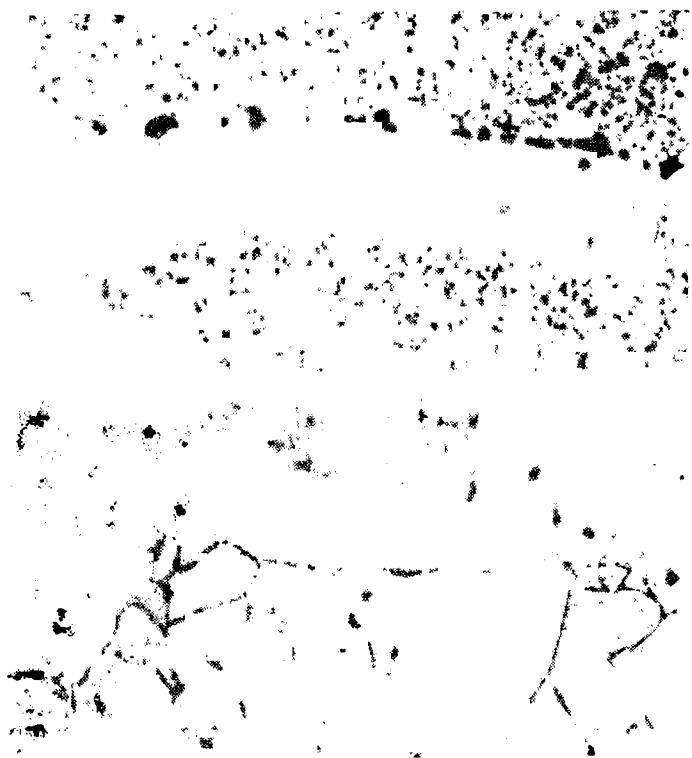


Рис. 35. Свободная от включений зона, находящаяся позади движущейся границы [93]:

a — $\times 1000$; *б* — $\times 120$

жига вблизи границ формируются зоны, свободные от включений окислов. Такие зоны, вообще говоря, могли бы образоваться вследствие растворения вещества включений, расположенных на некотором расстоянии от грани-

цы, последующего диффузионного переноса этого вещества к границе и конденсации на ней.

Этот процесс принципиально возможен, однако он не был определяющим в описанных опытах, поскольку зона,



Рис. 36. Последовательные стадии перемещения межзеренной границы в меди, содержащей включения SiO_2 , $T=950^\circ\text{C}$ [92]

свободная от включений, расположена по одну сторону от границы, а в процессе растворения — конденсации должна была бы формироваться зона, симметрично расположенная относительно границы. В опытах с образцами $\text{Cu} - \text{SiO}_2$ было также установлено, что увеличение числа включений на границе n_r лишь немного меньше числа включений, ранее находившихся в очистившейся зоне n_z (табл. 2). Это обстоятельство естественно объясняется увлечением включений движущейся границей. Небольшое отличие чисел n_r и n_z может быть следствием процесса коалесценции включений, расположенных на границе. О

Таблица 2

Движение включений SiO_2 в меди, увлекаемых движущейся границей

Время отжига, мин при 950°C	Среднее число частиц SiO_2 на участке границы длиной 10 мкм	Среднее число частиц, ушедших из приграничной зоны длиной 10 мкм
110	22	27 ± 6
170	33	37 ± 7
260	47	46 ± 8
440	52	68 ± 13

реальности такого процесса свидетельствует рис. 35, из которого видно, что некоторые включения на границе крупнее, чем в зерне.

В опытах установлено, что ширина приграничной зоны S , очищенной от включений, изменяется со временем по параболическому закону (11.13) (см. рис. 37).

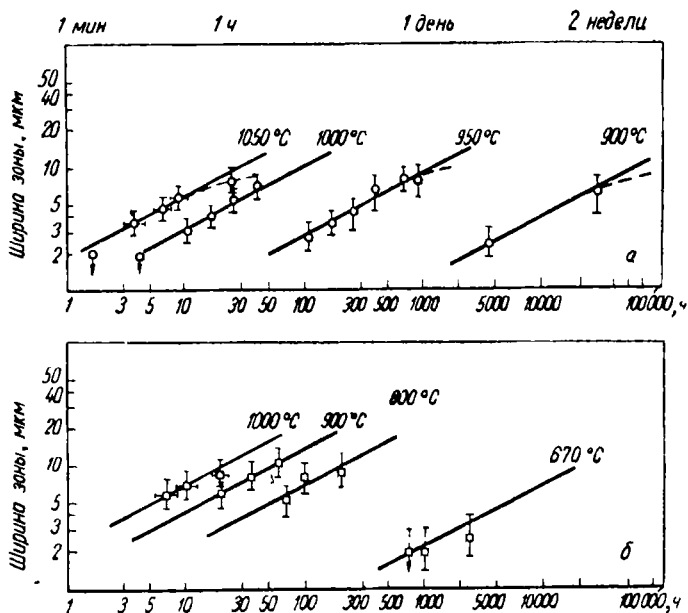


Рис. 37. Зависимость ширины свободной от включений зоны позади движущейся границы от времени изотермического отжига при различных температурах в системах $\text{Cu}-\text{SiO}_2$ (а) и $\text{Cu}-\text{GeO}_2$ (б) [92]

Зависимость смещения границы от радиуса включений аппроксимируется степенной функцией (рис. 38)

Принципиально важный результат описываемых опытов заключается в том, что зона, свободная от включений, образуется на некотором расстоянии от места внедрения индентора. Граница, движущаяся в наиболее искаженной области, не увлекает за собой включения; отрываясь от включений, она составляет их за собой. Эта особенность взаимодействия движущейся границы с

включениями количественно обсуждена ранее (см. стр. 167—172).

Механизм, определяющий движение включений, можно установить при помощи исследования температурой за-

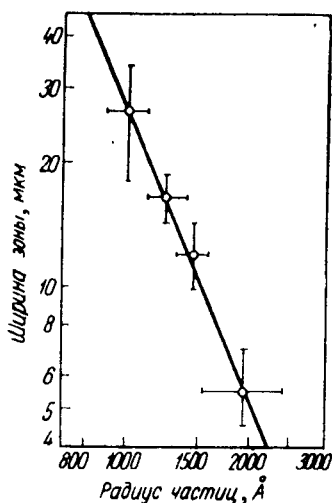


Рис. 38. Зависимость ширины свободной от включений зоны от радиуса включений (система Cu—SiO₂) [92]

висимости их подвижности. Подвижность включений, как видно из формулы (11.14), характеризует константа B , которая согласно (11.13) определяется на основании экспериментальных данных о временной зависимости смещения границы S при разных температурах.

Найденные в работах [92, 93] температурные зависимости подвижности включений окислов в меди представлены на рис. 39. Заштрихованные полосы соответствуют зависимостям $B(T)$, рассчитанным в предположении о том, что перенос массы при движении включения происходит либо механизмом диффузии по границе раздела включение — матрица (B_S),

либо механизмом диффузии в объеме матрицы (B_V), при этом учтен небольшой разброс значений радиусов включений. Ни первый, ни второй из названных механизмов не являются определяющими для движения включений B₂O₃, GeO₂ и SiO₂.

Как следует из рис. 40, подвижность этих частиц и вязкость соответствующих жидких или аморфных окислов, определенная в независимых опытах [99, 100], связаны соотношением $B \sim 1/\eta$. Это дает основание полагать, что движение окисных включений связано с диффузионно-вязким переносом вещества в объеме включения.

Частицы Al₂O₃ остаются практически неподвижными, что может быть следствием совершенства когерентной связи на границе между включением и матрицей, затрудняющей процесс образования и исчезновения вакансий на границе, необходимой для движения включения (см.

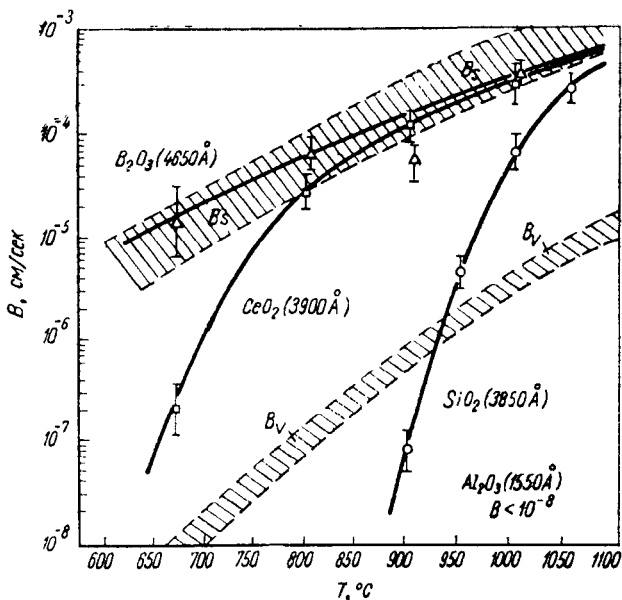


Рис. 39. Расчетные и экспериментальные зависимости подвижности (B) включений от температуры [92]

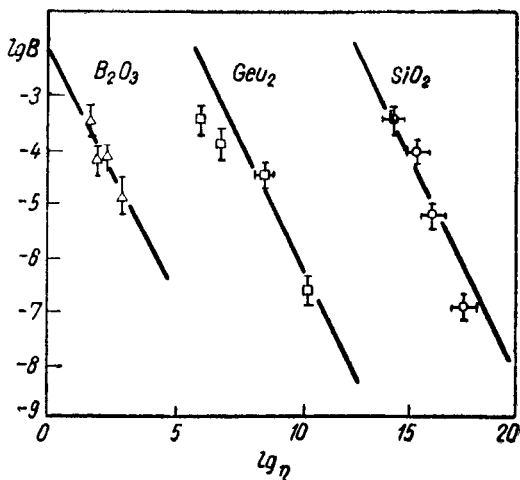


Рис. 40. Зависимость подвижности включений от их вязкости [92]

стр. 9). Такая когерентная связь возникает, если частица Al_2O_3 формировалась при внутреннем окислении. В тех случаях, когда включения Al_2O_3 вводили в никель или серебро путем механического смешения соответствующих порошков, граница некогерентна и включения были подвижны и легко увлекались смещающимися границами.

Разность свободных энергий между атомами в соседних зернах, необходимая для того, чтобы обусловленное ею движение границы сопровождалось увлечением инородных включений, может возникать не только при механическом деформировании. В частности, она возникает при нейтронном облучении кристаллических тел. Так, например, при облучении α -урана при 300°C потоком нейтронов $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ в течение ~ 1 ч накапливается энергия $\sim 3 \text{ Тдж/см}^3 \sim (3 \cdot 10^{19} \text{ эрг/см}^3)$. На границе между облученной и необлученной областями рекристаллизационное перемещение межзеренных границ осуществляется под влиянием значительных напряжений $\sim 300 \text{ Мн/м}^2$ ($\sim 3 \cdot 10^9 \text{ дин/см}^2$). Такие границы, перемещаясь, увлекают за собой газовые включения, радиус которых $\sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ [91].

Глава II

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

12. Особенности движения включений в поле внешних сил в твердых растворах

При диффузионном движении включений в двухкомпонентных кристаллах — твердых растворах, ионных кристаллах или других химических соединениях — возникает ряд особенностей по сравнению с кристаллами, содержащими атомы только одного типа. Освобождение объема, занимаемого движущимся включением, в случае двухкомпонентных кристаллов должно быть связано с диффузионными потоками атомов обоих типов. Подвижности же атомов первого и второго типов в поле внешних сил различны. Поэтому для поддержания одинаковой скорости ухода атомов разного типа с поверхности (или их прихода на поверхность) движущегося включения должны возникать градиенты концентрации атомов или дефектов (либо дополнительные неоднородные силовые поля), обеспечивающие согласование диффузионных потоков.

Такое кинетическое взаимодействие атомов разного типа, связанное с возникновением градиентов концентрации, может существенным образом влиять на движение включений в поле внешних сил в твердых растворах; в частности, возможно существенное изменение их скорости при добавлении небольшого количества примесных атомов. Кроме того, наряду с движением включений под действием внешних сил, рассмотренных в предыдущей главе, в твердых растворах оказывается возможным также их движение в поле градиента концентрации. Значительно большую роль, чем в однокомпонентных кристаллах, в твердых растворах играют нелинейные эффекты. Эти вопросы будут рассмотрены ниже (см. п. 12—14) для металлических и гомеопольярных твердых растворов. Затем (см. п. 15) будет обсуждаться движение включе-

ний в ионных кристаллах, в которых это движение имеет дополнительные особенности, связанные с зарядом ионов.

Диффузионные потоки в твердых растворах

Потоки атомов A и B в бинарном растворе AB при вакансионном механизме диффузии возникают вследствие элементарных процессов обмена местами атомов с соседними вакансиями. Величина этих потоков зависит от внешних сил и от градиента концентрации атомов, а также градиента концентрации вакансий. Явный вид выражений для диффузионных потоков оказывается различным в зависимости от соотношения между расстоянием l от источников до стоков вакансий и характерными длинами, на которых происходит изменение концентрации и внешних сил. В рассматриваемых здесь вопросах такой характерной длиной обычно является радиус включения R .

Если кристалл или зерно поликристалла достаточно совершенны и не содержат источников и стоков вакансий в своем объеме либо если расстояния l велики по сравнению с R , то концентрация вакансий в рассматриваемой точке не определяется концентрацией атомов, температурой и напряжениями в этой точке. Поэтому градиент концентрации вакансий надо рассматривать как независимую термодинамическую величину (обобщенную термодинамическую внешнюю силу), вызывающую диффузионные потоки атомов. В этом случае в отсутствие внешних сил диффузионные потоки \vec{I}_1 и \vec{I}_2 атомов A и B в системе решетки линейно зависят от градиентов концентраций $c_1(\vec{r})$ и $c_2(\vec{r})$ этих атомов и градиента концентрации вакансий $c_v(\vec{r})$:

$$\vec{I}_i = -N_0 D_i \nabla c_i + N_0 F_i \nabla c_v \quad (i = 1, 2). \quad (12.1)$$

Здесь D_1 и D_2 — коэффициенты объемной химической диффузии атомов A и B в отсутствие градиента концентрации вакансий. Они несколько отличаются (хотя имеют тот же порядок величины) от обычных коэффициентов химической диффузии \bar{D}_i , определяемых с учетом градиента равновесной концентрации вакансий, имеющегося в неоднородном растворе (см. стр. 186). Последнее слагае-

мое в формуле (12.1) учитывает, что направленный поток вакансий, пропорциональный градиенту их концентрации, приводит к противоположно направленным потокам атомов A и B . Потоки атомов являются величинами того же порядка, что и поток вакансий \vec{I}_v (в системе решетки $\vec{I}_1 + \vec{I}_2 + \vec{I}_v = 0$), т. е. F_i по порядку величины равны коэффициенту диффузии вакансий D_v и значительно превышают коэффициенты диффузии D_i :

$$F_i \sim D_v; D_i \sim c_v^0 D_v. \quad (12.2)$$

Аналогичным образом, потоки вакансий в совершенных кристаллах определяются как градиентом концентрации вакансий, так и градиентом концентрации атомов определенного типа, например атомов A . Из условий $\vec{I}_1 + \vec{I}_2 + \vec{I}_v = 0$, $c_1 + c_2 + c_v = 1$ и формулы (12.1) следует, что:

$$\begin{aligned} \vec{I}_v &= -N_0 D_v \nabla c_v - N_0 (D_2 - D_1) \nabla c_1; \\ D_v &= F_1 + F_2 + D_2. \end{aligned} \quad (12.3)$$

Если плотность источников и стоков вакансий в кристаллах высока и расстояния между ними малы по сравнению с характерными длинами задачи ($l \ll R$), то при рассмотрении диффузионных процессов физически бесконечно малый объем можно выбрать большим по сравнению с l . Средняя концентрация вакансий в таком элементе объема принимает (практически мгновенно при достаточно мощных источниках и стоках вакансий) равновесное значение, соответствующее концентрации, температуре и напряжениям в этой точке. В этом случае ∇c_v не является независимой термодинамической величиной, но однозначно определяется градиентами концентрации атомов, температуры и напряжений и является их линейной функцией. В связи с этим в формулах для диффузионных потоков можно исключить члены с градиентом концентрации вакансий, выразив ∇c_v через ∇c_i , ∇T и $\nabla \sigma_{ii}$ и соответствующим образом перенормировав коэффициенты при этих градиентах.

Например, если имеется только градиент концентрации атомов, то можно считать c_v функцией только концентрации c_1 атомов A и

$$\nabla c_v = \frac{\partial c_v^0}{\partial c_1} \nabla c_1 = \frac{\partial c_v^0}{\partial c_2} \nabla c_2 \quad (c_1 + c_2 \approx 1).$$

Поэтому диффузионные потоки (12.1) будут пропорциональны градиентам концентраций атомов и могут быть записаны в виде:

$$\vec{I}_i = -N_0 \bar{D}_i \nabla c_i, \quad (12.4)$$

где

$$\bar{D}_i = D_i - F_i \frac{\partial c_v^0}{\partial c_i}. \quad (12.5)$$

При рассмотрении поверхностных диффузионных потоков в растворах следует учесть, что в приповерхностном слое толщиной порядка межатомного расстояния a (в металлических и гомеополярных растворах) вследствие гиббсовского обогащения концентрации c_{Si} , отличаются от концентраций c_i в объеме кристалла на некоторые множители, зависящие от температуры и концентрации

$$c_{Si} = \chi'_i c_i; \quad \chi'_i = \chi'_i(c_i, T). \quad (12.6)$$

Этот эффект связан, в частности, с тем, что некоторые связи у поверхностных атомов оказываются оборванными, вследствие чего атомам определенного типа оказывается энергетически выгодным выход на поверхность. Очевидно, что при исследовании поверхностной диффузии необходимо рассматривать именно такие измененные концентрации c_{Si} .

На поверхности кристалла плотность источников и стоков дефектов обычно достаточно велика, осуществляется случай $l \ll R$ и устанавливается равновесная концентрация дефектов, соответствующая локальным условиям в рассматриваемом участке поверхности. Поэтому поверхностные диффузионные потоки, связанные с градиентом концентрации атомов, описываются формулами типа (12.4)

$$\vec{I}_{Si} = -N_0 a D_{Si} \nabla_S c_{Si}. \quad (12.7)$$

Здесь D_{Si} — коэффициент поверхностной химической диффузии (имеется градиент концентрации химического элемента, а не только радиоактивного изотопа) атомов i , отнесенный к одноатомному слою толщиной a (поток \vec{I}_{Si} , как и ранее, рассчитывается на единицу длины).

Выражения для диффузионных потоков атомов раствора в поле внешних сил являются обобщением аналогичных выражений для потоков атомов однокомпонентных кристаллов. Например, формула для объемных потоков атомов A или B металлического твердого раствора в электрическом поле является обобщением формулы (3.3):

$$\vec{I}_i = N_0 \frac{c_i D_i^*}{f_i kT} e z_i \vec{E}. \quad (12.8)$$

Здесь $i = 1, 2$;

D_1^* и D_2^* — коэффициенты самодиффузии атомов A и B , т. е. коэффициенты диффузии меченых атомов при наличии градиента их концентрации, но при равном нулю градиенте суммарной концентрации всех изотопов химического элемента (D_i^* отличаются от коэффициентов химической диффузии D_i и \bar{D}_i , определяемых при наличии градиентов концентраций химических элементов, см. например гл. IV в книге [101];

z_i — эффективный средний заряд ионов i , связанный и с непосредственной силой, действующей на ион в поле, и с силой электрического увлечения;

f_i — фактор корреляции для этих ионов в растворе (см. п. 3).

Следует иметь в виду, что формула (12.8) является полуфеноменологической, входящие в нее параметры D_i^* , z_i и f_i получаются в результате достаточно сложного усреднения и не имеют такого простого физического смысла, как в случае однокомпонентных кристаллов. Так, вероятность появления вакансии рядом с данным ионом i и вероятность диффузионного перескока иона в эту вакансию, которые определяют коэффициент самодиффузии D_i^* , существенно зависят от того, какого типа ионы (A или B) находятся в соседних узлах решетки. При различных конфигурациях соседних ионов энергии активации соответствующих элементарных процессов диффузии должны быть различными. Коэффициент самодиффузии получается в результате усреднения

по таким конфигурациям и для двухкомпонентных кристаллов не характеризуется единой энергией активации, как в однокомпонентных кристаллах, поэтому зависимость D_i^* от $1/T$ в твердых растворах должна быть не экспоненциальной, а более сложной. Однако анализ показывает, что в обычных (не очень широких) интервалах изменения температуры получается зависимость D_i^* от $1/T$, которую можно достаточно точно аппроксимировать экспоненциальной функцией, хотя энергия активации Q_i и предэкспоненциальный множитель D_{0i}^* в аппроксимационной формуле

$$D_i^* = D_{0i}^* \exp\left(-\frac{Q_i}{kT}\right) \quad (12.9)$$

являются эффективными величинами и не имеют наглядного физического смысла (подробнее см. гл. IV в книге [101]).

Заполнение внешних электронных оболочек i -того иона и сечение рассеяния электронов этим ионом, находящимся у вершины потенциального барьера, также должны зависеть от конфигураций соседних ионов. Поэтому силы, действующие на i -тый ион в электрическом поле, в различных конфигурациях различны и эффективный заряд z_i (определяемый как отношение силы к $e\vec{E}$) должен быть определен как среднее по конфигурациям соседних ионов раствора. Существенно, что вероятности различных окружений данного иона ионами A и B (различных конфигураций) зависят как от состава раствора, так и от температуры. Поэтому z_i должны быть функциями концентрации и температуры.

Еще большую роль могут играть зависимости от концентрации и температуры фактора корреляции f_i в некоторых растворах. Это связано с тем, что энергии связи вакансии с атомами разного типа в растворах могут существенно различаться. В комплексах вакансии — примесный атом или вакансия — примесные атомы корреляция между последовательными обходами местами вакансии и соседнего атома может быть значительно больше, чем в однокомпонентных кристаллах, где все положения по соседству с вакансией эквивалентны. С повышением температуры комплексы будут распа-

даться и ситуация станет более близкой к случаю идеальных кристаллов.

Поэтому хотя в однокомпонентных кристаллах фактор f обычно близок к единице и определяется только кристаллической структурой, в растворах факторы f_i могут быть значительно меньше единицы и сильно зависеть от температуры и состава раствора [102]. Следует отметить, что при обработке экспериментальных данных по электропереносу в сплавах с помощью формулы типа (12.8), в которой не учитывается (или считается постоянным) фактор корреляции f_i можно прийти к ошибочному выводу о сильной температурной и концентрационной зависимости эффективного заряда, значительно более сильной, чем фактическая зависимость (которая также имеет место в твердых растворах).

Выражение для объемных диффузионных потоков атомов раствора в поле градиента температуры имеет вид, аналогичный (2.1)

$$\vec{I}_i = -N_0 \frac{c_i \alpha_i}{T} D_i^* \nabla T. \quad (12.10)$$

Как и для потоков в электрическом поле, коэффициенты α_i получаются в результате усреднения по конфигурациям и могут сильно зависеть от состава раствора и температуры (в α_i включены обратные факторы корреляции $1/f_i$ и слагаемые, учитывающие эффекты увлечения диффундирующих ионов потоками фононов и электронов в поле градиента температуры).

Очевидно, что потоки атомов в неоднородном поле температуры связаны не только с градиентом температуры, но и с градиентом концентрации вакансий. Однако если расстояния l между источниками и стоками вакансий малы по сравнению с характерными длинами L , на которых происходит заметное изменение температуры и состава вдали от включения, а на поверхности включения имеется достаточное количество источников и стоков, то в стационарном состоянии, когда $\Delta T = 0$ и $\Delta c_v = 0$, как и в случае однокомпонентных кристаллов

(см. п. 2), $\nabla c_v = \frac{\partial c_v^0}{\partial T} \nabla T$, и слагаемое, пропорциональное ∇c_v , может быть включено в выражение (12.10). Величины α_i в этой формуле являются соответствующим образом перенормированными коэффициентами.

Аналогичным образом выражения для поверхностных диффузионных потоков \vec{I}_{Si} атомов A и B раствора $A-B$ в поле градиента температуры, в электрическом поле или в неоднородном поле напряжений получаются обобщением формул (2.2), (3.6) и (5.13) для однокомпонентных кристаллов и имеют вид:

$$\vec{I}_{Si} = -N_0 c_{Si} \frac{\alpha_{Si}}{T} D_{Si}^* a \nabla_s T; \quad (12.11)$$

$$\vec{I}_{Si} = N_0 c_{Si} \frac{D_{Si}^* a}{f_{Si} kT} e z_{Si} \vec{E}_s; \quad (12.12)$$

$$\vec{I}_{Si} = N_0 c_{Si} \omega_{Si} \frac{D_{Si}^* a}{3 f_{Si} kT} \nabla_s \sigma_{ii}. \quad (12.13)$$

Здесь D_{Si}^* — коэффициент поверхностной самодиффузии (диффузии меченых атомов) атомов i (вообще говоря, отличающийся от коэффициента D_{Si} поверхностной химической диффузии);

z_{Si} , f_{Si} — эффективный заряд и фактор корреляции;
 ω_{Si} — величины порядка атомных объемов.

Как и в формулах для объемных потоков, эти параметры имеют полуфеноменологический характер, получаются в результате усреднения по конфигурациям и, вообще говоря, сильно зависят от концентрации и температуры.

Во всех приведенных выражениях диффузионные потоки атомов в твердых растворах определялись в системе координат, связанной с кристаллической решеткой. По определению в этой системе координат поток узлов отсутствует, т. е. суммарный поток атомов A и B и вакансий обращается в нуль:

$$\vec{I}_1 + \vec{I}_2 + \vec{I}_v = 0. \quad (12.14)$$

В то же время вещество (т. е. атомы A и B) в системе решетки будет перемещаться в направлении, противоположном потоку вакансий. Средняя скорость движения атомов $\vec{v}_a(\vec{r})$ равна произведению суммарного потока $\vec{I}_1 + \vec{I}_2$ на атомный объем

$$\vec{v}_a(\vec{r}) = \omega(\vec{I}_1 + \vec{I}_2) = -\omega\vec{I}_v. \quad (12.15)$$

Поскольку границы кристалла перемещаются вместе с веществом, формула (12.15) определяет, в частности, скорость границ в системе, связанной с решеткой. Потoki вакансий при этом, очевидно, должны соответствовать рассматриваемой точке границы.

Исчезновение или образование вакансий в объеме кристалла или на его концах, постоянно происходящее в процессе диффузии, приводят к застройке новых или к стравливанию существующих атомных плоскостей. В результате должна происходить непрерывная диффузионная деформация — перестройка кристаллической решетки и ее перемещение.

В связи с тем что решетка сама перестраивается и перемещается, в ряде случаев удобнее рассматривать диффузионные потоки не в системе координат кристаллической решетки, а в системе, связанной с веществом кристалла в рассматриваемой точке или у границ кристалла. Поскольку решетка движется относительно вещества со скоростью $-\vec{v}_a$, для перехода к потокам \vec{I}_i^m в системе координат вещества надо вычесть из потоков \vec{I}_i в системе решетки произведения $\vec{v}_a(\vec{r})N_i$, где $N_i = N_{0c_i}$ — число атомов i ($i=A, B$) в единице объема. Если, например, плотность источников и стоков вакансий велика и $l \ll R$, то в системе координат, локально связанной с веществом в данной точке, согласно (12.4), (12.15) поток атомов A или B равен

$$\begin{aligned} \vec{I}_i^m = & -N_0\bar{D}_i\nabla c_i - \vec{v}_a(\vec{r})N_i = -N_0\bar{D}_i\nabla c_i + \\ & + N_0c_i(\bar{D}_1\nabla c_1 + \bar{D}_2\nabla c_2) = -N_0\tilde{D}\nabla c_i. \end{aligned} \quad (12.16)$$

В этой формуле \tilde{D} — коэффициент взаимной диффузии

$$\tilde{D} = c_1\bar{D}_2 + c_2\bar{D}_1, \quad (12.17)$$

и учтено, что $c_1 + c_2 = 1$, $\nabla c_1 = -\nabla c_2$ (в пренебрежении малыми слагаемыми c_v и ∇c_v). В отличие от потоков атомов поток вакансий при переходе от одной системы координат к другой изменяется на малую величину $-\vec{v}_a(\vec{r})N_v$ ($N_v = N_{0c_v}$ — число вакансий в элементе объема), пропорциональную квадрату концентрации ва-

кансий c_v . Этим различием практически всегда можно пренебречь.

В ряде задач наиболее естественной является система координат, связанная с внешней границей кристалла, от которой удобно отсчитывать положения различных участков внутри кристалла. Непрерывная перестройка решетки приводит к тому, что каждый участок решетки в этой системе координат будет перемещаться с некоторой скоростью $\vec{w}(\vec{r})$.

При этом если диффузионные потоки неоднородны в пространстве, то решетка будет не только смещаться, но и деформироваться, причем относительное изменение какого-либо элемента объема $\delta V(\vec{r})$ в единицу времени, очевидно, будет равно

$$\frac{1}{\delta V} \frac{d\delta V}{dt} = \text{div } \vec{w}(\vec{r}). \quad (12.18)$$

Поскольку в процессе диффузии кристалл остается сплошным (мы ограничиваемся здесь случаями диффузии без образования пор) и плотность узлов не меняется, изменение объема (12.18) может происходить только за счет того, что некоторое избыточное число вакансий при диффузии попадает в объем δV и исчезает в стоках вакансий этого объема. Одновременно такое же число атомов покидает рассматриваемый элемент кристаллической решетки и его объем уменьшается. Наоборот, если источники в объеме δV генерируют вакансий больше, чем поглощают стоки этого объема, то при уходе вакансий из рассматриваемого элемента кристалла в него будут попадать новые атомы, увеличивающие число узлов, а следовательно, и объем элемента. Соответствующее относительное изменение объема в единицу времени

$$\frac{1}{\delta V} \frac{d\delta V}{dt} = -\omega \frac{\partial N_v}{\partial t} = \omega \text{div } \vec{J}_v. \quad (12.19)$$

следует приравнять выражению (12.18). При этом получается дифференциальное уравнение для скорости решетки $\vec{w}(\vec{r})$

$$\text{div } \vec{w}(\vec{r}) = \omega \text{div } \vec{J}_v. \quad (12.20)$$

В простейшем одномерном случае, когда изменение

концентрации и движущие силы направлены вдоль оси x , все величины зависят только от одной координаты x . Тогда уравнение (12.20) легко интегрируется, давая соотношение между скоростью решетки и потоком вакансий в данной точке:

$$w_x(x) = \omega \int_{x_0}^x \frac{dI_{vx}}{dx} dx = \omega [I_{vx}(x) - I_{vx}(x_0)]. \quad (12.21)$$

Здесь $I_{vx}(x)$ и $I_{vx}(x_0)$ — потоки вакансий в рассматриваемой точке x и на границе — в точке x_0 , причем по определению в данной системе координат эта граница неподвижна.

Нормальная составляющая скорости какого-либо элемента поверхности включения при движении, обусловленном диффузионными потоками в объеме матрицы, равна нормальной составляющей скорости вещества матрицы вблизи этого элемента поверхности. В системе координат, связанной с кристаллической решеткой матрицы, в соответствии с (1.1) эта скорость определяется формулой (12.15). Однако при высокой плотности источников и стоков вакансий удобнее определять скорость включений не относительно решетки, а относительно вещества матрицы, т. е. в конечном счете относительно ее внешних границ.

Например, можно с этой целью рассматривать скорость включения $\vec{v}(r_s)$ относительно участков вещества, которые находятся на расстоянии r от включения, большим по сравнению с его радиусом R , но малым по сравнению с характерными длинами L , на которых происходит заметное изменение концентрации и движущих сил в матрице, удаленной от включения. Поскольку $r \ll L$, на расстояниях $\sim r$ кристаллическая решетка не успевает заметно изменить свою скорость и величина $\vec{w}(r)$ может считаться постоянной (хотя скорость вещества вследствие изменения движущих сил заметно меняется в области $r \sim R$). Поэтому для перехода от скорости \vec{v}' в системе координат решетки к скорости \vec{v} в системе координат вещества вдали от включения, как и в формуле (1.6), достаточно вычесть из \vec{v}' скорость (12.15) перемещения вещества в этой области r относительно решетки:

$$\vec{v} = \vec{v}' + \omega \vec{I}_{v\infty}, \quad (12.22)$$

где поток $\vec{I}_{v\infty}$ соответствует указанной области кристалла, удаленной от включения с $R \ll r \ll L$.

Если вдали от включения распределение концентрации, температуры и потенциалов внешних сил является одномерным, то в соответствии с формулой (12.21) скорость вещества относительно внешней границы в области $R \ll r \ll L$ с координатой x равна

$$\vec{v}_a(x) + \vec{w}(x) = -\omega \vec{I}_v(x_0)$$

и определяется только потоком вакансий у границы. Следовательно, скорость включения относительно границы \vec{v}_B равна

$$\vec{v}_B = \vec{v} + \vec{v}_a(x) + \vec{w}(x) = \vec{v}' + \omega [\vec{I}_{v\infty}(x) - \vec{I}_v(x_0)]; \quad (12.23)$$

Скорости движения включений в твердых растворах связаны с суммарными диффузионными потоками атомов A и B такими же соотношениями, как и для однокомпонентных кристаллов (см. п. 1). Однако в случае твердых растворов должны иметь место также более детальные соотношения, которые вытекают из условий массового баланса, составленного отдельно для атомов A и B . Очевидно, что общее число атомов i ($i=A, B$), которые уносятся в единицу времени от какого-либо элемента участка поверхности включения с площадью dS всеми диффузионными потоками $\vec{I}_i, \vec{I}_{Si}, \vec{I}'_i$ атомов i (в объеме и на поверхности матрицы и в объеме включения), должно быть равно числу $N_i \vec{v}' n dS = N_0 c_i \vec{v}' n dS$ атомов i , содержащихся в элементе объема $\vec{v}' n dS$, который занимает в единицу времени включение, движущееся со скоростью \vec{v}' . Отсюда следует, что в системе решетки матрицы скорость участка поверхности $\vec{v}'(\vec{r}_S)$ связана с диффузионными потоками соотношениями

$$\begin{aligned} \vec{v}'(\vec{r}_S) \vec{n}(\vec{r}_S) c_i &= \omega [\vec{I}_i(\vec{r}_S) - \vec{I}'_i(\vec{r}_S)] \vec{n}(\vec{r}_S) + \\ &+ \omega \operatorname{div}_S \vec{I}_{Si}, \quad (i=1,2) \end{aligned} \quad (12.24)$$

Эти два соотношения в бинарных растворах могут выполняться одновременно только при условии, что происходит перераспределение концентрации вокруг движущегося включения.

В системе координат, связанной с веществом, удаленным от включения (в области $R \ll r \ll L$), как следует из формул (12.24), (12.22), будут иметь место соотношения, являющиеся обобщением соотношения (1.12) для однокомпонентных растворов

$$\vec{v}(\vec{r}_S) \vec{n}(\vec{r}_S) c_i = \omega [\vec{l}_i(\vec{r}_S) - \vec{l}_i(\vec{r}_S) + c_i \vec{l}_{v\infty}] \vec{n}(\vec{r}_S) + \\ + \omega \operatorname{div}_S \vec{l}_{Si} \quad (i = 1, 2). \quad (12.25)$$

Формулы (12.24), (12.25) и приведенные выше в этом разделе выражения для диффузионных потоков позволяют определить скорости включений в поле различных движущих сил. Обычно некоторыми слагаемыми в правых частях этих выражений можно пренебречь. Далее сначала будет рассмотрен случай, когда можно пренебречь диффузионными потоками в объеме матрицы, а затем в п. 13 будет обсуждена роль этих потоков.

Диффузионное движение включений в твердых растворах, обусловленное диффузионными потоками на поверхности матрицы

Для иллюстрации особенностей движения включений в твердых растворах рассмотрим перемещение, вызванное градиентом температуры, когда в изучаемом интервале температур и радиусов включений существенны только поверхностные диффузионные потоки [12].

Эти потоки определяются формулой (12.11). Поскольку поверхностная подвижность атомов разного типа не одинакова, градиент температуры вызовет более быстрое движение атомов одного типа по поверхности включения, атомы же другого типа будут отставать. Вследствие этого возникнет неоднородное распределение поверхностной концентрации в матрице на границе с включением, что в свою очередь вызовет диффузионные потоки (12.7), которые добавятся к температурным диффузионным потокам (12.11) и будут компенсировать различие подвижностей атомов А и В. Процесс нараста-

ния неоднородности концентрации будет идти до тех пор, пока результирующие потоки атомов A и B не станут согласованными и не приведут в соответствии с (12.25) к одинаковой скорости движения включения. Такое согласование практически закончится через время порядка периода релаксации (1.10), после чего распределение поверхностной концентрации в матрице будет стационарным и скорость включения примет постоянное предельное значение.

В рассматриваемом случае, когда диффузионные потоки в объеме матрицы не играют роли, вещество матрицы можно считать неподвижным относительно ее решетки и формулы (12.24) и (12.25) для скоростей включений становятся тождественными ($\vec{v}' = \vec{v}$). Полагая в выражении (12.25) $\vec{I}_i = \vec{I}' = \vec{I}_{v\infty} = 0$ и определяя поверхностные диффузионные потоки \vec{I}_{Si} по формулам (12.7) и (12.11), получим систему уравнений для определения скорости включения и неоднородности поверхностной концентрации:

$$\left. \begin{aligned} \vec{v}(\vec{r}_S) \vec{n}(\vec{r}_S) c_1 + a D_{S1} \Delta_S c_{S1} &= -c_{S1} \frac{\alpha_{S1}}{T} D_{S1}^* a \Delta_S T; \\ \vec{v}(\vec{r}_S) \vec{n}(\vec{r}_S) c_2 + a D_{S2} \Delta_S c_{S2} &= -c_{S2} \frac{\alpha_{S2}}{T} a D_{S2}^* \Delta_S T; \\ (c_{S1} + c_{S2} &= 1). \end{aligned} \right\} \quad (12.26)$$

Решая эту систему и учитывая, что $\Delta c_{S2} = -\Delta c_{S1}$, получим

$$\vec{v}(\vec{r}_S) \vec{n}(\vec{r}_S) = -\frac{a}{T} \frac{c_{S1} \alpha_{S1} D_{S1}^* D_{S2} + c_{S2} \alpha_{S2} D_{S2}^* D_{S1}}{c_1 D_{S2} + c_2 D_{S1}} \Delta_S T; \quad (12.27)$$

$$\Delta_S c_{S1} = -\frac{1}{T} \frac{\alpha_{S1} D_{S1}^* c_2 c_{S1} - \alpha_{S2} D_{S2}^* c_1 c_{S2}}{c_1 D_{S2} + c_2 D_{S1}} \Delta_S T. \quad (12.28)$$

Из формул (12.27), (2.10) и (2.19) видно, что скалярное произведение $\vec{v}(\vec{r}_S) \vec{n}(\vec{r}_S)$ пропорционально $\cos \theta$. В стационарном состоянии, когда скорости различных участков поверхности $\vec{v}(\vec{r}_S) = \vec{v}$ одинаковы, это соотношение может иметь место только при сферической фор-

ме включения. Таким образом, в случае поверхности с изотропными свойствами включение в твердом растворе сохраняет при движении сферическую форму, как и в однокомпонентном кристалле. Скорость \vec{v} поступательного движения включения в растворе, как следует из формул (12.27), (2.10) и (2.19) равна

$$\vec{v} = 2(1 + \kappa) \frac{a}{R} \frac{1}{T} \frac{c_{S1} \alpha_{S1} D_{S1}^* D_{S2} + c_{S2} \alpha_{S2} D_{S2}^* D_{S1}}{c_1 D_{S2} + c_2 D_{S1}} \nabla T_{\infty}. \quad (12.29)$$

Как видно из формул (12.28) и (2.10), изменение концентрации δc_{S1} атомов A в матрице на границе с включением, связанное с движением включения в поле градиента температуры, также пропорционально $\cos \theta$ и разности температур на концах включения

$$\delta c_{S1} = -(1 + \kappa) \frac{1}{T} \frac{\alpha_{S1} D_{S1}^* c_2 c_{S1} - \alpha_{S2} D_{S2}^* c_1 c_{S2}}{c_1 D_{S2} + c_2 D_{S1}} \times \\ \times R |\nabla T_{\infty}| \cos \theta. \quad (12.30)$$

Величина δc_{S1} определяется разностью подвижностей атомов A и B на поверхности включения в поле градиента температуры, взятых с весами $c_{S1} c_2$ и $c_{S2} c_1$. Поскольку $|\alpha_{Si}| \sim 1-10$, а изменение температуры $R |\nabla T_{\infty}|$ на расстояниях порядка радиуса включения обычно на несколько порядков, меньше температуры T , изменение концентрации $|\delta c_{S1}|$, как правило, намного меньше единицы, что обеспечивает возможность применения в этом случае линейной теории.

Выражение (12.29) для скорости включения в твердом растворе может быть представлено в более простой (но приближенной) форме, если воспользоваться известным соотношением [103] феноменологической теории диффузии, связывающим коэффициенты химической диффузии и самодиффузии. Для поверхностной диффузии это соотношение имеет вид:

$$D_{Si} = D_{Si}^* \frac{c_{Si}}{kT} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_{Si}}, \quad (12.31)$$

где μ_1 и μ_2 — химические потенциалы атомов A и B в растворе. Хотя при выводе (12.31) не был принят во внимание механизм диффузии и это соотношение не яв-

ляется точным, оно все же удовлетворительно описывает связь между D_i и D_i^* во многих растворах (см. подробнее обзоры [104, 105, 101]). Подставляя формулу (12.31) в (12.29) и учитывая соотношение Гиббса — Дюгема (для «фазы» — поверхностного слоя раствора)

$$c_{S1} \frac{\partial \mu_1}{\partial c_{S1}} = c_{S2} \frac{\partial \mu_2}{\partial c_{S2}}, \quad (12.32)$$

получим

$$\vec{v} = 2(1 + \kappa) \frac{a}{R} \frac{c_{S1} \alpha_{S1} + c_{S2} \alpha_{S2}}{T} D_{S\text{эфф}} \nabla T_\infty, \quad (12.33)$$

где

$$D_{S\text{эфф}} = \frac{D_{S1}^* D_{S2}^*}{c_1 D_{S2}^* + c_2 D_{S1}^*}. \quad (12.34)$$

При $c_1 = 1$ очевидно, что $c_{S1} = 1$, $c_{S2} = 0$, $D_{S\text{эфф}} = D_{S1}^*$ и формулы (12.29), (12.33) переходят в формулу (2.21) для однокомпонентных кристаллов. В общем случае растворов произвольного состава эти формулы позволяют рассмотреть концентрационную зависимость подвижности включения, если известны концентрационные зависимости термодиффузионных отношений и коэффициентов диффузии компонентов.

Как видно из формул (12.29) и (12.33), добавление небольшого количества малоподвижных атомов B к кристаллу, состоящему из атомов A , может резко уменьшить скорость движения включения по сравнению со скоростью его перемещения в однокомпонентном кристалле A , даже если коэффициент самодиффузии D_{S1}^* при таком легировании остается почти неизменным. Значительное уменьшение $D_{S\text{эфф}}$, а следовательно, и скорости будет иметь место, если D_{S2} окажется настолько меньше D_{S1} , что даже при малых c_2 величина $c_2 \left(\frac{D_{S1}}{D_{S2}} - 1 \right)$ станет сравнимой с единицей (или будет значительно больше единицы). В этой области малых концентраций, где $1 \gg c_2 \gg \frac{D_{S2}}{D_{S1}}$, скорость включения обратно пропорциональна c_2 . В то же время

заметное увеличение скорости включения при добавлении небольшого количества примесных атомов, как следует из формул (12.29) и (12.33), возможно только в том случае, когда подвижности примесных атомов сильно возрастают при легировании.

Возможность резкого уменьшения скорости включения при легировании связана с тем, что поверхностные диффузионные потоки в растворах, обеспечивающие движение включения, должны быть согласованными и скорость лимитируется менее подвижными атомами. Для того чтобы существовал значительный диффузионный поток этих атомов, помимо градиента температуры должен возникнуть большой градиент концентрации, однако последний будет одновременно сильно уменьшать диффузионный поток более подвижных атомов, поскольку для них его действие будет противоположно действию градиента температуры.

Таким же образом можно определить скорость движения включений в твердых растворах, вызванного поверхностными диффузионными потоками в электрическом поле или в неоднородном поле напряжений. Как видно из сравнения формул (12.11) и (12.12) или (12.11) и (12.13), в промежуточных формулах, а следовательно, и в окончательном выражении (12.29) для скорости включения надо заменить $\alpha_{Si} \nabla_s T = (1 + \chi) \times \alpha_{Si} \nabla T_\infty$ соответственно на $-\frac{ez_{Si}}{kf_{Si}} \vec{E}_s = -\frac{3}{2} \frac{ez_{Si}}{kf_{Si}} \vec{E}_\infty$

(для непроводящего включения) или на $-\frac{\omega_{Si}}{3kf_{Si}} \nabla_s \sigma_{ii} = -\frac{5}{3} \frac{\omega_{Si}}{kf_{Si}} \vec{\sigma}_1 e_z [\sigma_1 \text{ согласно (5.14) определяет неоднородность поля напряжений}]$. Поэтому в электрическом поле скорость обусловленного поверхностными потоками движения включения, не проводящего электрический ток, равна

$$\vec{v} = -3 \frac{a}{R} \frac{1}{kT} \times \frac{c_{S1} z_{S1} f_{S1}^{-1} D_{S1}^* D_{S2} + c_{S2} z_{S2} f_{S2}^{-1} D_{S2}^* D_{S1}}{c_1 D_{S2} + c_2 D_{S1}} e \vec{E}_\infty, \quad (12.35)$$

а скорость движения в поле напряжений

$$\vec{v} = - \frac{10}{3} \frac{a}{R} \frac{1}{kT} \times \\ \times \frac{c_{S1}\omega_{S1}f_{S1}^{-1}D_{S1}^*D_{S2} + c_{S2}\omega_{S2}f_{S2}^{-1}D_{S2}^*D_{S1}}{c_1D_{S2} + c_2D_{S1}} \vec{\sigma}_1 e_z. \quad (12.36)$$

Используя приближенные соотношения (12.31), эти формулы можно представить в виде:

$$\vec{v} = - 3 \frac{1}{kT} \frac{a}{R} \frac{c_{S1}z_{S1}f_{S2} + c_{S2}z_{S2}f_{S1}}{f_{S1}f_{S2}} D_{S\text{эфф}} e\vec{E}_\infty, \quad (12.37)$$

$$\vec{v} = - \frac{10}{3} \frac{a}{R} \frac{1}{kT} \frac{c_{S1}\omega_{S1}f_{S2} + c_{S2}\omega_{S2}f_{S1}}{f_{S1}f_{S2}} D_{S\text{эфф}} \vec{\sigma}_1 e_z. \quad (12.38)$$

При $c_1=1$ формулы (12.35) и (12.37) или (12.36) и (12.38) переходят соответственно в формулы (3.19) или (5.24) для однокомпонентных кристаллов. Как и при движении в поле градиента температуры, добавление небольшого количества малоподвижной примеси может резко уменьшить скорость движения включений в электрическом поле или в поле градиента напряжений.

Следует иметь в виду, что при выводе приведенных формул для скорости включений в растворах предполагалось, что во время движения гиббсовский обогащенный слой на поверхности успевает непрерывно восстанавливаться. Для этого необходимо, чтобы время $\sim a/v$, которое требуется для нарушения обогащенного поверхностного слоя в результате движения включения, было значительно больше времени диффузионного восстановления обогащенного слоя $\sim a^2/D_{\text{эфф}}$, где $D_{\text{эфф}}$ — эффективный коэффициент объемной диффузии в растворе. Например, при движении включения в поле градиента температуры это требование согласно (12.33) сводится к условию

$$\frac{|\nabla T_\infty| R}{T} \ll \frac{D_{\text{эфф}}}{\alpha_S D_{S\text{эфф}}} \frac{R^2}{a^2}. \quad (12.39)$$

Поскольку $R|\nabla T_\infty| \ll T$ и $R \gg a$ обычно (за исключением области очень низких температур) это условие выполняется. Если же выполняется противоположное условие, то в формуле (12.33) надо заменить c_{Si} на c_i

и использовать значения α_{Si} , D_{Si}^* , соответствующие не обогащенной поверхности.

При не очень больших скоростях включений существует локальное равновесие между атомами A и B на поверхности раствора и в соседнем участке его объема, поэтому изменение концентрации $\delta c_{Si}(\vec{r}_S)$ на поверхности связано с некоторым изменением концентрации в соседнем с поверхностью участке объема матрицы $\delta c_i(\vec{r}_S)$. В соответствии с формулой (12.6) эти изменения связаны соотношением

$$\begin{aligned}\delta c_{Si} &= \frac{d}{dc_i} (\chi'_i c_i) \delta c_i, \text{ т. е.} \\ \delta c_{Si}(\vec{r}_S) &= \chi(c_i) \delta c_i(\vec{r}_S); \chi_i = \chi'_i + c_i \frac{d\chi'_i}{dc_i}; \\ \chi_1 &= \chi_2 = \chi.\end{aligned}\quad (12.40)$$

Влияние диффузионных потоков в объеме включения на его скорость

Несоднородное изменение концентрации δc_i в объеме матрицы на границе с включением, а также изменение температуры $\delta T(\vec{r}) = (1 + \kappa) \vec{r} \nabla T_\infty$ или напряжений $\delta \sigma_{ii} = 5 \sigma_1 \vec{r} e_z$ приводят к изменению равновесных значений концентраций $\delta c_i'^0$ атомов A и B , растворяющихся во включении [см. также (2.22) и (5.25)]:

$$\begin{aligned}\delta c_i'^0 &= \frac{\partial c_i'^0}{\partial c_i} \delta c_i + \frac{\partial c_i'^0}{\partial T} (1 + \kappa) \vec{r}_S \nabla T_\infty - \frac{5}{3} \omega_i \sigma_1 \times \\ &\times \left(\frac{\partial \mu'_i}{\partial c_i'} \right)^{-1} \vec{r}_S e_z.\end{aligned}\quad (12.41)$$

Здесь производная $\frac{\partial c_i'^0}{\partial c_i}$ определяет зависимость растворимости атомов i (A или B) во включении от состава граничащего с ней раствора, а $\mu'_1(c'_1) \equiv \mu_A$ и $\mu'_2 \equiv \mu_B$ — химические потенциалы атомов A и B во включении.

Вследствие неоднородности состава, а также под действием внешних сил в объеме включения возникают диффузионные потоки, в общем случае определяемые выражением

$$\begin{aligned} \vec{I}'_i(\vec{r}) = & -N'_0 D'_i \nabla c'_i - N'_0 \frac{c'_i \alpha'_i}{T} D'^*_i (1 + \kappa) \nabla T_\infty + \\ & + N'_0 \times \frac{c'_i D'^*_i}{f'_{ik} T} e z'_i (1 + \kappa_e) \vec{E}_\infty, \end{aligned} \quad (12.42)$$

где штрихи у соответствующих кинетических коэффициентов означают, что они относятся к потокам в объеме включения. Поскольку в стационарном состоянии $\text{div} \vec{I}'_i = 0$, распределение концентрации в объеме включения удовлетворяет уравнениям

$$\Delta c'_i = 0. \quad (12.43)$$

На границе с матрицей нормальные составляющие этих потоков должны совпадать с числом атомов, переходящих через границу. Если принять, как и в гл. I [ср. (2.27)], что это число пропорционально разности фактического изменения концентрации на границе $\delta c'_i$ и изменения равновесной концентрации $\delta c'^0_i$, то эти условия непрерывности примут вид

$$\begin{aligned} \vec{n} \vec{I}'_i(\vec{r}) = & \beta_i [\delta c'_i(\vec{r}) - \delta c'^0_i(\vec{r})] = -N'_0 D'_i \vec{n} \nabla c'_i - \\ & - N'_0 \frac{c'_i \alpha'_i}{T} D'^*_i (1 + \kappa) \vec{n} \nabla T_\infty + N'_0 \frac{c'_i D'^*_i}{f'_{ik} T} e z'_i (1 + \kappa_e) \vec{n} \vec{E}_\infty; \\ & (\vec{r} = \vec{r}_S), \end{aligned} \quad (12.44)$$

где $\beta_i = \beta_i(T, c_i)$ — кинетические коэффициенты.

Из формул (12.41) — (12.44) следует, что решение уравнений (12.43), удовлетворяющее граничным условиям (12.44), должно быть пропорционально $\cos \theta$ (при $\vec{E}_\infty \parallel \nabla T_\infty$) и иметь вид

$$\delta c'_i(\vec{r}) = \delta c'_i(\vec{r}_S) \frac{\vec{r} \cdot \vec{e}_z}{R \cos \theta}. \quad (12.45)$$

Подставляя формулу (12.45) в (12.44), можно выразить фактические изменения концентрации на границе

$\delta c_i'(\vec{r}_S)$ через изменения равновесной концентрации $\delta c_i'^0(\vec{r}_S)$, т.е. через изменения концентрации в матрице δc_i .

Вклад диффузионных потоков (12.42) в объеме включения надо добавить к вкладу поверхностных диффузионных потоков в выражениях (12.25). Двух уравнений (12.25) достаточно для определения скорости поры и распределения концентраций компонентов (которое, очевидно, изменится по сравнению со случаем чисто поверхностной диффузии). Если движение включения вызывается градиентом температуры, то его скорость равна [12]

$$\vec{v} = (1 + \kappa) \frac{a_1^T b_2 + a_2^T b_1}{c_1 b_2 + c_2 b_1} \nabla T_\infty. \quad (12.46)$$

Здесь введены обозначения:

$$\begin{aligned} a_i^T &= \frac{2a}{R} c_{Si} D_{Si}^* \frac{\alpha_{Si}}{T} + \frac{\omega}{\omega'} \delta_i \left(D_i' \frac{\partial c_i'^0}{\partial T} + \frac{\alpha_i' c_i'^0}{T} D_i'^* \right); \\ b_i &= \frac{2a}{R} \chi D_{Si} + \frac{\omega}{\omega'} \delta_i D_i' \frac{\partial c_i'^0}{\partial c_i}; \\ \delta_i &= \frac{\beta_i \omega' R}{\beta_i \omega' R + D_i'}. \end{aligned} \quad (12.47)$$

Выражения (12.46) и (12.47) описывают в общем случае сложную зависимость скорости включения от его радиуса и состава раствора. В частности, добавление к кристаллу, состоящему из атомов A , небольшого количества атомов B , может резко изменить не только величину скорости, как в случае чисто поверхностной диффузии, но и ее зависимость от радиуса.

Например, рассмотрим включения достаточно большого радиуса, когда выполняются условия:

$$\beta_i \omega' R \gg D_i'; \quad \frac{a}{R} D_{Si} \ll \frac{\omega}{\omega'} D_i' c_i'^0. \quad (12.48)$$

При этом переход атомов A и B во включение лимитируется скоростью диффузии в объеме, а не условиями на границе, и для атомов основного компонента раствора A ($c_1 \approx 1$) основную роль играют диффузионные потоки в объеме включения, а не на поверхности.

*Влияние диффузионных потоков
в объеме матрицы на движение включений
в поле внешних сил*

Влияние диффузии в объеме матрицы на движение включений в поле внешних сил, например, в поле градиента температуры, оказывается различным (как и в случае движения включений в поле градиента концентрации) в зависимости от плотности источников и стоков вакансий. Это связано с тем, что, как уже отмечалось, для согласования диффузионных потоков атомов A и B , вызванных внешними силами, в матрице должно возникнуть неоднородное распределение концентраций атомов и вакансий, а выражения для потоков, связанных с градиентом этих концентраций, различны в случаях больших и малых l .

Если l мало, то при наличии градиента температуры и вызванного им градиента концентрации, потоки в объеме матрицы определяются выражениями (12.10), (12.4), (2.9) и (13.4) (при $\nabla c_{1\infty} = 0$). Добавляя в уравнения (12.24) эти потоки \vec{I}_i к учтенным при выводе формулы (12.46) потоками \vec{I}_{Si} и \vec{I}'_i на границе матрицы и включения и в объеме включения и решая систему уравнений, можно найти, что скорость включения по-прежнему определяется формулой (12.46). Изменяются лишь выражения для величин a_i^T и b_i , входящих в эту формулу:

$$a_i^T = -c_i D_i^* \frac{\alpha_i}{T} \frac{1-2\kappa}{1+\kappa} + \frac{2a}{R} c_{Si} D_{Si}^* \frac{\alpha_{Si}}{T} + \frac{\omega}{\omega'} \delta_i \times \\ \times \left(D_i \frac{\partial c_i^{0'}}{\partial T} + \frac{\alpha'_i c_i^{0'} D_i^*}{T} \right) \\ b_i = 2\bar{D}_i + \frac{2a}{R} \chi D_{Si} + \frac{\omega}{\omega'} \delta_i D_i \frac{\partial c_i^{0'}}{\partial c_i}. \quad (13.32)$$

Скорость вещества \vec{v}_a вдали от включения и скорость движения включения относительно вещества в этом случае определяются формулами:

$$\vec{v}_a = - \frac{1-2\kappa}{T} (c_1 \alpha_1 D_1^* + c_2 \alpha_2 D_2^*) \nabla T;$$

$$\vec{v} = \vec{v}' - \vec{v}_a. \quad (12.33)$$

В частности, если можно пренебречь диффузионными потоками в объеме включения, то скорость включений малого радиуса (при $aD_{Si} \gg RD_i$) определяется формулой (12.33) и значительно превышает v_a , т.е. почти одинакова в системах координат решетки и вещества. От радиуса включения она зависит как $1/R$.

В случае включений большого радиуса, когда $RD_i \gg aD_{Si}$, скорость \vec{v}' включений относительно решетки равна

$$\begin{aligned} \vec{v}' = & -(1 - 2\kappa) \frac{c_1 \alpha_1 D_1^* \bar{D}_2 + c_2 \alpha_2 D_2^* \bar{D}_1}{T \bar{D}} \nabla T_\infty + (1 + \kappa) \frac{2a}{R} \times \\ & \times \frac{c_{S1} \alpha_{S1} D_{S1}^* \bar{D}_2 + c_{S2} \alpha_{S2} D_{S2}^* \bar{D}_1}{T \bar{D}} \nabla T_\infty. \end{aligned} \quad (13.34)$$

Если теплопроводность включения очень низка и $\kappa \approx \frac{1}{2}$ [см. (2.7)], то даже при $RD_i \gg aD_{Si}$, в формуле (13.34) второе слагаемое будет превышать первое. Как и в случае включений малого радиуса, термодиффузионные потоки возникают в основном на поверхности включения (диффузионные потоки в объеме матрицы вызваны при этом неоднородностью концентрации, возникающей в поле градиента температуры) и скорость включений относительно решетки пропорциональна $1/R$. Вследствие того что частичная релаксация поверхностных градиентов концентрации теперь обеспечивается не поверхностными, а объемными диффузионными потоками, изменяется лишь коэффициент пропорциональности в соотношении $v' \sim 1/R$. Однако концентрационная зависимость v' (в частности, возможность резкого снижения скорости при добавлении малой концентрации примеси) теперь будет определяться соотношениями между коэффициентами объемной диффузии \bar{D}_1 и \bar{D}_2 , а не соотношениями между D_{S1} и D_{S2} , как в случае включений малого радиуса. Зависимость v' от R при $\kappa \approx 1/2$ становится более сложной в промежуточной области значений радиусов, где $\bar{D}_i R \sim aD_{Si}$ и вклады объемных и поверхностных диффузионных потоков сравнимы.

Тогда, как следует из формул (12.46) и (12.47), при малых концентрациях примеси в растворе ($c_2 \ll 1$)

$$\vec{v} = (1 + \kappa) \frac{\omega}{\omega'} D_1' \left(\frac{\partial c_1'^0}{\partial T} + \frac{\alpha_1'}{T} \frac{c_1'^0 D_1'^*}{T} \right) \times \\ \times \frac{\frac{2a}{R} D_{S2} + \frac{\omega}{\omega' \chi} D_2' \frac{\partial c_2'^0}{\partial c_2}}{\frac{2a}{R} D_{S2} + \frac{\omega}{\omega' \chi} D_2' \frac{\partial c_2'^0}{\partial c_2} + c_2 \frac{\omega}{\omega' \chi} D_1' \frac{\partial c_1'^0}{\partial c_1}} \nabla T_{\infty}. \quad (12.49)$$

При $c_2 \rightarrow 0$ предпоследний множитель в формуле (12.49) стремится к единице и это выражение совпадает с аналогичной формулой (2.26) для однокомпонентных кристаллов. Однако если примесные атомы B слабо растворяются во включении, либо медленно диффундируют в нем, а их коэффициент поверхностной диффузии D_{S2} имеет тот же (или меньший) порядок величины, что и D_{S1} , то,

$$D_1' \frac{\partial c_1'^0}{\partial c_1} \gg D_2' \frac{\partial c_2'^0}{\partial c_2}; \quad \frac{\omega}{\omega'} D_1' \frac{\partial c_1'^0}{\partial c_1} \gg \frac{a}{R} D_{S2}, \quad (12.50)$$

и при сравнительно малых концентрациях примеси в растворе $c_2 \sim c_2^*$, где

$$c_2^* \frac{\omega}{\omega' \chi} D_1' \frac{\partial c_1'^0}{\partial c_1} = \frac{\omega}{\omega' \chi} D_2' \frac{\partial c_2'^0}{\partial c_2} + \frac{2a}{R} D_{S2} \quad (c_2^* \ll 1), \quad (12.51)$$

примесные атомы уже лимитируют процесс диффузионного движения включения и заметно изменяют его скорость.

Если вкладом поверхностной диффузии можно пренебречь, а основную роль играют диффузионные потоки в объеме включения, причем их величина не лимитируется процессами на границе ($\delta_i \approx 1$), то выражение (12.46) для скорости включения упрощается:

$$\vec{v} = (1 + \kappa) \frac{\omega}{\omega'} \left[\frac{D_1' D_2' \left(\frac{\partial c_1^{10}}{\partial T} \frac{\partial c_2^{10}}{\partial c_2} + \frac{\partial c_2^{10}}{\partial T} \frac{\partial c_1^{10}}{\partial c_1} \right)}{c_1 D_2' \frac{\partial c_2'^0}{\partial c_2} + c_2 D_1' \frac{\partial c_1'^0}{\partial c_1}} + \right.$$

$$+ \frac{1}{T} \frac{\alpha_1' c_1'^0 D_1' D_2' \frac{\partial c_1'^0}{\partial c_2} + \alpha_2' c_2'^0 D_2' D_1' \frac{\partial c_1'^0}{\partial c_1}}{c_1 D_2' \frac{\partial c_2'^0}{\partial c_2} + c_2 D_1' \frac{\partial c_1'^0}{\partial c_1}} \nabla T_\infty. \quad (12.51a)$$

В области концентраций $1 \gg c_2 \gg c_2^*$ скорость \vec{v} обратно пропорциональна c_2 . Она также обратно пропорциональна R либо не зависит от радиуса в зависимости от того, будут ли играть основную роль диффузионные потоки примесных атомов на поверхности матрицы или в объеме включения. Сама переходная концентрация c_2^* зависит от радиуса включения. Если $c_2 D_1' \frac{\partial c_1'^0}{\partial c_1} \gg$

$\gg D_2' \frac{\partial c_2'^0}{\partial c_2}$, то при заданной концентрации с ростом радиуса от очень малых R скорость сначала имеет почти постоянное значение, соответствующее чистому кристаллу A , затем для радиусов, при которых концентрация раствора c_2 имеет порядок концентрации c_2^* , скорость начинает заметно зависеть от R , а при больших R снова стремится к постоянному значению (однако значительно меньшему, чем при малых R).

Таким же образом может быть рассмотрено движение включений в неоднородном поле напряжений или в электрическом поле, обусловленное диффузионными потоками на поверхности матрицы и в объеме включения. При этом для скорости движения включения в твердом растворе под действием неоднородного поля напряжений (5.16) получается выражение

$$\vec{v} = - \frac{5}{3} \frac{a^{\sigma} b_2 + a_2^{\sigma} b_1}{c_1 b_2 + c_2 b_1} \sigma_1 \vec{e}_z, \quad (12.52)$$

где

$$a_i^{\sigma} = \frac{2a}{R} \frac{\omega_{Si}}{kT f_{Si}} c_{Si} D_{Si}^* + \frac{\omega}{\omega'} \delta_i \omega_i \left(\frac{\partial \mu_i'}{\partial c_i'} \right)^{-1} D_i'. \quad (12.53)$$

Скорость проводящего включения в электрическом поле, если пренебречь поверхностными диффузионными потоками, определяется формулой

$$\vec{v} = -(1 + \kappa_e) \frac{1}{kT} \frac{a_1^E b_2 + a_2^E b_1}{c_1 b_2 + c_2 b_1} e \vec{E}_\infty, \quad (12.54)$$

где

$$a_i^E = \frac{\omega}{\omega'} \delta_i \frac{z_i'}{f_i} c_i'^0 D_i'^*. \quad (12.55)$$

Так же как при перемещении включений в растворах под действием градиента температуры, при их движении в поле напряжений или в электрическом поле может наблюдаться резкая зависимость скорости включения от концентрации примесных атомов (при $c_2 \ll 1$) и от их радиуса, если примесные атомы слабо растворяются во включениях и медленно диффундируют.

13. Роль диффузии в объеме матрицы и движение включений в поле градиента концентрации

Движение включений в неоднородном поле концентрации

Как и в случае однокомпонентных кристаллов, диффузионные потоки в объеме твердого раствора существенно влияют на движение включений под действием внешних сил, если коэффициенты объемной диффузии атомов A и B в матрице достаточно велики. В ряде отношений эти потоки в твердых растворах могут играть более важную роль, чем потоки в однокомпонентных кристаллах, приводя к некоторым новым эффектам. Так, учет диффузии в объеме матрицы делает возможным движение включений в неоднородном поле концентрации [12, 65]. Рассмотрение такого движения является необходимым, в частности потому, что при экспериментальном исследовании диффузионных процессов в растворах включения часто играют роль «неподвижных меток» и необходимо выяснить, в каких случаях они действительно являются неподвижными.

Если диффузионные потоки возникают только на поверхности раздела включения и матрицы и в объеме включения, то движение включений под действием градиента концентрации невозможно (в отсутствие других

термодинамических движущих сил). Действительно, концентрации атомов A и B , перешедших в начальный момент в результате таких диффузионных потоков с передней стенки включения на заднюю, выравниваются, после чего процесс переноса вещества (а следовательно, и движения включения) прекратится. Для того чтобы в процессе диффузии поддерживалась постоянная разность концентраций между передней и задней границами и этот процесс мог продолжаться при согласованных (как всегда при перемещении включений в растворах) потоках атомов A и B во включении, лишние атомы A (или B), поступающие на данный участок границы, должны рассасываться в объеме матрицы. Это становится возможным только за счет объемных диффузионных потоков в матрице.

Как уже отмечалось в п. 12, диффузионные потоки в растворе оказываются различными в зависимости от соотношения между характерными длинами, на которых меняется концентрация (в данной задаче характерная длина имеет порядок R) и расстоянием l между источниками и стоками вакансий. Сначала рассмотрим растворы с высокой плотностью источников и стоков, в которых $l \ll R$. В этом случае диффузионные потоки в объеме матрицы в системе координат ее решетки определяются формулой (12.4).

При рассмотрении движения включений в неоднородном поле концентрации будем считать, что в области с размерами $L \gg R$ градиент концентрации $\nabla c_{1\infty}$ атомов A вдали от включения постоянен, так что при $L \gg r \gg R$ распределение концентрации имеет вид

$$c_1(\vec{r}) = c_{10} + \vec{r} \nabla c_{1\infty}; \quad c_2(\vec{r}) = 1 - c_1(\vec{r}) \quad (L \gg r \gg R). \quad (13.1)$$

Диффузионные потоки атомов вдали от включения не изменяют характер этого распределения. Однако вблизи включения должно произойти искривление токовых линий атомов A и B и распределение концентрации (13.1) исказится.

Если градиент концентрации, а следовательно, и скорость включения не очень велики и выполняется условие

$$v' \ll \bar{D}_i/R, \quad (13.2)$$

то за время R/v' перемещения включения на расстоя-

ние порядка R атомы A и B успевают продиффундировать на расстояние порядка $\sqrt{\bar{D}_i R / v'}$, которое значительно больше, чем радиус R (из приведенных ниже выражений для скорости v' следует, что при движении в поле градиента концентрации условие (13.2) практически всегда выполняется). В этих условиях распределение концентрации $c_1(\vec{r})$ можно считать квазистационарным и определить его из уравнения

$$\Delta c_1 = 0, \quad (13.3)$$

пренебрегая слагаемым $\frac{1}{D_1} \frac{\partial c_1}{\partial t}$ в уравнении диффузии.

В области, окружающей включение, к распределению концентрации (13.1) добавится решение уравнения Лапласа (13.3), убывающее с расстоянием. Эту убывающую функцию можно разложить в ряд по сферическим гармоникам. Если на больших расстояниях распределение $c_1(\vec{r})$ имеет вид (13.1) и содержит только первую (и нулевую) гармонику и если свойства кристалла и его поверхности изотропны, то и разложение убывающего решения также содержит только первую сферическую гармонику, так что в области включения

$$c_1(\vec{r}) = c_{10} + \vec{r} \nabla c_{1\infty} + AR^2 \frac{\vec{e} \vec{r}}{r^3}; \quad c_2(\vec{r}) = 1 - c_1(\vec{r}), \quad (13.4)$$

где единичный вектор \vec{e} направлен вдоль $\nabla c_{1\infty}$, а константа A должна быть определена из граничных условий на поверхности включения. При таком распределении концентрации все потоки в рассматриваемом случае пропорциональны $\cos \theta$, включение при движении сохраняет сферическую форму и задача является самосогласованной. В поверхностном слое, если учесть гиббсовское обогащение, концентрация согласно (12.40) и (13.4) будет пропорциональна $\vec{e} n = \cos \theta$:

$$c_{s1}(\vec{r}_s) = \chi'(c_{10}) c_{10} + \chi(R \vec{e} \nabla c_{1\infty} + A) \vec{e} n. \quad (13.5)$$

Граничным условием на поверхности включения, определяющим константу A , и одновременно уравнением, определяющим скорость включения \vec{v}' (в системе коор-

динат, связанной с кристаллической решеткой матрицы), служит система двух уравнений (12.24). Определяя $\vec{I}_i \vec{n}$ по формулам (12.4) и (13.4), $\text{div}_S \vec{I}_{Si}$ — по формулам (12.7), (13.5) и (2.19), а $\vec{I}_i \vec{n}$ по формулам (12.41), (13.4), (12.42) и (12.44), запишем эти уравнения в виде:

$$\begin{aligned}\vec{v}' n c_1 &= b_1 \frac{A}{R} \vec{e} \vec{n} + a_1^C \vec{n} \nabla c_{1\infty}; \\ \vec{v}' n c_2 &= -b_2 \frac{A}{R} \vec{e} \vec{n} - a_2^C \vec{n} \nabla c_{1\infty},\end{aligned}\quad (13.6)$$

где

$$\begin{aligned}a_i^C &= -\bar{D}_i + \frac{2a}{R} \chi D_{Si} + \frac{\omega}{\omega'} \delta_i D_i' \frac{\partial c_i'^0}{\partial c_i}; \\ b_i &= 2\bar{D}_i + \frac{2a}{R} \chi D_{Si} + \frac{\omega}{\omega'} \delta_i D_i' \frac{\partial c_i'^0}{\partial c_i};\end{aligned}\quad (13.7)$$

а δ_i определяется формулой (12.47).

Решение уравнений (13.6) определяет константу A , которая в соответствии с (13.4) характеризует искажение распределения концентрации вблизи включения, и скорость включения \vec{v}' относительно кристаллической решетки матрицы:

$$A = - \frac{c_2 a_1^C + c_1 a_2^C}{c_2 b_1 + c_1 b_2} R \vec{e} \nabla c_{1\infty}, \quad (13.8)$$

$$\vec{v}' = \frac{a_1^C b_2 - a_2^C b_1}{c_1 b_2 + c_2 b_1} \nabla c_{1\infty}. \quad (13.9)$$

Разность концентраций на удаленных участках поверхности включения согласно формулам (13.4), (13.8) имеет порядок величины $R|\nabla c_{1\infty}|$. Она значительно меньше единицы, если радиус включения мал по сравнению с размерами диффузионной зоны. Это оправдывает возможность использования линейной теории движения включений.

Для определения скорости включений \vec{v} в системе координат, связанной с вращением в области $L \gg r \gg R$, удаленной от включения, надо вычесть из выражения (13.9) скорость атомов \vec{v}_a в этой области [см. также

(12.22)], которая определяется формулами (12.15), (12.4):

$$\vec{v} = \vec{v}' - \vec{v}_a; \vec{v}_a = \omega (\vec{I}_{1\infty} + \vec{I}_{2\infty}) = (\bar{D}_2 - \bar{D}_1) \nabla c_{1\infty}. \quad (13.10)$$

Из формул (13.9) и (13.7) видно, что в пренебрежении потоками атомов в объеме матрицы (при $\bar{D}_i = 0$) в системе координат, связанной с решеткой, включение действительно неподвижно. Если же диффузия протекает только в объеме и на поверхности матрицы, а потоками в объеме включения можно пренебречь, то выражение (13.9) упрощается:

$$\vec{v}' = \frac{3a}{R} \chi \frac{D_{S1}\bar{D}_2 - D_{S2}\bar{D}_1}{\tilde{D} + \frac{a\chi}{R}\tilde{D}_S} \nabla c_{1\infty}. \quad (13.11)$$

Здесь:

$$\begin{aligned} \tilde{D} &= c_1 D_2 + c_2 D_1; \\ \tilde{D}_S &= c_1 D_{S2} + c_2 D_{S1}. \end{aligned} \quad (13.12)$$

Для того чтобы включения могли служить неподвижными метками, их скорость относительно решетки \vec{v}' должна быть мала по сравнению со скоростью \vec{v}_a атомов относительно решетки (или со скоростью решетки относительно границ кристалла). Это условие выполняется только в случае достаточно большого радиуса включения и не очень низких температур, когда

$$\frac{a}{R} D_{Si} \ll \bar{D}_i. \quad (13.13)$$

Если же

$$\frac{a}{R} D_{Si} \geq \bar{D}_i, \quad (13.14)$$

то скорость v' является величиной того же порядка, что и v_a , включения движутся с заметной скоростью относительно решетки и не могут служить неподвижными метками.

Например, если $\bar{D}_1 \sim \bar{D}_2 \sim 10^{-10}$ см²/сек, время отжига $\sim 10^4$ сек, ширина диффузионной зоны $\sim 10^{-3}$ см, $|\nabla c_{1\infty}| \sim 10^3$ см⁻¹, то при выполнении условия (13.14) $v' \sim 10^{-7}$ см/сек и за время отжига включения сместят-

ся на расстояние $\sim 10^{-3}$ см, т.е. порядка ширины диффузионной зоны.

В области $\frac{a}{R} D_{Si} \sim \bar{D}_i$ величина скорости должна заметно зависеть как от радиуса включения, так и от его природы (определяющей значения D_{Si}). При больших радиусах, когда выполнено условие (13.13), скорость (13.11) обратно пропорциональна R , затем при уменьшении R скорость будет расти медленнее, чем $1/R$, и если вместо условия (13.13) выполняется противоположное условие $\frac{a}{R} D_{Si} \gg \bar{D}_i$, то скорость стремится к постоянному предельному значению.

В случае достаточно большого радиуса включений, когда можно пренебречь поверхностными диффузионными потоками и учесть только потоки в объемах матрицы и включения, согласно (13.9) и (13.7) скорость \vec{v}' равна

$$\vec{v}' = 3 \frac{\omega}{\omega'} \frac{\delta_1 D'_1 \bar{D}_2 \frac{\partial c_1'^0}{\partial c_1} - \delta_2 D'_2 \bar{D}_1 \frac{\partial c_2'^0}{\partial c_2}}{2\bar{D} + \bar{D}'} \nabla c_{i\infty}. \quad (13.15)$$

Здесь

$$\bar{D}' = \frac{\omega}{\omega'} \left(c_1 \delta_2 D'_2 \frac{\partial c_2'^0}{\partial c_2} + c_2 \delta_1 D'_1 \frac{\partial c_1'^0}{\partial c_1} \right). \quad (13.16)$$

Для того чтобы эта скорость была мала по сравнению с v_a и включения могли служить неподвижными метками, должны выполняться условия

$$\delta_i D'_i \left| \frac{\partial c_i'^0}{\partial c_i} \right| \ll \bar{D}_i. \quad (13.17)$$

Если же эти условия не выполняются, то включения будут перемещаться с заметной скоростью (того же порядка, что и v_a) относительно решетки. Скорость включения в этом случае не зависит от его радиуса, но, вообще говоря, сложным образом зависит от состава раствора и температуры.

Рассмотрим теперь движение включений под действием градиента концентрации в достаточно совершенных кристаллах, когда расстояния l между источника-

ми и стоками вакансий велики по сравнению с R . В этом случае диффузионные потоки определяются формулой (12.1) и связаны не только с градиентом концентрации атомов ∇c_1 , но и с градиентом концентрации вакансий ∇c_v . Можно считать, что в области $L \gg r \gg R$, т.е. вдали от включения, градиент $\nabla c_v = \nabla c_{v\infty}$ постоянен и концентрация вакансий определяется выражением

$$c_v(\vec{r}) = c_{v0} + \vec{r} \nabla c_{v\infty}. \quad (13.18)$$

На поверхности включения, где вакансии могут свободно возникать и исчезать, устанавливается их равновесная концентрация c_v^0 , соответствующая составу раствора, температуре у рассматриваемого участка поверхности и его кривизне

$$c_v(\vec{r}_S) = c_v^0 \equiv c_v^0(T(\vec{r}_S), c_i(\vec{r}_S), K(\vec{r}_S)). \quad (13.19)$$

В случае, когда температура и кривизна включения постоянны на его поверхности и от \vec{r}_S зависит только концентрация, граничное условие (13.19) с учетом (13.4) можно записать в виде

$$c_v(\vec{r}_S) = c_{vR}^0(c_{10}) + A_v \vec{e} \vec{n}; A_v = \frac{\partial c_{vR}^0}{\partial c_1} (A + R \vec{e} \nabla c_{1\infty}), \quad (13.20)$$

где $c_{vR}^0(c_1) \equiv c_{vR}^0$ — равновесная концентрация вакансий у сферического включения радиуса R .

Если выполнено условие (13.2), то тем более выполняется условие (2.13) квазистационарного распределения вакансий. Поэтому распределение вакансий вблизи включения определяется уравнением

$$\Delta c_v = 0. \quad (13.21)$$

Решение уравнения (13.21), удовлетворяющее граничным условиям (13.18) и (13.20), имеет вид (при $r_n = 0$):

$$c_v(\vec{r}) = c_{v0} + (c_{vR}^0 - c_{v0}) \frac{R}{r} + \vec{r} \nabla c_{v\infty} \left(1 - \frac{R^3}{r^3}\right) + A_v R^2 \frac{\vec{e} \cdot \vec{z}}{r^3}. \quad (13.22)$$

Для простоты ограничимся случаем, когда давление на

поверхности матрицы (например, создаваемое газом в поре) таково, что концентрации c_{vR}^0 и c_{v0} одинаковы.

В пренебрежении обычно малыми членами $\sim \frac{P\omega}{kT}$ [для $P \sim P_L \sim \gamma/R$ эти члены имеют порядок $(1 \div 10) a/R$] можно также не учитывать зависимость $\partial c_{vR}^0 / \partial c_1$ от радиуса включения и считать, что эта производная такая же, как в глубине кристалла ($\partial c_{vR}^0 / \partial c_1 \approx \partial c_v^0 / \partial c_1$).

Формулы (13.4) и (13.22) для концентраций атомов и вакансий позволяют определить с помощью (12.1) потоки атомов A и B в объеме матрицы. Диффузионные потоки на границе матрицы и включения можно определить, как и в случае $l \ll R$, по формулам (12.7), (13.5) и (2.19), а в объеме включения — по формулам (12.41), (13.4), (12.42) и (12.44). Подставляя полученные выражения в (12.24), можно записать систему уравнений, определяющих константу A и скорость включения \vec{v}' , в виде:

$$\begin{aligned}\vec{v}'nc_1 &= b_1 \frac{A}{R} \vec{e}n + a_1^c \vec{n} \nabla c_{1\infty} + 3F_1 \vec{n} \nabla c_{v\infty}; \\ \vec{v}'nc_2 &= -b_2 \frac{A}{R} \vec{e}n - a_2^c \vec{n} \nabla c_{1\infty} + 3F_2 \vec{n} \nabla c_{v\infty}.\end{aligned}\quad (13.23)$$

Здесь b_i по-прежнему определяются формулами (13.7) [в этом легко убедиться, если учесть соотношение (12.5) между \bar{D}_i и D_i], а a_i^c определяются формулой

$$a_i^c = -D_i - 2F_i \frac{\partial c_v^0}{\partial c_i} + \frac{2a}{R} \chi D_{Si} + \frac{\omega}{\omega'} \delta_i D_i' \frac{\partial c_i^0}{\partial c_i}. \quad (13.24)$$

Из (13.23) следуют выражения для константы A и \vec{v}' :

$$A = - \frac{c_2 a_1^c + c_1 a_2^c}{c_2 b_1 + c_1 b_2} R \vec{e} \nabla c_{1\infty} - 3 \frac{c_2 F_1 - c_1 F_2}{c_2 b_1 + c_1 b_2} R \vec{e} \nabla c_{v\infty}; \quad (13.25)$$

$$\vec{v}_1 = \frac{a_1^c b_2 - a_2^c b_1}{c_1 b_2 + c_2 b_1} \nabla c_{1\infty} + 3 \frac{F_1 b_2 + F_2 b_1}{c_1 b_2 + c_2 b_1} \nabla c_{v\infty}. \quad (13.26)$$

В системе координат, связанной с веществом вдали от включения, скорость \vec{v} согласно формулам (12.3) и (12.15) равна

$$\vec{v} = \vec{v}' - \vec{v}_a; \quad \vec{v}_a = (D_2 - D_1) \nabla c_{1\infty} + (F_1 + F_2) \nabla c_{v\infty}. \quad (13.27)$$

Скорость включений, определяемая формулой (13.26) или (13.27), в существенной степени зависит от условий возникновения и исчезновения вакансий в кристалле — от среднего расстояния l между их источниками и стоками. Если l значительно меньше характерной длины L , на которой градиенты концентраций атомов или вакансий могут считаться постоянными (роль L может играть толщина диффузионного слоя или размер соседнего включения, заметно искажающего поле градиента концентрации), то в точке, находящейся вдали от включения, концентрация вакансий локально определяется концентрацией атомов в той же точке, и их градиенты связаны соотношением

$$\nabla c_{v\infty} = \frac{\partial c_v^0}{\partial c_1} \nabla c_{1\infty}. \quad (13.28)$$

Выразив с помощью формулы (13.28) $\nabla c_{v\infty}$ через $\nabla c_{1\infty}$ видим, что при $l \ll L$ в выражение для скорости (13.26) входит только градиент концентрации атомов, причем согласно (13.26), (13.24), (13.7) и (12.5) это выражение в точности совпадает с соотношением (13.9), полученным для $l \ll R$. Совпадают также выражения (13.27) и (13.10) для скорости \vec{v} . Таким образом, критерием применимости формулы (13.9) и вытекающих из нее формул (13.11), (13.15) по существу является не условие $l \ll R$ (использованное при ее выводе), а значительно более мягкое условие $l \ll L$.

Однако если условие $l \ll L$ не выполняется и l сравнимо с длиной L или велико по сравнению с этой длиной (в частности если L не велико по сравнению с размерами зерен поликристалла), то градиенты $\nabla c_{v\infty}$ и $\nabla c_{1\infty}$ более не связаны соотношением (13.28) и могут считаться независимыми величинами. В этом случае скорость включения \vec{v}' (13.26) может быть представлена в виде суммы двух слагаемых \vec{v}'_c и \vec{v}'_v , пропорциональных соответственно градиентам концентрации атомов и вакансий:

$$\vec{v}'_c = \frac{a_1^c b_2 - a_2^c b_1}{c_1 b_2 + c_2 b_1} \nabla c_{1\infty}; \quad \vec{v}'_v = 3 \frac{F_1 b_2 + F_2 b_1}{c_1 b_2 + c_2 b_1} \nabla c_{v\infty}. \quad (13.29)$$

В частности, если можно пренебречь диффузионны-

ми потоками в объеме включения, то, как следует из (13.29), (13.7) и (13.24) в случае включений малого радиуса

$$\vec{v}'_c = 3 \frac{D_{S1}D_2 - D_{S2}D_1}{\bar{D}_S} \nabla c_{1\infty}; \quad \vec{v}'_v = 3 \frac{F_1D_{S2} + F_2D_{S1}}{\bar{D}_S} \times \\ \times \nabla c_{v\infty} \left(\frac{a}{R} D_{Si} \gg D_i \right), \quad (13.30)$$

а в случае включений большого радиуса

$$\vec{v}'_c = -3 \frac{F_1D_2 + F_2D_1}{\bar{D}} \frac{\partial c_v^0}{\partial c_1} \nabla c_{1\infty}; \quad \vec{v}'_v = 3 \frac{F_1D_1 + F_2D_1}{\bar{D}} \times \\ \times \nabla c_{v\infty} \left(\frac{a}{R} D_{Si} \ll D_i \right) \quad (13.31)$$

Скорость включений малого радиуса не зависит от R и имеет тот же порядок величины, что и скорость (13.11) в случае $l \ll L$. Однако количественно скорости (13.30) и (13.11) могут заметно различаться, если нарушено соотношение (13.28).

Скорость \vec{v}'_c включений большого радиуса при $l \gg L$ также не зависит от радиуса (зависимость от R проявляется при $aD_{Si} \sim RD_i$), но отличается от скорости включений малого радиуса (при $l \ll L$ в этом случае $v' \sim 1/R$). Согласно (13.31) и (13.27) обе скорости v'_c и v'_v в этом случае обычно имеют тот же порядок величины, что и скорость v_a движения вещества относительно решетки (или скорость решетки относительно границ кристалла). Поэтому, если условие (13.28) не выполняется, то суммарная скорость движения включения $\vec{v}' = \vec{v}'_c + \vec{v}'_v$, обусловленного потоками атомов в матрице, не обращается в нуль с точностью до членов $\sim v'_c D_{Si} a (D_i R)^{-1}$ (как в случае $l \ll L$) и также имеет порядок v_a . В этом случае включения не являются неподвижными метками.

Следует отметить, что обычно ширина диффузионной зоны велика по сравнению с l . Поэтому несогласованности градиентов концентрацией атомов и вакансий [нарушение соотношения (13.28)] можно ожидать скорее в том случае, когда градиенты искажаются соседним включением.

Скорость v' относительно решетки для больших включений с низкой теплопроводностью, как видно из (13.34) и (13.33), значительно меньше скорости v_a вещества вдали от включения. В этом случае скорость \vec{v} включения относительно вещества (при постоянном градиенте температуры ∇T во всем образце, равная его скорости относительно границ образца) приближенно равна $-\vec{v}_a$, значительно превышает по величине скорость \vec{v}' и не зависит от радиуса включения.

Скорость относительно решетки для включений большого радиуса с относительно высокой теплопроводностью определяется первым слагаемым в формуле (13.34). Эта скорость не зависит от радиуса включения и по порядку величины равна v_a .

Такого же типа общие зависимости скорости от радиуса включения и состава раствора должны иметь место при движении включений в сплавах в электрическом поле.

Экспериментальные исследования движения включений в поле градиента концентрации

Наиболее удобным объектом для экспериментального изучения движения посторонних включений в поле градиента концентрации является зона, которая формируется и расширяется в процессе взаимной диффузии компонентов, образующих непрерывный ряд твердых растворов. В диффузионной зоне имеется значительный градиент концентрации, т. е. осуществляются условия, необходимые для диффузионного движения включений.

Рассмотрим случаи, когда взаимная диффузия осуществляется при неравных парциальных коэффициентах диффузии, которые определяют величины встречных потоков компонентов $j_{A \rightarrow B}$ и $j_{B \rightarrow A}$ в диффузионной зоне. В том из компонентов диффузионной пары, из которого исходит больший поток (например, в компоненте A), действует источник вакансий, мощность которого $\sim |j_{A \rightarrow B} - j_{B \rightarrow A}|$.

Равный по мощности источник атомов действует в компоненте B . Разумеется, речь идет не о появлении новых атомов, а о приходе в компонент B атомов A в

количестве, большем, чем число вакантных позиций в B . Так как источники вакансий и атомов пространственно разделены, необходимо иметь также простран-



Рис. 41. Движение поры вниз в диффузионной зоне системы KCl-KBr относительно границы нехотного контакта [82]

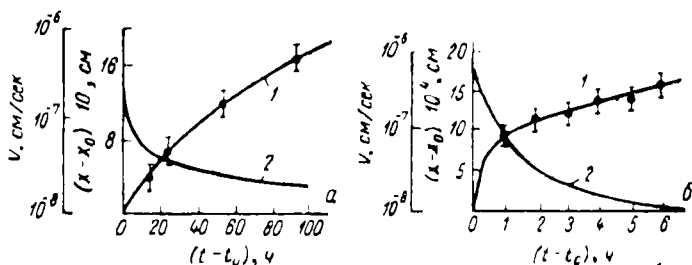


Рис. 42. Временные зависимости величины смещения (1) и скорости движения (2) пор в диффузионной зоне системы KCl-KBr (а) и Cu-Ni (б) [82]



Рис. 43. Столкновение пор, движущихся в диффузионной зоне системы KCl-KBr (а, б и в — последовательные стадии) [82]

венно разделенные стоки. Применительно к атомам роль стоков могут играть дислокации. Их движение, сопровождающееся поглощением атомов, приводит к

формированию в B новых атомных плоскостей. Применительно к вакансиям, кроме дислокаций, роль стоков могут играть, в частности, микротрещины, поглощение вакансий которыми приводит к формированию пор. Эти поры являются посторонними включениями, которые должны перемещаться в частности и под влиянием поля градиента концентрации.

Движение пор в диффузионной зоне экспериментально было изучено в работе [82]. В опытах с образцами, составленными из монокристаллов $KCl-KBr$ наблюдалось движение отдельной поры в диффузионной зоне. Это могло быть сделано благодаря оптической прозрачности кристалла KBr , в котором поры зарождаются, растут и перемещаются.

Последовательность фотографий на рис. 41 иллюстрирует движение поры в диффузионной зоне в монокристалле KBr в процессе изотермического отжига, скорость движения поры уменьшается (рис. 42), потому что пора переходит в область диффузионной зоны с меньшим значением величины $|\nabla c|$

Прямым следствием зависимости скорости движения от ∇c является коалесценция пор при столкновениях из-за того, что поры, расположенные ближе к плоскости диффузионного контакта, т.е. в области с большим значением ∇c , движутся быстрее и догоняют те, которые расположены в области с меньшим значением $|\nabla c|$. Этот механизм коалесценции иллюстрируют фотографии (рис. 43)

Слияние пор в диффузионной зоне может происходить не только вследствие столкновения пор, движущихся с различными скоростями, но и вследствие столкновений, которые происходят при росте пор, поглощающих избыточные вакансии (рис. 44)

Движение пор в диффузионной зоне в системе $Cu-Ni$ изучалось в опытах с трехслойными образцами $Ni-Cu-Ni$ [82]. О смещении пор, сопровождающимся их коалесценцией, свидетельствуют фотографии (рис. 45), на которых видно происходящее во время изотермического диффузионного отжига уменьшение расстояния между двумя рядами пор, расположенных в меди параллельно плоскости контакта между медью и никелем. Временная зависимость смещения, которое определялось как половинное уменьшение расстояния меж-

ду двумя рядами пор, графически изображена на рис. 45.

В работе [106] экспериментально исследовано перемещение цилиндрических каналов искусственно создан-



Рис. 44. Увеличение размера пор, движущихся в диффузионной зоне, вследствие их столкновения
а и б — последовательные стадии [82]

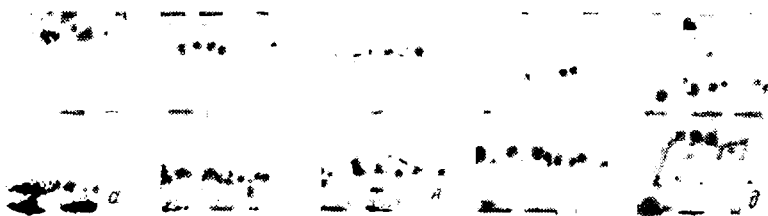


Рис. 45. Сближение пор в трехслойном диффузионном образце Ni—Cu—Ni:
а, б, в, г и д — последовательные стадии [82]

ных в системе CdTe—HgTe, которые в процессе высокотемпературного отжига оказывались в диффузионной зоне. На поверхности одного из компонентов диффузионной пары наносились царапины; после высоко-

температурного взаимного припекания кристаллов CdTe—HgTe эти царапины преобразовывались в цилиндрические каналы, расположенные в том кристалле, на котором царапина была нанесена.

В опытах с системой CdTe—HgTe были сделаны некоторые важные наблюдения. Было установлено, что

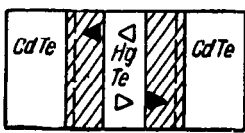
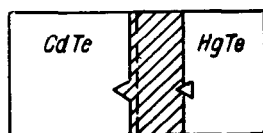
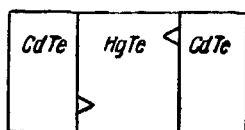
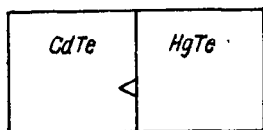


Рис. 46. Схема опытов по изучению движения каналов в диффузионной зоне системы CdTe—HgTe [106]

Рис. 47. Схема опытов с трехслойными образцами CdTe—HgTe—CdTe [106]

независимо от того, в каком из компонентов пары в начале диффузионного отжига расположен канал, он неизбежно движется в сторону HgTe. В изотермических условиях смещение канала пропорционально $t^{1/2}$. Этот закон согласуется с представлением о том, что смещение канала связано с распространением диффузионного фронта.

Если царапина была нанесена на кристалле HgTe, движущаяся полость не искажала профиля изоконцентрационных поверхностей в диффузионной зоне, оставляя их параллельными поверхности исходного контакта. В том случае, когда царапина была нанесена на поверхности CdTe, диффузионный фронт оказывался искаженным так, как это изображено на рис. 46. Это наблюдение косвенно свидетельствует о том, что перенос вещества от переднего участка поверхности движущегося цилиндра к заднему осуществляется вследствие диффузии либо в газе, либо на поверхности. В обоих случаях передний участок поверхности полости обога-

щен теллуридом ртути. Предположение о возможной роли газового механизма согласуется с тем, что упругость пара теллурида ртути более высока, чем упругость пара теллурида кадмия.

В образце, представляющем пластинку HgTe, расположенную между двумя монокристаллами CdTe, цилиндрические полости, которые в начале опыта находились на границах раздела, перемещались до середины пластинки HgTe, после чего останавливались (рис. 47). Этот результат естествен, так как в середине пластины HgTe, где встретились две диффузионные зоны, $\nabla c = 0$ и, следовательно, отсутствует сила, перемещающая включение.

Об определяющей роли величины $|\nabla c|$ в движении полостей в диффузионной зоне свидетельствует также следующий опыт. Изучалось движение цилиндрических каналов в трехслойном образце типа CdTe—HgTe—HgTe (рис. 48). Каналы были расположены на двух границах раздела. Полость, находившаяся на границе раздела CdTe—HgTe, начинала перемещаться в самом начале диффузионного отжига. Та полость, которая расположена на границе раздела HgTe—HgTe, начинала двигаться лишь после того, когда к ней приближался первый канал. После того, когда оба канала оказывались на одинаковом расстоянии от границы раздела CdTe—HgTe, они продолжали двигаться с одинаковой скоростью, находясь в области одинаковых значений ∇c .

Для оценки скорости движения пор в диффузионной зоне можно воспользоваться формулой (13.11), считая, что $a\chi\tilde{D}_s \gg R\tilde{D}$ и что переносом вещества через объем матрицы можно пренебречь. Тогда при заметном различии \bar{D}_1 и \bar{D}_2 (или D_{S1} и D_{S2}) $v' \sim \tilde{D}\nabla c_\infty$. В диффузионной зоне $|\nabla c| \sim (\tilde{D}t)^{-1/2}$; отсюда следует, что $v' \sim (\tilde{D}/t)^{1/2}$. В условиях проводившихся опытов в системе KCl—KBr при 660°C параметры имели значе-

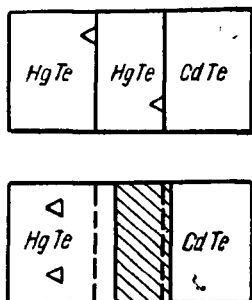


Рис. 48. Схема опытов с трехслойными образцами HgTe—HgTe—CdTe [106]

ния $\bar{D} \sim 10^{-10}$ см²/сек, $t \sim 10^4$ сек, а в системе Cu—Ni при 950°С — $\bar{D} \sim 10^{-9}$ см²/сек. В обоих случаях $v' \sim 10^{-7}$ см/сек, т. е. близка к экспериментально наблюдаемому значению.

Смещение поры как целого может тормозиться потоком вакансий, который направлен к поре от границы диффузионного контакта. О реальности такого потока вакансий свидетельствует кинетическая форма пор, растущих в диффузионной зоне щелочно-галоидного кристалла [82]. В связи с резко выраженной анизотропией коэффициента поверхностного натяжения в этих кристаллах поры имеют огранку, т. е. являются «отрицательными кристаллами». Кинетическая форма поры, растущей в диффузионной зоне, отличается от равновесной тем, что участок поверхности поры, обращенный к границе диффузионного контакта всегда выгнут по направлению к этой границе (рис. 44). Эта особенность кинетической формы поры обусловлена тем, что поток вакансий к поре превосходит поток, приводящий к равновесной огранке.

Заметим, что степень отклонения истинной формы поры от равновесной, которую удобно характеризовать отношением стрелы прогиба выпуклого участка поверхности к линейному размеру поры x/R , должна убывать с уменьшением поры. При некотором критическом размере поры R^* величина x/R^* окажется близкой к нулю. Это будет иметь место при $D_t R^* \sim D_{Sa}$. Последнее обстоятельство может быть использовано для оценки величины D_{Sa} .

14. Нелинейные эффекты при движении пор в твердых растворах

Выше было рассмотрено движение включений в твердых растворах при условии, что $v' \ll \bar{D}_i/R$ (14.1), т. е. в том случае, когда за время перемещения включения на расстояние R происходит диффузия атомов на значительно большее расстояние. Распределение концентрации в этом случае определяется стационарным решением уравнения диффузии, а скорость включения линейно зависит от внешних движущих сил.

Однако поскольку коэффициенты объемной диффу-

зии \bar{D}_i часто невелики, в некоторых случаях условие (14.1) применимости линейной теории в твердых растворах может нарушаться и даже при не очень больших движущих силах становится справедливым противоположное условие

$$v' \gg \bar{D}_i/R. \quad (14.2)$$

Так если $D_{Si} \sim 10^{-6}$ см²/сек, $\bar{D}_i \sim 10^{-13}$ см²/сек, $R \sim \sim 10^4 a \sim 3 \cdot 10^{-4}$ см, $a_{Si} \sim 10$, $T \sim 10^3$ °К, $|\nabla T_\infty| \sim 10^3$ °К/см, то согласно (12.33) $v' \sim 10^{-9}$ см/сек и $v'R > \bar{D}_i$, т.е. условие (14.1) нарушается.

При нарушении критерия (14.1) распределение концентрации атомов вокруг включения в системе решетки больше не является стационарным (в диффузионном уравнении необходимо учитывать член $\frac{\partial c_i}{\partial t}$) и зависит от скорости включения. Поэтому величины диффузионных потоков, а следовательно, и скорости включения будут нелинейно зависеть от внешних сил.

Кроме того, если включение является микропорой, то при учете нелинейных эффектов диффузионные потоки атомов даже в изотропном случае перестают быть пропорциональными $\cos \theta$, как в линейной теории. Поэтому возникает искривление поры, квадратично или более сложным образом зависящее от ее скорости (или от движущихся сил) и имеющее несколько другой характер, чем рассмотренное в п. 7 искривление, связанное с анизотропией свойств поверхности поры.

Другая причина нелинейных эффектов связана с зависимостью кинетических коэффициентов от температуры и состава. В нелинейной теории такая зависимость приводит к неоднородности диффузионных потоков даже при однородных внешних силах, в результате чего пора также искривляется. Этот эффект не является специфическим для растворов и должен иметь место также в однокомпонентных кристаллах. Однако он проявляется только при очень больших движущих силах.

Упомянутые нелинейные эффекты при движении включений в твердых растворах будут рассмотрены на примере движения микропор в поле градиента температуры или градиента концентрации [65]. Обсуждение будет ограничено областью температур, в которой ато-

мы практически не испаряются с поверхности поры и можно пренебречь диффузионными потоками через объем поры, учитывая только потоки в объеме матрицы и на ее поверхности. Ниже будут для определенности рассмотрены кристаллы с высокой плотностью источников и стоков вакансий, т. е. случай выполнения условий $l \ll R$.

Распределение концентрации вокруг быстро движущейся поры

В случае быстро движущейся поры распределение концентраций атомов A и B в объеме матрицы определяется не уравнением Лапласа, а полным временным уравнением диффузии

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{I}_i = 0. \quad (14.3)$$

В кристаллах с высокой плотностью источников и стоков вакансий потоки атомов \vec{I}_i , обусловленные градиентом температуры и концентрации, в системе координат, связанной с кристаллической решеткой, определяются выражениями (12.4) и (12.10). Наряду с этими потоками вблизи искривленной поры необходимо учитывать также диффузионные потоки

$$\vec{I}_i = N_0 c_i \frac{\omega_i D_i^*}{3kT} \nabla \sigma_{ii}, \quad (14.4)$$

вызванные неоднородным полем внутренних напряжений, которые создаются лапласовским давлением. Величины ω_i в формуле (14.4) по порядку равны атомному объему и включают факторы $1/f_i$.

Изменение концентраций атомов в несовершенных кристаллах ($l \ll R$) сопровождается поглощением или исчезновением вакансий (если $\operatorname{div} \vec{I}_v = -\operatorname{div} (\vec{I}_1 + \vec{I}_2) \neq 0$). Вследствие этого в соответствии со сказанным в п. 12 решетка вблизи быстро движущейся поры в области $r \sim R$ может испытывать деформацию (при медленном движении поры $\operatorname{div} \vec{I}_v = 0$ и такая деформация отсутствует). Поскольку различные участки решетки в области $r \sim R$ движутся друг относительно друга, удобнее рассматривать диффузионные потоки, скорость по-

ры \vec{v}' и скорость течения решетки $\vec{w}'(\vec{r})$ в системе координат, связанной с участками решетки, лежащими в удаленной от поры области $r \gg R$. При постоянных значениях ∇T_∞ и $\nabla c_{i\infty}$ в кристалле в линейной теории эта область не деформируется и неподвижна относительно концов кристалла (см. п. 12), если же ∇T_∞ и $\nabla c_{i\infty}$ плавно меняются на расстояниях $\sim L \gg R$, то в одномерном случае деформация и движение этой области относительно концов кристалла определяется формулой (12.21).

Деформация решетки со скоростью $\vec{w}'(\vec{r})$ приводит к тому, что наряду с потоками атомов (12.10) и (12.4), обусловленными градиентами температуры и концентрации, возникают потоки

$$\vec{I}_i = N_i(\vec{r}) \cdot \vec{w}'(\vec{r}), \quad (14.5)$$

связанные с перемещением рассматриваемого участка решетки как целого.

Подставляя выражения (12.4), (12.10), (14.4) и (14.5) в формулу (14.3) и учитывая, что распределение температуры можно считать стационарным и подчиняющимся уравнению $\Delta T = 0$ так как коэффициент температуропроводности много больше коэффициента диффузии), получим временное уравнение диффузии

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_i}{\partial t} = & -\operatorname{div} \vec{I}_i = N_0 \bar{D}_i \Delta c_i + N_0 \nabla D_i \nabla c_i + \\ & + N_0 \nabla \left(\frac{c_i \alpha_i D_i^*}{T} \right) \nabla T - N_0 c_i \frac{\omega_i D_i^*}{3kT} \Delta \sigma_{ii} - \\ & - \frac{N_0}{3k} \nabla \left(\frac{c_i \omega_i D_i^*}{T} \right) \nabla \sigma_{ii} - \operatorname{div} (N_i \vec{w}'). \end{aligned} \quad (14.6)$$

Здесь N_i и N_0 относятся к единице объема деформированного и недеформированного кристалла соответственно.

Для простоты будем считать, что вдали от поры ∇T_∞ и $\nabla c_{i\infty}$ вначале были постоянны во всем кристалле (т. е. $\Delta c_i = 0$ при $r \gg R$). В нелинейной (по ∇c и ∇T) теории деформация кристалла и изменение концентрации согласно (14.6) и в этом случае обусловлены зависимостью кинетических коэффициентов от координат, однако при рассматриваемых не очень больших

временах заметная неоднородность концентрации не успевает возникнуть.

Если ограничиться членами, квадратичными относительно ∇T_∞ и $\nabla c_{i\infty}$, то за исключением области поры и малых областей вблизи границы кристалла $\frac{\partial N_{1\infty}}{\partial t} = -\frac{\partial N_{2\infty}}{\partial t}$ и $\text{div } \vec{w}'_\infty$ постоянны во времени и в пространстве и согласно (14.6) определяются выражениями

$$\frac{\partial N_{i\infty}}{\partial t} = N_0 k_i - \text{div} (N_{i\infty} \vec{w}'_\infty); \quad \text{div } \vec{w}'_\infty = k_1 + k_2;$$

$$k_i = \nabla \bar{D}_{i\infty} \nabla c_{i\infty} + \nabla \frac{c_{i\infty} \alpha_{i\infty} D_{i\infty}^*}{T} \nabla T_\infty. \quad (14.7)$$

Здесь все величины соответствуют областям вдали от поры, в которых справедлива линейная зависимость $c_i \equiv c_{i\infty}$ и $T \equiv T_\infty$ от координат.

Уравнения диффузии удобно рассматривать в системе координат, движущейся вместе с порой со скоростью \vec{v}' . По истечении характерного времени релаксации для объемной диффузии

$$\tau \sim R^2 / \bar{D} \quad (14.8)$$

в этой системе координат распределение концентрации станет квазистационарным и будет достаточно медленно по простому закону изменяться во времени (в системе решетки быстро движущаяся пора, несущая с собой область неоднородного состава, приводит к значительно более сильному изменению концентрации).

Такое квазистационарное распределение концентрации изменяется во времени, во-первых, за счет однородного «фонового» изменения концентрации во всем кристалле со скоростью (14.7) и, во-вторых, из-за того, что при перемещении поры в кристалле, имеющем переменный состав, она оказывается в области с несколько измененной концентрацией. Соответствующее изменение объемной концентрации в единицу времени равно $\vec{v}' \nabla N_{i\infty} = N_0 \vec{v}' \nabla c_{i\infty}$. Принимая во внимание, что

$$N_i = c_i (N_1 + N_2); \quad \frac{\partial N_i}{\partial t} = (N_1 + N_2) \frac{\partial c_i}{\partial t} - c_i \text{div} (\vec{I}_1 + \vec{I}_2), \quad \nabla$$

т. е., что

$$(N_1 + N_2) \frac{\partial c_1}{\partial t} = c_1 \operatorname{div} \vec{I}_2 - c_2 \operatorname{div} \vec{I}_1, \quad (14.9)$$

можно записать уравнения диффузии в системе координат, связанной с порой, в следующем виде

$$\begin{aligned} D\Delta c_1 + \frac{N_1 + N_2}{N_0} (\vec{v}' \nabla c_1 - \vec{v}' \nabla c_{1\infty}) + c_1 c_2 \frac{\omega_2 D_2^* - \omega_1 D_1^*}{3kT} \Delta \sigma_{II} + \\ + (c_1 \nabla \bar{D}_2 + c_2 \nabla \bar{D}_1) \nabla c_1 + \left[c_2 \nabla \left(\frac{c_1 \alpha_1 D_1^*}{T} \right) - \right. \\ \left. - c_1 \nabla \left(\frac{c_2 \alpha_2 D_2^*}{T} \right) \right] \nabla T - \frac{1}{3k} \left[c_2 \nabla \left(\frac{c_1 \omega_1 D_1^*}{T} \right) - \right. \\ \left. - c_1 \nabla \left(\frac{c_2 \omega_2 D_2^*}{T} \right) \right] \nabla \sigma_{II} + \frac{1}{N_0} (c_1 \nabla N_2 - c_2 \nabla N_1) \vec{\omega}' - \\ - (c_1 k_2 - c_2 k_1) = 0 \quad (c_1 + c_2 = 1). \end{aligned} \quad (14.10)$$

Граничными для уравнений (14.6) или (14.10) являются условие на бесконечности (13.1) и условие непрерывности числа атомов на поверхности поры (12.24) (в котором для рассматриваемого случая надо положить $\vec{I}_i' = 0$). В последнем условии при рассмотрении поверхностных потоков надо учесть как потоки (12.11) и (12.7) в поле градиентов температуры и концентрации, так и потоки

$$\vec{I}_{Si} = 2N_0 c_{Si} \omega_{Si}' \frac{D_{Si} a}{f_{Si} kT} \nabla_S K \quad (14.11)$$

[см. (7.7)], связанные с неоднородностью кривизны (ω_{Si}' имеют порядок атомного объема), а также поверхностные потоки (12.13) в неоднородном поле внутренних напряжений вокруг искривленной поры.

Решения приведенных уравнений диффузии будут качественно различными при малых скоростях поры, когда выполнено условие (14.1) и при больших скоростях, когда выполняется противоположное условие (14.2).

В случае малых скоростей уравнение (14.10) с граничными условиями (13.1) и (12.24) можно решать методом последовательных приближений, считая что ∇T , $\nabla c_{i\infty}$ и \vec{v}' пропорциональны некоторому малому пара-

метру ξ . В линейной теории, как уже отмечалось выше, участки решетки вблизи поры не перемещаются один относительно другого, так что $\vec{\omega}'(\vec{r}) \sim \xi^2$. В первом приближении отбрасывая члены порядка ξ^2 , можно положить в уравнении (14.10) $\vec{v}'=0$; $\vec{\omega}'=0$; $\Delta\sigma_{ii}=0$; $\nabla\vec{D}_i=0$; $\nabla\left(\frac{c_i\alpha_i D_i^*}{T}\right)=0$; $\nabla\left(\frac{c_i\omega_i \bar{D}_i}{T}\right)=0$, а в граничных условиях (13.1) и (12.24) можно заменить c_i на c_{i0} , положить $\vec{\omega}'=0$; $\nabla\sigma_{ii}=0$ и пренебречь зависимостью всех кинетических коэффициентов от координат.

В этом приближении (приближении линейной теории) распределение концентрации определяется решением (13.4) уравнения Лапласа, пора сохраняет при движении сферическую форму, а ее скорость и константа A в выражении (13.4) определяются формулами типа (13.8) и (13.9):

$$A = (1+\kappa) \frac{c_1 a_2^T - c_2 a_1^T}{c_2 b_1 + c_1 b_2} Re \nabla T_\infty - \frac{c_2 a_1^c + c_1 a_2^c}{c_2 b_1 + c_1 b_2} R \vec{e} \nabla c_{1\infty}; \quad (14.12)$$

$$\vec{v}' = (1+\kappa) \frac{a_1^T b_2 + a_2^T b_1}{c_1 b_2 + c_2 b_1} \nabla T_\infty + \frac{a_1^c b_2 - a_2^c b_1}{c_1 b_2 + c_2 b_1} \nabla c_{1\infty}. \quad (14.13)$$

Здесь a_i^T , a_i^c , b_i определяются выражениями (13.7) и (13.32) (в которых следует положить $D_i^* = 0$, $D_i^* = 0$).

Согласно (13.4) и (14.12) полученная поправка к концентрации пропорциональна малому параметру ξ . При этом угловая зависимость изменения концентрации, как видно из формулы (13.4), определяется множителем $\cos \theta$.

В следующих приближениях по малому параметру ξ можно найти поправки высшего порядка к распределению концентрации (их угловая зависимость определяется более высокими сферическими гармониками), а также поле упругой (или пластической) деформации. Это позволяет определить поправку к скорости поры и ее искривление. Однако при выполнении условия (14.1) поправка к скорости и относительное искривление поры будут очень малы. Значительно большие эффекты можно ожидать в случае больших скоростей, когда выполняется условие (14.2). Поэтому в дальнейшем будет рассматриваться именно этот случай.

Переход к высоким скоростям движения качественно изменяет распределение концентрации вблизи поры. Поверхностные диффузионные потоки атомов A и B и в этом случае приведут к возникновению неоднородности концентрации на поверхности поры. Однако в то время как при малых скоростях эта неоднородность частично снимается объемными диффузионными потоками, при больших скоростях релаксация неоднородности в объеме почти не будет происходить, поскольку за время (порядка R^2/\tilde{D}) установления объемных потоков в области $r \sim R$ пора успеет уйти на большое расстояние от этой области. За время пребывания быстро движущейся поры в данном участке кристалла объемная диффузия успеет пройти только в тонком слое у поверхности толщиной порядка \tilde{D}/v' , малой по сравнению с радиусом R .

При рассмотрении быстро движущихся пор будем считать, что коэффициенты поверхностной диффузии атомов A и B достаточно велики, так что выполнены условия

$$aD_{Si} \gg R \bar{D}_i \left| \frac{\partial \ln \bar{D}_i}{\partial c_i} \right|; \quad aD_{Si} \gg R \bar{D}_i \left| \frac{\partial \ln \bar{D}_i}{\partial \ln T} \right|. \quad (14.14)$$

Это дает возможность выполнить критерий

$$v' \ll \frac{aD_{Si}}{R^2} \quad (14.15)$$

одновременно с критерием (14.2). Заметим, что нарушение условий (14.14) [при выполнении (14.2)] либо (14.15) возможно только при чрезвычайно больших движущих силах.

Как видно из формулы (14.13), условие (14.2) может выполняться только при движении в поле градиента температуры, но не градиента концентрации (поскольку $R|\nabla c_{1\infty}| < 1$). Поэтому в дальнейшем в этом параграфе будем считать, что $\nabla c_{1\infty} = 0$, и будем учитывать только силы, связанные с ∇T_{∞} .

Даже при больших скоростях поры, когда выполняется условие (14.2), как следует из приведенных ниже результатов, изменение концентрации вблизи поры $\delta c_i(\vec{r})$ может оказаться малым. Ограничившись случаем

$$|\delta c_i(\vec{r})| \left| \frac{\partial \ln \bar{D}_i}{\partial c_i} \right| \ll 1, \quad \frac{R |\nabla T_\infty|}{T} \left| \frac{\partial \ln \bar{D}_i}{\partial \ln T} \right| \ll 1, \quad (14.16)$$

можно существенно упростить уравнения диффузии (14.10). В этом случае [и при выполнении условий (14.14)] можно отбросить члены, содержащие произведения градиентов (в частности k_i), рядом с $\vec{v}' \nabla c_i$, положить $(N_1 + N_2)/N_0 \approx 1$ и отбросить член $(c_1 \nabla N_2 - c_2 \nabla N_1) \vec{w}'$. Тогда уравнение (14.10) примет вид

$$\bar{D} \Delta c_1 + \vec{v}' \nabla c_1 + c_1 c_2 \frac{\omega_2 D_2^* - \omega_1 D_1^*}{3kT} \Delta \sigma_{II} = 0. \quad (14.17)$$

Общее число вакансий, исчезающих при диффузии в единице объема в единицу времени (и приводящих при сохранении сплошности к деформации решетки), в этом случае равно

$$\begin{aligned} -\frac{\partial N_v}{\partial t} = & -\operatorname{div} (\vec{I}_1 + \vec{I}_2) = N_0 (\bar{D}_1 - \bar{D}_2) \Delta c_1 - \\ & - N_0 \frac{c_1 \omega_1 D_1^* + c_2 \omega_2 D_2^*}{3kT} \Delta \sigma_{II}, \end{aligned} \quad (14.18)$$

где \vec{I}_i — потоки в системе координат, связанной с рассматриваемым участком решетки [здесь учтены соотношения (12.4) и (14.4)].

Внутренние напряжения σ_{II} , входящие в уравнение (14.17), а также скорость деформации \vec{w}' , очевидно, должны быть различными в зависимости от того, будет ли вблизи поры происходить пластическая или упругая деформация.

Если напряжения превышают предел текучести и деформация является пластической, то в уравнении (14.17) можно пренебречь членом, содержащим $\Delta \sigma_{II}$. Считая, что расстояния l между источниками и стоками вакансий малы по сравнению с толщиной диффузионного слоя у поры $\sim \bar{D}/v'$ и что сплошность среды при диффузии не нарушается (не происходит образование пор), скорость пластической деформации в этом случае можно определить из уравнения

$$\operatorname{div} \vec{w}' = -\frac{1}{N_0} \frac{\partial N_v}{\partial t} = (\bar{D}_1 - \bar{D}_2) \Delta c_1 = \frac{\bar{D}_2 - \bar{D}_1}{\bar{D}} \vec{v}' \nabla c_1. \quad (14.19)$$

Если же напряжения не превышают предела текучести и являются упругими, то скорость их изменения и скорость деформации $\vec{w}' = \dot{\vec{u}}$ (\vec{u} — вектор смещений) в упругом изотропном континууме могут быть определены из уравнения теории упругости

$$\dot{\sigma}_{ij} = K \dot{\epsilon}_v \delta_{ij} + K \dot{\epsilon}_{ij} + 2G \left(\dot{\epsilon}_{ij} - \frac{1}{3} \dot{\epsilon}_{kk} \delta_{ij} \right), \quad (14.20)$$

где $\dot{\epsilon}_v = \frac{\partial N_v}{\partial t}$ — определяется формулой (14.18);

K и G — модули всестороннего сжатия и сдвига.

Сначала рассмотрим случай пластической деформации, когда в уравнении (14.17) можно положить $\Delta \sigma_{ij} = 0$. Решение этого уравнения имеет качественно разный характер у передней и задней половины поры. Вблизи передней половины быстро движущейся поры при выполнении условия (14.2) заметное изменение концентрации успевает произойти только в тонком слое, толщина которого \tilde{D}/v' значительно меньше радиуса поры. Для этой области задача является одномерной и решение уравнения (14.17) имеет вид

$$c_1(\vec{r}) = c_{10} + \delta c_1(\vec{r}); \quad \delta c_1(\vec{r}) = \varphi(\vec{r}_s) \exp \left(- \frac{\vec{v}' \cdot \vec{n}}{\tilde{D}} x \right) \\ (\text{при } \vec{v}' \cdot \vec{n} \geq 0); \quad x = (\vec{r} - \vec{r}_s) \cdot \vec{n}. \quad (14.21)$$

Здесь $\varphi(\vec{r}_s)$ (или $\delta c_1(\vec{r}_s)$) — функция точки \vec{r}_s на поверхности поры, которая еще должна быть определена из граничного условия при $\vec{r} = \vec{r}_s$.

Подставляя формулу (14.21) в (14.19) и интегрируя полученное выражение для производной $\vec{w}'(\vec{r})$ в тонком слое у поверхности поры, можно найти выражение для скорости пластической деформации

$$\vec{w}'(\vec{r}) = \vec{w}'_{\infty} + \frac{\bar{D}_2 - \bar{D}_1}{\tilde{D}} \vec{v}' \cdot \vec{n} \delta c_1(\vec{r}) \vec{n}. \quad (14.22)$$

Позади движущейся поры (при $\vec{v}' \cdot \vec{n} < 0$) формула (14.21) давала бы экспоненциально нарастающее с расстоянием решение и очевидно неприменима. В этой об-

ласти, которая оказывается застроенной после прохождения поры, концентрация изменяется сравнительно медленно — на расстояниях $\sim R$. Не приводя явные выражения для концентрации у задней половины поры, заметим лишь, что из-за медленного изменения концентрации диффузионные потоки и скорость пластической деформации будут значительно меньшими, чем у передней половины, и ими можно будет пренебречь.

Рассмотрим теперь распределение концентрации вокруг быстро движущейся поры в случае упругой деформации. Последняя может создаваться, например, диффузионным ростом или исчезновением дислокационных петель вблизи поры (плотность петель такова, что $\tilde{D}/v' \gg l$). В напряженном тонком приповерхностном слое у передней половины поры отличны от нуля только компоненты u_{nn} производной тензора деформаций. Как следует из граничного условия $\sigma_{nn}=0$ при $\vec{r}=\vec{r}_S$ (напряжения σ_{nn} , создаваемые лапласовским давлением и давлением газа, могут быть учтены отдельно и добавлены аддитивно) и из условий равновесия, в этом слое $\sigma_{nn}=0$ при любых \vec{r} . Поэтому согласно (14.20) в неподвижной системе координат

$$\dot{\sigma}_{nn} = \frac{2(1-2\nu)}{1-\nu} K \omega \dot{N}_v; \quad \dot{u}_{nn} = -\frac{1+\nu}{3(1-\nu)} \omega \dot{N}_v. \quad (14.23)$$

В системе координат, связанной с порой, $\sigma_{nn}=0$ и поэтому, учитывая (14.18), получим уравнение для σ_{nn} в указанном слое:

$$D_\sigma \Delta \sigma_{nn} + \vec{v}' \nabla \sigma_{nn} + \frac{2(1-2\nu)}{1-\nu} K (\bar{D}_2 - \bar{D}_1) \Delta c_1 = 0;$$

$$D_\sigma = \frac{2(1-2\nu)}{1-\nu} K \frac{c_1 \omega_1 D_1^* + c_2 \omega_2 D_2^*}{3kT}. \quad (14.24)$$

Производная \dot{N}_v по существу определяет скорость изменения концентрации N_d атомов в дефектах, например в дислокационных петлях, создающих напряжения. Можно считать, что вследствие диффузии у самой поверхности поры такие дефекты исчезают, т. е. $N_d=0$ при $\vec{r}=\vec{r}_S$. Поскольку в рассматриваемом одномерном случае $\sigma_{nn} \sim N_d$ [см. формулу (14.23)], находим граничное условие для напряжений

$$\sigma_{ll} = 0 \text{ при } \vec{r} = \vec{r}_S. \quad (14.25)$$

Решая систему уравнений (14.17) и (14.24) с граничными условиями (14.25) и $\delta c(\vec{r}_S) = \varphi(\vec{r}_S)$, получим:

$$\begin{aligned} \delta c_1(\vec{r}) = & \frac{1}{\vec{v}' \vec{n} (p_2 - p_1)} \left[p_2 (\vec{v}' \vec{n} - D_\sigma p_1) e^{-p_1 x} - \right. \\ & \left. - p_1 (\vec{v}' \vec{n} - D_\sigma p_2) e^{-p_2 x} \right] \varphi(\vec{r}_S). \\ \sigma_{ll} = & \frac{2(1-2\nu)}{1-\nu} K (\bar{D}_2 - \bar{D}_1) \frac{p_1 p_2}{\vec{v}' \vec{n} (p_2 - p_1)} [e^{-p_1 x} - e^{-p_2 x}] \varphi(\vec{r}_S) \\ & (\text{при } \vec{v}' \vec{n} > 0), \end{aligned} \quad (14.26)$$

где

$$\begin{aligned} p_{1,2} = & \frac{(\bar{D} + D_\sigma) \vec{v}' \vec{n} \pm \sqrt{(\bar{D} + D_\sigma)^2 (\vec{v}' \vec{n})^2 - 4\xi \bar{D}_1 \bar{D}_2 (\vec{v}' \vec{n})^2}}{2\xi \bar{D}_1 \bar{D}_2}; \\ \xi = & \frac{2}{3} \frac{(1-2\nu)}{(1-\nu)} \frac{K(c_1 \omega_1 + c_2 \omega_2)}{kT}. \end{aligned} \quad (14.27)$$

Согласно (14.23) $\dot{u}_{nn} \sim \dot{\sigma}_{ll} = -\vec{v}' \nabla \sigma_{ll}$ и на поверхности $\sigma_{ll} = 0$, поэтому скорость деформации решетки $\dot{w}'(\vec{r}_S) = \dot{u}_n(\vec{r}_S) \vec{n}$ вблизи поверхности обращается в нуль.

В окрестности задней половины поры, как и в случае пластической деформации, распределения концентрации и напряжений являются значительно более плавными и вызванными ими объемными потоками атомов можно пренебречь.

Скорость перемещения и искривление быстро движущейся поры

Скорость и кривизна поры определяются (наряду с поверхностной концентрацией $\varphi(\vec{r}_S)$) из условий непрерывности (12.24). Подставляя в формулу (12.24) значения потоков, определяемые решениями объемной задачи (14.21), (14.22) или (14.26), получим уравнения

$$c_i \vec{v}' \vec{n} + c_{Si} \frac{\alpha_{Si} D_{Si}^*}{T} a \Delta_S T + D_{Si} a \Delta_S c_{Si} - 2c_{Si} \omega'_{Si} \times$$

$$\times \frac{D_{Si} a}{f_{Si} kT} \gamma \Delta_S K - c_{Si} \omega_{Si} \frac{D_{Si}^* a}{3 f_{Si} kT} \Delta_S \sigma_u + \frac{c_i \alpha_i}{T} D_i^* \vec{n} \nabla T - \\ - \vec{v}' \vec{n} \delta c_i(\vec{r}_S) \theta(\vec{e} \vec{n}) = 0. \quad (14.28)$$

Здесь $\theta(x) = 1$ при $x > 0$ и $\theta(x) = 0$ при $x < 0$. Член, содержащий $\Delta_S \sigma_u$, учитывает поверхностные потоки в поле напряжений, создаваемых неоднородным искривлением, и отсутствует, если напряжения превышают предел пластичности.

Уравнения (14.28) существенно упрощаются, если относительное изменение кривизны $|\delta K|/K_0$ мало по сравнению с максимальным изменением концентрации δc_m на поверхности. Тогда основной эффект искривления можно учесть, сохранив в формуле (14.28) слагаемые с $\Delta_S K$ и $\Delta_S \sigma_u$; отличия же $\vec{n}(\vec{r}_S)$ от $\vec{n} = \vec{r}_S/R$ и отличия оператора Δ_S на искривленной поверхности от лапласиана на поверхности сферы приводят к поправкам высшего порядка малости и ими можно пренебречь. Как и в п. 7, исследуя искривление, удобно разлагать все величины по полиномам Лежандра $P_n(\cos \theta) \equiv P_n(\vec{e} \vec{n}) \equiv P_n$.

При выполнении условий (14.14) последнее слагаемое в уравнениях (14.28) мало по сравнению с $a D_{Si} \Delta_S c_{Si}$ и эти уравнения можно решать методом последовательных приближений. В первом приближении, отбрасывая последнее слагаемое, найдем, что $K = K_0 = R^{-1} = \text{const}$ и

$$\delta c_1 = A' \cos \theta; \quad A' = \frac{R^2 (1 + \kappa)}{2 a \chi \tilde{D}_S} (c_{10} a_2^T - c_{20} a_1^T) \vec{e} \nabla T_\infty; \\ \vec{v}' = \frac{(1 + \kappa)}{\tilde{D}_S} (a_1^T D_{S2} + a_2^T D_{S1}) \nabla T_\infty, \quad (14.29)$$

где a_i^T , b_i определяются формулами (13.32) (при $D_i' = 0$).

Относительное различие скоростей, определяемых формулами (12.46), (13.32) и (14.29), равно

$$\frac{R}{a \chi} \frac{\tilde{D}_S}{\tilde{D}_S + \frac{R}{a \chi} \tilde{D}} \left[\frac{a_1^T \tilde{D}_2 + a_2^T \tilde{D}_1}{a_1^T D_{S2} + a_2^T D_{S1}} - \frac{\tilde{D}}{\tilde{D}_S} \right]. \quad (14.30)$$

В рассматриваемом случае выполняется условие (14.4) и указанное различие обычно невелико. Однако в общем случае $R\tilde{D}$ может быть $\sim a\tilde{D}_S$ и тогда в области очень больших движущих сил и больших скоростей $v \sim \tilde{D}/R$ можно ожидать заметных отклонений от линейной зависимости \vec{v}' от ∇T_∞ . Эффект нелинейности, как видно из формул (14.30) и (13.32), может проявляться более резко и при меньших скоростях, если коэффициент поверхностной диффузии для одного из компонентов намного больше, чем для другого, а коэффициенты объемной диффузии обоих компонентов имеют одинаковый порядок величины.

Во втором приближении необходимо учесть последний член в (14.28), подставив в него вместо δs выражение (14.29). Разложение этого (существенно асимметричного) члена по полиномам Лежандра имеет вид

$$v' \cos \theta \delta c_1(\vec{r}_S) \theta(\cos \theta) = \frac{1}{6} v' A' \left[1 + 2P_2 + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^{n+1} \times \right. \\ \left. \times \frac{n^2 + 3n - 5}{2^{2n+2} (n!)^2 (n+1)(n+2)(2n-1)} P_{2n+1} \right]. \quad (14.31)$$

Рассматривая уравнения (14.28) для отдельных гармоник и учитывая соотношение (7.19) между разложениями кривизны и внутренних напряжений, можно найти коэффициенты K_n в разложении кривизны по полиномам Лежандра

$$K_2 = \frac{1}{36} A' v' R^2 \frac{kT}{a\gamma \tilde{\omega}} \frac{D_{S2} - D_{S1}}{D_{S1} D_{S2}}; \quad K_{2n} = 0 \text{ при } n > 1; \quad K_1 = 0; \\ K_{2n+1} = \frac{1}{12} \frac{(n^2 + 3n - 5) (-1)^{n+1}}{2^{2n+2} n (n+1)^2 (n+2) (2n-1) (n!)^2} A' v' R^2 \times \\ \times \frac{kT}{a\gamma \tilde{\omega}} \frac{D_{S2} - D_{S1}}{D_{S1} D_{S2}} \text{ при } n \geq 1, \quad (14.32)$$

где $\tilde{\omega} = c_{S1} \omega'_{S1} + c_{S2} \omega'_{S2} + \Gamma_n (c_{S1} \omega_{S1} + c_{S2} \omega_{S2})$ — деформации и $\omega = c_{S1} \omega^1_{S1} + c_{S2} \omega^1_{S2}$ в случае пластической деформации. Практически всеми членами в разложении $K(0)$, кроме $K_2 P_2(\cos \theta)$, можно пренебречь.

Относительное искривление поры, как видно из уравнений (14.32), по порядку величины равно

$$\frac{|K_2|}{K_0} \sim 10^{-2} \left(\frac{v' R^2}{a D_S} \right)^2 \frac{R}{a}. \quad (14.33)$$

Здесь учтено, что отношение $kTa(\tilde{\gamma}_0)^{-1}$ имеет порядок нескольких десятых.

При выводе формулы (14.32) предполагалось, что $|\delta K|/K_0 \ll \delta c_m = A' \ll 1$. Для этого, как следует из (14.33) и (14.29), требуется, чтобы выполнялось условие

$$v' < 10^2 \frac{a D_S}{R^2} \frac{a}{R}, \quad (14.34)$$

которое может быть более жестким, чем условие (14.15).

Если условие (14.34) нарушается, то выражение для $K(\theta)$ и его зависимость от скорости примут другой вид. Порядок величины изменения кривизны в этом случае также можно определить, используя уравнения (14.28) [65]. В результате для отношения $|\delta K|/K_0$ получается

$$6 \frac{|\delta K|}{K_0} \sim \frac{|\delta \vec{r}_S|}{R} \sim A' \sim \frac{R^2 v'}{a D_S} \text{ при } 10^2 \frac{a^2 D_S}{R^3} \gtrsim v' \gtrsim \frac{a D_S}{R^2}. \quad (14.35)$$

Из формул (14.33) и (14.35) видно, что с ростом скорости величина K_2 сначала изменяется пропорционально $(v')^2$, а затем пропорционально v' . Для того чтобы $|\delta \vec{r}_S|/R$ было порядка единицы при больших движущих силах, т. е. для заметного искривления поры, желательно, чтобы пора имела большой радиус и вместе с тем чтобы $R\tilde{D}$ было мало по сравнению с $a\tilde{D}_S$.

Наряду с обсуждаемым нелинейным механизмом искривления поры, искривление может быть связано также с рассмотренными в п. 7 механизмами — с анизотропией характеристик поры или матрицы или с неоднородностью внешних сил. Эти механизмы обычно приводят к значительному искривлению поры при заметно меньших движущих силах, чем нелинейные эффекты. Различные причины искривления могут быть разделены по его зависимости от скорости.

15. Диффузионное движение включений в ионных кристаллах

В ионных кристаллах, как и в бинарных твердых растворах, диффузионное движение включений связано с необходимостью удаления ионов двух типов из участков кристалла, занимаемых движущимся включением. Однако в случае ионных кристаллов возникают некоторые новые особенности движения включений по сравнению со случаем металлических растворов.

Эти особенности связаны, во-первых, с тем, что ионные кристаллы являются упорядоченными системами. Образование дефектов в таких кристаллах не является статистически независимыми событиями, поскольку даже в кристаллах, содержащих дефекты, должны выполняться некоторые строгие соотношения между числами узлов первого и второго типов.

Во-вторых, дефекты в ионных кристаллах обладают электрическим зарядом и сильно взаимодействуют друг с другом. Даже в отсутствие внешних сил вблизи поверхностей в ионном кристалле, например вблизи границ включений, возникает неоднородное распределение дефектов, которое может существенно влиять на их свойства, в частности на кинетические коэффициенты. Любое перераспределение концентрации заряженных дефектов, например, в поле внешних сил, приводит к возникновению электрических полей. В то время как в твердых растворах согласование диффузионных потоков атомов A и B происходит за счет перераспределения концентрации вблизи движущегося включения, в ионных кристаллах существенную роль в согласовании потоков ионов разного типа играют также электрические поля. Различие знаков зарядов ионов и электрическая нейтральность элементарной ячейки приводит также к характерным особенностям движения включений в ионных кристаллах под действием внешнего электрического поля.

При обсуждении особенностей движения включений в ионных кристаллах прежде всего необходимо рассмотреть неоднородное равновесное распределение концентрации дефектов в ионном кристалле вблизи границы с включением в отсутствие внешних сил.

Распределение дефектов вблизи границы ионного кристалла

Условие электрической нейтральности приводит к тому, что концентрации дефектов разного знака в глубине массивного ионного кристалла должны быть одинаковыми. Однако это условие может нарушаться в тонком слое, находящемся вблизи границы кристалла. Такое нарушение нейтральности связано с тем, что значения «работы выхода» ионов разного типа в фазу, граничащую с ионным кристаллом, или на его поверхность различны. Поэтому во второй фазе или в поверхностном слое растворяется разное количество положительных и отрицательных ионов и одновременно в ионном кристалле вблизи границы образуется заряженный слой с измененной концентрацией дефектов, имеющей сравнительно большую толщину — порядка дебаевского радиуса экранирования r_D . Заряд этого слоя вызывает изменение потенциала в ионном кристалле, которое приведет при углублении в кристалл к быстрому выравниванию значений работы выхода ионов разного знака. Поэтому на расстояниях от границы, заметно превышающих дебаевский радиус экранирования, ионный кристалл становится нейтральным. В то же время очевидно, что суммарное изменение заряда в приконтактном слое толщиной порядка r_D должно компенсироваться (во избежание появления огромной электростатической энергии) зарядами противоположного знака, локализованными в приконтактном слое второй фазы или на самой границе ионного кристалла.

Изменение концентрации заряженных дефектов в приконтактном слое обсуждалось в ряде работ (первые в [107]) для различных случаев: для свободной границы ионного кристалла [9, 108—110] (последовательное решение этой задачи приведено в работах [9, 110]), для границы с электролитом [111], для границы с металлической фазой, атомарным или другим ионным кристаллом [112].

Особенности распределения дефектов у границы ионного кристалла можно проиллюстрировать на относительно простом случае ионного кристалла A^+B^- , в котором дефектами являются только заряженные вакансии, находящиеся в узлах решетки (более общий случай

произвольного стехиометрического состава и различных типов дефектов рассмотрен в работе [112]). Выделим элемент объема такого кристалла, содержащий N элементарных ячеек. В этом объеме в узлах первого типа имеется N_1 ионов A и n_1 вакансий, а в узлах второго типа — N_2 ионов B и n_2 вакансий. Поскольку выделенный объем находится в электрическом поле, создаваемом зарядами ионов всех участков системы, он имеет некоторый потенциал V .

Термодинамический потенциал рассматриваемого участка кристалла, находящегося в поле с потенциалом V , можно представить в виде:

$$\Phi = \Phi_0 + U(N_1 + N_2) + (u_1 - eV)n_1 + (u_2 + eV)n_2 - kT \prod_{i=1,2} \frac{(N_i + n_i)!}{N_i! n_i!}. \quad (15.1)$$

Здесь Φ_0 — константа;

$-e$ — заряд электрона;

$2U$ — имеет смысл энергии связи «молекулы» AB .

Величины u_1, u_2 в конфигурационном приближении являются константами, определяющими энергии образования вакансий, а более строго они являются некоторыми (слабо изменяющимися) функциями температуры. Последнее слагаемое в формуле (15.1) учитывает конфигурационную часть энтропии, связанную с различными перестановками вакансий в узлах решетки.

Минимизируя выражение (15.1) при определении концентраций вакансий, необходимо принимать во внимание, что числа n_1 и n_2 не являются независимыми, а должны удовлетворять дополнительному условию равенства узлов первого и второго типа

$$N = N_1 + n_1 = N_2 + n_2. \quad (15.2)$$

Для учета этого условия удобно использовать метод множителей Лагранжа, определяя минимум выражения $\Phi - \lambda(N_1 + n_1) + \lambda(N_2 + n_2)$. Дифференцируя это выражение по n_1 и n_2 , получим формулы равновесных концентраций вакансий в ионном кристалле:

$$c_1 = \frac{n_1}{N} = \exp\left(-\frac{u_1 - eV - \lambda}{kT}\right);$$

В частности, если r_{D1} очень велико, то V_∞ определяется только поверхностными зарядами (например, для свободной границы, где $\sigma = \sigma_n$)

$$\operatorname{sh} \frac{eV_\infty}{2kT} = -2\pi \frac{r_D e}{kT\epsilon} \sigma. \quad (15.15)$$

Из формулы (15.15) можно получить заметно меньшие значения (V_∞), чем в случае границы с металлической фазой. В последнем случае учет зависимости u_i от x (а также зазора между фазами) приводит к некоторой перенормировке величины y_0 в решении (15.8), но обычно не изменяет качественных результатов.

Величины контактной разности потенциалов V_∞ и дебаевского радиуса r_D могут существенно изменяться при добавлении в рассматриваемый кристалл AB примесных ионов C [9, 110, 112]. Роль примесных ионов может быть особенно велика в случае свободной поверхности. Такие ионы могут локализоваться, в частности, в некоторых положениях — междоузлиях, находящихся над поверхностью кристалла. Среди различных примесных ионов (в том числе одновалентных), всегда имеющих в ионном кристалле, могут найтись такие, у которых энергия u'_C поверхностного иона C в этих междоузлиях значительно ниже, чем энергия u_C в глубине кристалла. Вследствие внутренней адсорбции число N_{nC} этих ионов в поверхностных междоузлиях может быть велико и сравнимо с общим числом поверхностных ионов N_n , даже если $c_C(\infty)$ пренебрежимо мало [при $u_C - u'_C = 3,2 \cdot 10^{-7}$ ндж (2 эв) и $kT = 0,16 \cdot 10^{-7}$ ндж (0,1 эв) $c'_C \sim 4 \cdot 10^8 c_C(\infty)$]. В этом случае поверхностный заряд σ_n и потенциал V_∞ могут быть значительно большими, чем в беспримесном кристалле.

Если граница ионного кристалла имеет не плоскую, а сферическую форму (вокруг сферического включения), то для определения потенциала необходимо решить уравнение Пуассона (15.5) для трехмерного случая. Если при этом дебаевский радиус мал по сравнению с радиусом сферы ($r_D \ll R$ и $r_{D1} \ll R$), то приближенно можно считать границу плоской и использовать решение (15.8), заменив в нем x на $r - R$. Однако в противопо-

ложном случае, когда $R \ll r_D$, решение будет иметь другую форму. Если выполнено условие

$$R^2 \ll \frac{y_0}{\operatorname{sh} y_0} r_D^2, \quad (15.16)$$

то можно показать, что потенциал вокруг металлической сферы в ионном кристалле описывается приближенной формулой

$$y = y_0 \frac{R}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right). \quad (15.17)$$

С ростом r потенциал уменьшается сначала по кулоновскому, а затем по экспоненциальному закону.

Такое перераспределение вакансий вокруг включений в ионных кристаллах в существенной степени влияет на коэффициенты диффузии, а следовательно, и на диффузионное движение включений. Во избежание излишнего усложнения формул сначала рассмотрим такой случай движения включений, когда $|V_\infty|$ относительно мало и указанным влиянием можно пренебречь. Затем будет специально рассмотрено влияние контактных эффектов на диффузионное движение включений.

Движение включений в однородном ионном кристалле в поле градиента температуры

Рассмотрим диффузионное движение включений в ионных кристаллах A^+B^- , в которых осуществляется вакансионный механизм диффузии [9, 11, 113] (роль диффузионных потоков, связанных с межузельными ионами, исследована в работе [113]).

В таких кристаллах объемные диффузионные потоки \vec{I}_1 и \vec{I}_2 ионов A и B равны потокам вакансий в соответствующих узлах решетки (но направлены противоположно). Принимая во внимание, что градиенты химических потенциалов вакансий равны градиентам химических потенциалов ионов, взятых с обратными знаками (при диффузионном перескоке вакансии ион перемещается в противоположном направлении), можно записать выражения для потоков

$$\vec{I}_i = - \frac{N_0 D_i^*}{kT f_i} \nabla \mu_i - N_0 D_i^* L_i \nabla T. \quad (15.18)$$

$$c_2 = \frac{n_2}{N} = \exp\left(-\frac{u_2 + eV + \lambda}{kT}\right). \quad (15.3)$$

Подставляя формулы (15.3) в (15.2), можно выразить множитель Лагранжа λ через числа ионов N_1 и N_2 . Однако сами N_1 и N_2 определяются условиями равновесия со второй фазой, т. е. химическими потенциалами μ_1 и μ_2 ионов A и B (эти потенциалы в условиях равновесия одинаковы в ионном кристалле и во второй фазе)¹. Дифференцируя выражение (15.1) по N_i и учитывая, что n_i тоже зависят от N_i , нетрудно выразить λ непосредственно через μ_1 и μ_2 (см. подробнее [112]):

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= U - \lambda; \\ \mu_2 &= U + \lambda; \\ \lambda &= \frac{1}{2}(\mu_2 - \mu_1). \end{aligned} \right\} \quad (15.4)$$

Отсюда видно, что величина λ одинакова для всех участков ионного кристалла.

Хотя формулы (15.3) и (15.4) однозначно определяют концентрации вакансий в ионном кристалле, в частности у его границы, эти концентрации удобнее выразить через концентрации дефектов в глубине кристалла, которые в принципе можно считать известными. Для этого надо найти распределение потенциала $V(\vec{r})$ и разность потенциалов между границей и внутренней областью ионного кристалла.

Распределение потенциала определяется уравнением Пуассона

$$\Delta V = -\frac{4\pi}{\varepsilon} e N_0 (c_2 - c_1). \quad (15.5)$$

Здесь ε — диэлектрическая постоянная;

N_0 — число элементарных ячеек в единице объема; а концентрации c_1 , c_2 выражаются через потенциал по формулам (15.3).

Не ограничивая общности рассуждений, можно принять, что на плоской границе ионного кристалла потен-

¹ Химические потенциалы ионов A и B связаны с химическими потенциалами атомов A и B во второй фазе (например, в металле) соотношениями $\mu_1 = \mu'_1 - \mu_e$, $\mu_2 = \mu'_2 + \mu_e$, где μ_e — электрохимический потенциал электрона.

пиал $V(0)$ равен нулю. В глубине кристалла потенциал принимает постоянное значение V_∞ , а концентрации вакансий разного знака $c_1(\infty)$ и $c_2(\infty)$ должны быть одинаковыми (для того чтобы кристалл оставался электрически нейтральным и не возникала очень большая электростатическая энергия). Из условия $c_1(\infty) = c_2(\infty)$, согласно (15.3), следует выражение для контактной разности потенциалов V_∞ :

$$V_\infty = -\frac{\lambda}{e} + \frac{u_1 - u_2}{2e} = \frac{1}{2e} (\mu_1 - \mu_2 + u_1 - u_2). \quad (15.6)$$

Разности химических потенциалов $\mu_1 - \mu_2$ и разности энергий образования вакансий $u_1 - u_2$ обычно имеют порядок нескольких десятых электронвольта. Поэтому потенциал V_∞ по порядку величины равен нескольким десяткам вольт, т. е. может быть достаточно большим. При этом отношение $\frac{eV_\infty}{kT}$ заметно больше единицы и согласно формуле (15.3) концентрации дефектов у границы и в глубине кристалла могут сильно отличаться.

В случае плоской границы ионного кристалла, учитывая, что на бесконечности $V = V_\infty$ и $\nabla V = 0$, а на границе $V = 0$, и вводя безразмерный потенциал $y = \frac{e(V_\infty - V)}{kT}$, уравнение Пуассона (15.5) и граничные условия можно переписать в виде:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 y}{dx^2} &= r_D^{-2} \operatorname{sh} y; \quad y(\infty) = 0; \quad y'(\infty) = 0; \\ y(0) &= y_0 = \frac{eV_\infty}{kT}; \quad r_D^{-2} = \frac{8\pi e^2}{\epsilon kT} N_0 c_1(\infty). \end{aligned} \quad (15.7)$$

Решение уравнения (15.7) имеет вид

$$y' = -2r_D^{-1} \operatorname{sh} \frac{y}{2}; \quad \operatorname{th} \frac{y}{4} = \operatorname{th} \frac{y_0}{4} \exp\left(-\frac{x}{r_D}\right); \quad (15.8)$$

оно быстро затухает при удалении от границы на расстояния x , большие по сравнению с дебаевским радиусом r_D .

Зная распределение потенциала $V(x)$ или безразмерного потенциала $y(x)$, можно выразить концентрации вакансий в различных участках кристалла через их концентрации $c(\infty) = c_i(\infty)$ в глубине кристалла

$$c_1(x) = c(\infty)e^{-y}; \quad c_2(x) = c(\infty)e^y. \quad (15.9)$$

Заряд, возникающий в слое толщиной $\sim r_D$ у границы ионного кристалла, компенсируется противоположным по знаку и равным по величине зарядом в приграничном слое второй фазы (роль заряда на поверхности ионного кристалла обсуждается ниже). Если вторая фаза металлическая, то возникающий в ней заряд является поверхностным и соответствует плотности заряда

$$\sigma = -\frac{ekT}{2\pi er_D} \operatorname{sh} \frac{eV_\infty}{2kT}. \quad (15.9a)$$

При этом потенциал в металле постоянен и равен нулю.

Если вторая фаза является неметаллическим, например, атомарным кристаллом, то компенсирующий заряд в этой фазе распределен в слое конечной толщины, по порядку величины, равной дебаевскому радиусу r_{D1} для второй фазы. В этом слое потенциал постепенно изменяется от значения $V=0$ на границе до $V=V_{1\infty}$ в глубине атомарного кристалла и определяется формулой типа (15.8). Из условия непрерывности нормальных составляющих индукции на границе фаз $\epsilon \frac{dV}{dx} \Big|_{x=-0} = \epsilon_1 \frac{dV}{dx} \Big|_{x=0}$ (ϵ_1 — диэлектрическая постоянная второй фазы) следует соотношение, связывающее V_∞ и $V_{1\infty}$:

$$\frac{\epsilon}{r_D} \operatorname{sh} \frac{eV_\infty}{2kT} = \frac{\epsilon_1}{r_{D1}} \operatorname{sh} \frac{eV_{1\infty}}{2kT}. \quad (15.10)$$

Разность $V_\infty - V_{1\infty}$ может быть выражена через равновесные концентрации c_A и c_B ионов A и B в глубине атомарного кристалла, находящегося в равновесии с рассматриваемым ионным кристаллом. Например, если c_A и c_B невелики, то в глубине атомарного кристалла

$$\mu_1 = \mu_1^0 + kT \ln c_A - eV_{1\infty}; \quad \mu_2 = \mu_2^0 + kT \ln c_B - eV_{1\infty}, \quad (15.11)$$

так что формула (15.6) примет вид

$$V_\infty - V_{1\infty} = \frac{1}{2e} (u_1 - u_2 - 2\delta\mu);$$

$$2\delta\mu = \mu_2^0 - \mu_1^0 + kT \ln \frac{c_B}{c_A}. \quad (15.12)$$

Здесь δn определяется только характеристиками объема атомарного кристалла, а не приконтактного слоя.

В случае металлической второй фазы $V_{1\infty} = 0$ и все падение разности потенциалов $V_{\infty} - V_{1\infty}$ происходит в ионном кристалле. При уменьшении проводимости этой фазы и росте r_1 все большая часть разности потенциалов падает во второй фазе и V_{∞} уменьшается. Наконец, при переходе к диэлектрической второй фазе, в частности, в случае свободной границы ионного кристалла (если атомы паров кристалла практически неионизированы) $r_1 \rightarrow \infty$ и падение потенциала в ионном кристалле V_{∞} стремится к нулю, так что перераспределения дефектов этого кристалла вблизи его границы не будет.

Однако эти результаты были получены в пренебрежении поверхностными зарядами. При $r_1 \rightarrow \infty$, например в случае свободной границы, эти заряды могут играть основную роль в возникновении V_{∞} . В частности, такие заряды могут появиться при учете изменения энергий образования вакансий u_1, u_2 вблизи самой границы в области, имеющей толщину, равную нескольким постоянным решеткам [9, 110]. Как видно из (15.3), учет зависимости u_i от координат приводит к появлению на поверхности ионного кристалла заряда с плотностью

$$\sigma_n = edN_0 c_1(\infty) \sum_{i=1,2} (-1)^i \exp\left(-\frac{e_i V_{\infty}}{kT}\right) \times \\ \times \left\langle \exp \frac{u_i(\infty) - u_i(x) + e_i V(x)}{kT} - 1 \right\rangle. \quad (15.13)$$

Здесь $e_1 = e$, $e_2 = -e$, а усреднение проводится по приповерхностному слою толщиной d [в котором $u_i(x)$ отличаются от $u_i(\infty) - u_i^j$].

Учет зарядов σ_n , а также поверхностных зарядов в атомарном кристалле с плотностью σ_a и электронных поверхностных зарядов с плотностью σ_e изменяет вид граничных условий (15.10):

$$\epsilon \left. \frac{dV}{dx} \right|_{x=+0} - \epsilon_1 \left. \frac{dV}{dx} \right|_{x=-0} + 4\pi\sigma = 0$$

или

$$-\frac{\epsilon}{r_D} \operatorname{sh} \frac{eV_{\infty}}{2kT} + \frac{\epsilon_1}{r_{D1}} \operatorname{sh} \frac{eV_{1\infty}}{2kT} = -2\pi \frac{e\sigma}{kT}, \quad (15.14)$$

где $\sigma = \sigma_n + \sigma_a + \sigma_e$.

В этой формуле D_i^* — коэффициенты самодиффузии ионов, а последние слагаемые учитывают потоки, связанные не с градиентом химического потенциала, а непосредственно с градиентом температуры, например потоки, обусловленные фоновым ветром. Величины $L_i D_i^*$ определяют соответствующие кинетические коэффициенты.

Аналогичным образом выражения для поверхностных диффузионных потоков на границе ионного кристалла с включением можно записать в виде

$$\vec{I}_{Si} = - \frac{N_0 D_{Si}^* a}{kT f_{Si}} \nabla_S \mu_i - N_0 D_{Si}^* a L_{Si} \nabla_S T. \quad (15.19)$$

Потоки ионов (или атомов) A и B в объеме включения также можно выразить через градиенты химических потенциалов ионов (при их малых концентрациях)

$$\vec{I}_i' = - \frac{D_i'^* n_i'}{kT f_i'} \nabla \mu_i - D_i'^* n_i' L_i' \nabla T, \quad (15.20)$$

где $n_i' = N_0 c_i'$ — объемные концентрации ионов (атомов) i во включении.

При наличии градиента температуры химические потенциалы ионов терпят разрыв на границе между ионным кристаллом и включением. При этом будет происходить процесс растворения кристалла во включении или обратный процесс роста кристалла. В случае включений с достаточно шероховатой поверхностью (см. п. 2) число \dot{N}_{AB} пар ионов AB , растворяющихся в единице времени с единицы площади поверхности кристалла, можно считать пропорциональным разности $\Delta(\mu_1 + \mu_2)$ суммарных химических потенциалов пары атомов в кристалле и во включении:

$$\dot{N}_{AB} = N_0 \frac{\beta'}{kT} \Delta(\mu_1 + \mu_2); \quad \beta' = \beta_0' \exp\left(-\frac{Q'}{kT}\right). \quad (15.21)$$

Здесь β' — некоторый кинетический коэффициент.

При не очень больших значениях внешних сил, когда выполнено условие (14.1), распределение химического потенциала, а также распределение концентраций дефектов можно считать стационарным. Если приконтактным изменением концентраций вакансий можно пренебречь, то коэффициенты самодиффузии D_i^* (пропорцио-

нальные c_i) не зависят от координат и кристалл является однородным (роль контактных эффектов будет обсуждаться ниже). В линейной теории при малых внешних силах $\text{div } \vec{T}_i = 0$ и $\Delta T = 0$, поэтому, как видно из (15.18), в однородном кристалле химические потенциалы должны подчиняться уравнениям Лапласа

$$\Delta \mu_i = 0. \quad (15.22)$$

В кристалле, находящемся в поле градиента температуры и во внешнем электрическом поле, граничные условия для химических потенциалов на бесконечности можно записать в виде:

$$\nabla \mu_i(\infty) = \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \nabla T_\infty + e_i \nabla V_\infty, \quad (15.23)$$

где $\nabla V_\infty = -\vec{E}_\infty$, e_i — заряд i -того иона. На поверхности включения в ионных кристаллах, как и в бинарных растворах, должны выполняться условия непрерывности (12.24). Эти уравнения определяют одно из граничных условий на поверхности включения (а также скорость включения).

Кроме того, если обмен ионами A и B между кристаллом и включением происходит достаточно быстро [коэффициент β в формуле (15.21) достаточно велик], то можно пренебречь скачками $\Delta \mu_i$ химических потенциалов на границе и считать, что потенциалы изменяются непрерывно. В дальнейшем, как правило, будет предположено, что это граничное условие выполняется.

Как следует из формул (12.24) и (15.23), в рассматриваемой изотропной линейной задаче изменение химического потенциала $\delta \mu_i$, связанное с внешними силами и с диффузионным движением включения, пропорционально $\cos \theta$. Соответствующее решение уравнений (15.22), удовлетворяющее этим граничным условиям, с учетом формулы (2.6) можно записать в виде:

$$\left. \begin{aligned} \delta \mu_i = & \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \vec{r} \nabla T_\infty + e_i \vec{r} \nabla V_\infty + \frac{\partial U}{\partial T} \kappa \frac{R^3}{r^3} \vec{r} \nabla T_\infty + \\ & + (-1)^i \frac{R^3}{r^3} \vec{B} \vec{r} \quad (r \geq R); \\ \delta \mu_i = & \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} + \kappa \frac{\partial U}{\partial T} \right) \vec{r} \nabla T_\infty + e_i \vec{r} \nabla V_\infty + \\ & + (-1)^i \vec{B} \vec{r} \quad (r < R) \end{aligned} \right\} \quad (15.24)$$

Здесь $\frac{\partial U}{\partial T}$ определяется температурной зависимостью химического потенциала пары ионов AB [см. (15.4)], а константа \vec{B} должна быть определена из граничного условия (12.24), в котором следует положить $c_i = 1$.

Определив по формулам (15.18) — (15.20) и (15.24) диффузионные потоки в объемах кристалла и включения и на границе их раздела, можно затем при помощи уравнений (12.24) исключить константу \vec{B} и определить скорость включений \vec{v}' относительно кристаллической решетки.

Сначала рассмотрим случай диффузионного движения включений под действием градиента температуры, когда существенны только диффузионные потоки в объеме ионного кристалла и на его поверхности. Тогда в формуле (15.24) можно положить $\nabla V_\infty = 0$ и считать, что $\vec{I}_i = 0$. Определяя по формулам (12.24), (15.18), (15.19) и (15.24) скорость \vec{v}' , получим

$$\vec{v}' = (1 + \kappa) \frac{a_1^T b_2 + a_2^T b_1}{b_1 + b_2} \nabla T_\infty, \quad (15.25)$$

где

$$\begin{aligned} a_i^T = & \frac{D_i^*}{(1 + \kappa) f_i kT} \left[\left(2\kappa \frac{\partial U}{\partial T} - \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right) + L_i kT f_i (2\kappa - 1) \right] + \\ & + \frac{2D_{Si}^*}{(1 + \kappa) f_{Si} kT} \frac{a}{R} \left[\left(\kappa \frac{\partial U}{\partial T} + \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right) + L_{Si} kT f_{Si} (\kappa + 1) \right]; \\ b_i = & \frac{1}{f_i} D_i^* + \frac{1}{f_{Si}} \frac{a}{R} D_{Si}^*. \end{aligned} \quad (15.26)$$

В случае включений малого радиуса, когда вклад поверхностных диффузионных потоков значительно превышает вклад объемных потоков, из формул (15.25) и (15.26) следует, что

$$\vec{v}' = \vec{v} = 2(1 + \kappa) \frac{a}{R} \frac{\alpha_{S\text{эфф}}}{T} D_{S\text{эфф}} \nabla T_\infty, \quad (15.27)$$

$$D_{S\text{эфф}} = \frac{D_{S1}^* D_{S2}^*}{D_{S1}^* f_{S2} + D_{S2}^* f_{S1}}; \quad \frac{\alpha_{S\text{эфф}}}{T} = \frac{2}{kT} \frac{\partial U}{\partial T} +$$

где

$$+ (L_{S1} f_{S1} + L_{S2} f_{S2}). \quad (15.28)$$

В случае включений большого радиуса, когда основную роль играют объемные диффузионные потоки, скорость включения относительно кристаллической решетки согласно (15.25) и (15.26) равна

$$\vec{v}' = - (1 - 2\kappa) \frac{\alpha_{\text{эфф}}}{T} D_{\text{эфф}} \nabla T_{\infty}, \quad (15.29)$$

где

$$D_{\text{эфф}} = \frac{D_1^* D_2^*}{D_1^* f_1 + D_2^* f_2}; \quad \frac{\alpha_{\text{эфф}}}{T} = \frac{2}{kT} \frac{\partial U}{\partial T} + (L_1 f_1 + L_2 f_2). \quad (15.30)$$

Выражения (15.27) и (15.29) для скоростей включений в ионных кристаллах имеют такой же вид, как в случае однокомпонентных кристаллов [см. формулы (2.21) и (2.16)], и описывают такую же зависимость от радиуса. Различие этих выражений связано лишь с тем, что для ионных кристаллов скорости определяются эффективными коэффициентами диффузии $D_{\text{эфф}}$ или $D_{S\text{эфф}}$. Как видно из (15.28) и (15.30), при заметном различии подвижностей ионов A и B , как и в случае твердых растворов, эффективные коэффициенты диффузии приближенно равны коэффициентам диффузии менее подвижных ионов, которые лимитируют процесс диффузионного перемещения включений. Этот результат остается справедливым также при учете диффузии ионов в междоузлиях.

В случае, когда существенны и поверхностные, и объемные диффузионные потоки, зависимость скорости включений от радиуса и от температуры усложняется. В частности, характерные особенности этих зависимостей могут иметь место, если отношения коэффициентов диффузии ионов A и B для поверхностной и объемной диффузии сильно различаются.

В общем случае, когда заметную величину имеют также потоки \vec{I}_i ионов через объем включения, определяя эти потоки по формулам (15.20) и (15.24) (в предположении, что обмен ионов через границу происходит достаточно быстро), из формулы (12.24) можно найти, что скорость включения \vec{v}' также определяется формулой типа (15.25). В ней лишь надо произвести замену

$$a_i^T \rightarrow \tilde{a}_i^T = a_i^T + \frac{D_i'^* c_i'}{(1 + \kappa) f_i' kT} \left[\frac{\partial \mu_i}{\partial T} + \kappa \frac{\partial U}{\partial T} + \right. \\ \left. + (1 + \kappa) L_i' f_i' kT \right] \frac{\omega}{\omega'}; \\ b_i \rightarrow \tilde{b}_i = b_i + \frac{1}{2} \frac{D_i'^*}{f_i'} c_i' \frac{\omega}{\omega'}. \quad (15.31)$$

В частности, если $D_i^* \ll D_i'^*$, $\frac{a}{R} D_{Si}^* \ll D_i'^*$, то движение включения связано в основном с диффузионными потоками в его объеме и скорость определяется формулой

$$\vec{v} = \vec{v}' = (1 + \kappa) \frac{\omega}{\omega'} \frac{\alpha'_{эфф}}{T} D'_{эфф} \nabla T_{\infty}, \quad (15.32)$$

где

$$D'_{эфф} = \frac{D_1'^* D_2'^* c_1' c_2'}{D_1'^* c_1' f_2' + D_2'^* c_2' f_1'}; \quad \frac{\alpha'_{эфф}}{T} = \frac{2}{kT} \frac{\partial U}{\partial T} + \\ + (L_1' + f_1' + L_2' f_2'). \quad (15.33)$$

В этом случае скорость включений определяется концентрациями и подвижностями ионов (атомов) A и B внутри включения.

Если коэффициенты диффузии $D_i'^*$ очень велики и перенос ионов через включение лимитируется не скоростью диффузии, а скоростью их растворения во включении, то химические потенциалы внутри включения можно считать постоянными. Их скачки $\Delta \mu_i$ при этом будут равны изменениям химического потенциала $\delta \mu_i$ на поверхности кристалла, определяемым формулой (15.24). Ограничиваясь случаем, когда вкладом диффузионных потоков в ионном кристалле и на его поверхности можно пренебречь, и учитывая, что $N_0 \vec{v} n = \dot{N}_{AB}$, из формул (15.21) и (15.24) можно получить

$$\vec{v} = \vec{v}' = 2 \frac{\beta'}{kT} (1 + \kappa) \frac{\partial U}{\partial T} R \nabla T_{\infty}. \quad (15.34)$$

В этом случае \vec{v} пропорциональна радиусу включения и зависит от кинетического коэффициента β' , определяющего скорость растворения.

Движение включений в однородном ионном кристалле во внешнем электрическом поле

Силы, действующие на ионы металлов со стороны электрического поля и со стороны потока электронов, увлекаемых полем, приводят к возникновению потоков ионов и к перемещению включений при любом механизме (объемном или поверхностном) их диффузионного движения (см. п. 3). В ионных кристаллах положение существенно изменяется из-за того, что для перемещения включения нужно отводить из приграничного участка кристалла одинаковое число ионов с противоположными зарядами. Если существенны диффузионные потоки только одного типа (только поверхностные или только объемные потоки), то для разных ионов (A и B) эти потоки должны быть одинаковыми ($\vec{I}_{s1} = \vec{I}_{s2}$ или $\vec{I}_1 = \vec{I}_2$) и во внешнем поле должны возникать направленные диффузионные потоки не отдельных ионов, а пар ионов — молекул A^+B^- . Однако суммарный заряд таких молекул равен нулю и во внешнем электрическом поле (в отличие от поля градиента температуры) такие диффузионные потоки не возникают и включение перемещаться не будет.

Объяснить движение включений в ионном кристалле под действием электрического поля оказывается возможным, если учесть одновременно потоки различных типов (в объеме и на поверхности кристалла или в объеме кристалла и включения) [114, 113]. При этом удаление ионов одного типа из занимаемого движущимся включением участка может осуществляться преимущественно за счет диффузии в объеме ионного кристалла, а ионов другого типа — за счет диффузии на поверхности кристалла или в объеме включения. Теперь потоки \vec{I}_1 и \vec{I}_2 , \vec{I}_{s1} и \vec{I}_{s2} или \vec{I}'_1 и \vec{I}'_2 не должны быть одинаковыми и направленная диффузия во внешнем поле соответствует движению отдельных заряженных ионов, а не нейтральных молекул A^+B^- . Такая диффузия во внешнем электрическом поле возможна и обеспечивает перемещение включений. Поскольку для этого необходимо согласование диффузионных потоков разных типов, движение включений в ионных кристаллах в электрическом

поле должно иметь характерные особенности как по сравнениям со случаем движения включений в металлах в электрическом поле (см. раздел 5), так и по сравнению с движением включений в ионных кристаллах в поле градиента температуры, рассмотренным ранее.

Для определения скорости включений в электрическом поле следует определить диффузионные потоки по формулам (15.18) — (15.20) и (15.24), положив в этих формулах $\nabla T_\infty = 0$. Подставляя полученные выражения в соотношения (12.24) и исключая из этих уравнений константу \bar{B} , нетрудно установить, что скорость \vec{v}' движения включений относительно кристаллической решетки может быть записана в виде

$$\vec{v}' = \left[3 \frac{a}{R} \frac{D_1^* D_{S2}^* f_1^{-1} f_{S2}^{-1} - D_2^* D_{S1}^* f_2^{-1} f_{S1}^{-1}}{\tilde{b}_1 + \tilde{b}_2} + \frac{3}{2} \frac{\omega}{\omega'} \frac{D_2^* c_2' D_1^* f_2'^{-1} f_1^{-1} - D_1^* c_1' D_2^* f_1'^{-1} f_2^{-1}}{\tilde{b}_1 + \tilde{b}_2} \right] \frac{e \vec{E}_\infty}{kT}. \quad (15.35)$$

Формула (15.35) упрощается, если $D_i^* \ll \frac{a}{R} D_{Si}^*$ и диффузионными потоками в объеме включения можно пренебречь. В этом случае [114]

$$\vec{v}' = 3 \frac{a}{R} \frac{D_1^* D_{S2}^* f_1^{-1} f_{S2}^{-1} - D_2^* D_{S1}^* f_2^{-1} f_{S1}^{-1}}{D_1^* f_1^{-1} + D_2^* f_2^{-1} + \frac{a}{R} (D_{S1}^* f_{S1}^{-1} + D_{S2}^* f_{S2}^{-1})} \frac{e \vec{E}_\infty}{kT}. \quad (15.36)$$

В соответствии со сказанным ранее скорость включений (15.36) обращается в нуль, если $D_i^* = 0$ или $D_{Si}^* = 0$, т. е. если не происходит диффузии в объеме или на поверхности кристалла. Эффект движения включений связан с различием подвижностей ионов разного типа и исчезает, если $D_1^* f_1^{-1} = D_2^* f_2^{-1}$ и $D_{S1}^* f_{S1}^{-1} = D_{S2}^* f_{S2}^{-1}$.

В случае включений достаточно большого радиуса, когда $\frac{a}{R} D_{Si}^* \ll D_i^*$, выражение (15.36) принимает вид

$$\vec{v}' = 3 \frac{a}{R} \frac{D_1^* D_{S2}^* f_1^{-1} f_{S2}^{-1} - D_2^* D_{S1}^* f_2^{-1} f_{S1}^{-1}}{D_1^* f_1^{-1} + D_2^* f_2^{-1}} \frac{e \vec{E}_\infty}{kT}, \quad (15.37)$$

т. е. скорость включения обратно пропорциональна его радиусу. Эта необычная зависимость скорости больших включений от радиуса связана с тем, что в токовых линиях ионов каждого типа обязательно должны существовать участки, лежащие на поверхности включения, сопротивление которых обратно пропорционально R . Наоборот, в случае включений малого радиуса $\left(\frac{a}{R} D_{Si}^* \gg$

D_i^*) скорость движения включений в ионных кристаллах, вызванного электрическим полем, перестает зависеть от R :

$$\vec{v}' = 3 \frac{D_1^* D_{S2}^* f_1^{-1} f_{S2}^{-1} - D_2^* D_{S1}^* f_2^{-1} f_{S1}^{-1}}{D_{S1}^* f_{S1}^{-1} + D_{S2}^* f_{S2}^{-1}} \frac{e \vec{E}_\infty}{kT}. \quad (15.38)$$

Если выполнено условие $c_i' D_i^* \ll \frac{a}{R} D_{Si}^*$, т. е. роль диффузионных потоков в объеме включения значительно больше роли поверхностных потоков, то формула (15.35) принимает вид [113]:

$$\vec{v}' = 3 \frac{\omega}{\omega'} \frac{D_2^* c_2' D_1^* f_2'^{-1} f_1^{-1} - D_1^* c_1' D_2^* f_1'^{-1} f_2^{-1}}{2 (D_1^* f_1^{-1} + D_2^* f_2^{-1}) + \frac{\omega}{\omega'} (D_1^* c_1' f_1'^{-1} + D_2^* c_2' f_2'^{-1})} \frac{e \vec{E}_\infty}{kT}. \quad (15.39)$$

В этом случае скорость движения больших включений в электрическом поле не зависит от радиуса и определяется только коэффициентами объемной диффузии в ионном кристалле и во включении. Это связано с тем, что замыкание диффузионных потоков ионов A и B , идущих из бесконечности, происходит теперь не на поверхности включения, а в его объеме.

Диффузионные потоки заряженных дефектов, возникающие во внешнем электрическом поле, приводят к некоторому перераспределению концентрации дефектов вблизи включения, пропорциональному внешнему полю. Искаженному распределению концентрации вакансий соответствует некоторый дипольный момент \vec{P} области вокруг включения [114]. Этот момент сильно зависит от соотношения между коэффициентами объемной и поверхностной диффузии и от R , так что при $D_i \gg \frac{a}{R} D_{Si}$

$$\vec{P} = -\frac{\epsilon}{2} R^3 \vec{E}_{\infty} \quad (15.40)$$

(ϵ — диэлектрическая постоянная), а при $D_i \ll \frac{a}{R} D_{si}$

$$\vec{P} = \epsilon R^3 \vec{E}_{\infty}. \quad (15.41)$$

Влияние контактных эффектов на диффузионное движение включений

В соответствии с результатами, приведенными выше, вблизи границы ионного кристалла с другой фазой или вблизи свободной границы возникает слой толщиной $\sim r_D$ с измененной концентрацией заряженных вакансий, в котором происходит падение контактного потенциала V_{∞} . Распределение вакансий в этом слое определяется формулами (15.9). Поскольку контактный потенциал V_{∞} может быть порядка нескольких десятых вольта, а $y_0 = eV_{\infty}/kT$ — порядка нескольких единиц или порядка 10, вблизи поверхности включения концентрация вакансий одного типа может в соответствии с этими формулами оказаться намного больше, чем в глубине кристалла, а концентрация вакансий другого типа — намного меньше.

Коэффициенты самодиффузии ионов D_i^* пропорциональны концентрациям вакансий. Поэтому в общем случае вместе с последними они должны зависеть от координат и заметно отличаются от значений $D_i^*(\infty)$ в глубине кристалла:

$$D_1^*(\vec{r}) = D_1^*(\infty) e^{-y(\vec{r})}; \quad D_2^*(\vec{r}) = D_2^*(\infty) e^{y(\vec{r})}. \quad (15.42)$$

Это обстоятельство может существенно влиять на диффузионные потоки ионов вблизи включения и на скорость его движения [113]. Таким же образом коэффициенты поверхностей диффузии на границе раздела ионного кристалла с включением пропорциональны концентрациям поверхностных дефектов и по существу содержат экспоненциальные множители $\exp(\pm y_0)$. Поэтому они должны сильно зависеть от природы включения (влияющей на величину y_0).

Влияние контактного потенциала на объемные диф-

фузионные потоки вблизи включения в ионном кристалле существенным образом зависит от соотношения между радиусом включения R и дебаевским радиусом r_D . Если дебаевский радиус невелик и выполнено условие

$$R \gg r_D, \quad (15.43)$$

то толщина слоя с измененной концентрацией вакансий значительно меньше размеров области $r \sim R$, в которой возникают диффузионные потоки, приводящие к движению включения. Поэтому отдельные участки этого слоя можно считать плоскими.

Наличие слоя с пониженной концентрацией вакансий в узлах первого или второго типа приводит к контактному сопротивлению для токов этих вакансий, возникающих под действием разности химических потенциалов. Эта разность потенциалов пропорциональна внешним силам, вызывающим движение включения, и в линейной теории невелика. Расчет контактного сопротивления для небольшой разности потенциалов показывает [115], что для вакансий, замещающих ионы с $e_i V_\infty > 0$, возникает сопротивление ρ контактного слоя единичной площади:

$$\rho = 2r_D \sigma^{-1}(\infty) \exp \frac{|y_0|}{2}; \quad \sigma(\infty) = \frac{e^2 D_i(\infty)}{f_i kT}. \quad (15.44)$$

Для вакансий, замещающих ионы противоположного знака, у которых $e_i V_\infty < 0$, контактный слой является «антизапорным» и изменение сопротивления тонкого контактного слоя можно не учитывать.

Если $|y_0|$ не очень велико и выполнено условие

$$2r_D \exp \frac{|y_0|}{2} \ll R, \quad (15.45)$$

то сопротивление контактного слоя мало по сравнению с сопротивлением $\sim \sigma^{-1}(\infty)R$ остального участка токовой линии вблизи включения (длиной $\sim R$), контактным сопротивлением можно пренебречь и применимы приведенные выше выражения для скорости включения (выведенные для однородного кристалла). Однако если справедливо противоположное неравенство

$$2r_D \exp \frac{|y_0|}{2} \gg R, \quad (15.46)$$

то сопротивление контактного слоя будет играть основную роль и выражения для \vec{v}^1 существенно изменятся.

Для иллюстрации роли контактного сопротивления в работе [113] было рассмотрено движение включений в поле градиента температуры в совершенном ионном кристалле, в котором вакансии легко образуются только на границе с включением. Было показано, что в формулах для диффузионных потоков в объеме кристалла и для скорости включения учет контактного сопротивления сводится к замене

$$D_i^* \rightarrow \frac{D_i^*(\infty)}{1 + 4 \frac{r_D}{R} \exp \frac{|y_0|}{2}} \quad (15.47)$$

для тех ионов i , для которых $c_i V_\infty > 0$ [для других ионов по-прежнему $D_i^* = D_i^*(\infty)$].

В тех случаях, когда диффузионные потоки в объеме кристалла вносят существенный вклад в скорость включений, как видно из формулы (15.47), при $\frac{r_D}{R} \exp \frac{|y_0|}{2} > 1$ эта замена может привести к существенному уменьшению скорости и к изменению ее температурной зависимости (с ростом температуры $r_D \exp \frac{|y_0|}{2}$ падает, т. е. эффективная энергия активации при учете контактных эффектов возрастает). В случае пор, как отмечалось выше, величина $|y_0|$ может оказаться значительной за счет адсорбции примесных ионов. При этом степень адсорбции и контактная разность потенциалов V_∞ зависят от температуры, что приводит к дополнительному усложнению температурной зависимости скорости пор.

Если дебаевский радиус настолько велик (по сравнению с радиусом включения), что вместо условия (15.43) выполнено противоположное условие (15.16), т. е.

$$r_D \sqrt{|y_0|} \exp \left(-\frac{|y_0|}{2} \right) \gg R, \quad (15.48)$$

то распределение потенциала вокруг металлического включения описывается выражением (15.17) и в области $r \sim R$, существенной для рассмотрения движения включения, приближенно $y \cong y_0 R/r$. В этом случае задача не сводится к одномерной и определение контактного со-

противления ρ усложняется. Однако если учесть, что для $|y_0| \gg 1$ основной вклад в сопротивление последовательно включенных участков вдоль токовой линии при $e_i V_\infty > 0$ дает тонкий почти плоский участок у поверхности включения, имеющий высокое сопротивление, то легко видеть, что в этом случае контактное сопротивление ρ для ионов с $e_i V_\infty > 0$ можно записать следующим образом:

$$\rho = \frac{R}{|y_0|} e^{|y_0|} \sigma^{-1}(\infty) (|y_0| \gg 1; e_i V_\infty > 0). \quad (15.49)$$

Для этих ионов учет контактных эффектов сводится в приведенных выше формулах к замене

$$D_i^* \rightarrow \frac{|y_0|}{2} D_i^*(\infty) e^{-|y_0|} (e_i V_\infty > 0; |y_0| \gg 1). \quad (15.50)$$

В этом случае для ионов с $e_i V_\infty < 0$ концентрация вакансий вблизи включений повышена в $\exp|y_0|$ раз, особенно сильно у самой поверхности включения в области толщиной $\sim R/|y_0|$, где $y \approx y_0$. Токовые линии в основном замыкаются именно в этой области высокой проводимости. Поэтому для указанных ионов эффективный коэффициент диффузии окажется увеличенным в $\sim e^{|y_0|}/|y_0|$ раз и по порядку величины D_i^* надо заменить на

$$D_i^* \rightarrow \sim \frac{1}{|y_0|} D_i^*(\infty) e^{|y_0|} (e_i V_\infty < 0; |y_0| \gg 1). \quad (15.51)$$

Из формул (15.50) и (15.51) видно, что при выполнении условия (15.48) контактные эффекты оказывают еще большее влияние на скорость включений, чем при выполнении условий (15.43) и (15.46). По существу эффективные коэффициенты диффузии D_i в этом случае оказываются измененными в $\exp|y_0|$ или $\exp(-|y_0|)$ раз, по сравнению со своими значениями в глубине ионного кристалла.

Учет контактных эффектов усложняет зависимость скорости включения в ионном кристалле от радиуса включения. Так, если выполнены условия (15.43) и (15.46), то как видно из формулы (15.47), эффективный коэффициент диффузии ионов с $e_i V_\infty > 0$ в ионном кристалле оказывается пропорциональным R . Зависимость от R еще более усложнится, если учесть, что имеются три области $R \ll \sqrt{|y_0|} \exp\left(-\frac{|y_0|}{2}\right) r_D$, $r_D \ll R \ll$

$r_D \exp \frac{|y_0|}{2}$ и $R \gg r_D \exp \frac{|y_0|}{2}$, в которых эффективные значения D_i^* существенно различны (принимая, например при $e_i V > 0$ значения $D_i^*(\infty) \frac{|y_0|}{2} \exp(-|y_0|)$, $D_i^*(\infty) \frac{R}{4r_D} \exp\left(-\frac{|y_0|}{2}\right)$ и $D_i^*(\infty)$).

Экспериментальные исследования движения включения в ионных кристаллах

Ионные кристаллы, в частности, щелочно-галогидные, представляют собой весьма удобный объект для исследования движения макроскопических включений в связи с возможностью использовать оптические методы непрерывного наблюдения за отдельным включением в процессе его перемещения.

Поскольку с вакансиями в анионной и катионной подрешетках ионного кристалла связан эффективный заряд, на включения может оказывать влияние внешнее электрическое поле, находящееся в таких кристаллах. В данном разделе излагаются результаты четырех серий опытов по изучению влияния электрического поля на перемещение различных типов включений. Были исследованы движение газонаполненных полостей, металлических включений, а также вакансионный пробой—явление, тесно связанное с движением микрополостей в дефектных областях кристалла.

Движение полостей в электрическом поле. Из общих соображений следует, что эффекты, обусловленные влиянием внешнего электрического поля на замкнутые газонаполненные полости (включения) могут линейно или нелинейно зависеть от поля. К числу эффектов линейных по полю относятся движение включений, их взаимные столкновения, коалесценция и др. К числу нелинейных эффектов относится, в частности, деформирование включений.

В опытах по движению газонаполненных полостей в щелочно-галогидных монокристаллах (NaCl и LiF) использовали образцы двух сортов, которые содержали полости различного происхождения [116, 117]. В одних образцах в плоскости (100) искусственно создавали незавершенную трещину. При высокотемпературном зале-

чивании такой трещины в условиях действия внешних сжимающих напряжений в области устья трещины формируются ограниченные полости, которые частично заполнены воздухом, частично — парами вещества кристалла.

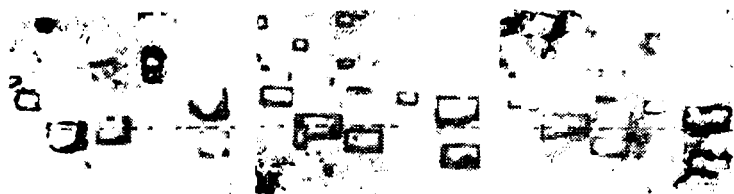


Рис. 49 Движение газонаполненных полостей (а, б и в — последовательные стадии) в монокристаллах NaCl в электрическом поле [116]

Рис. 50. Зависимость скорости движения газонаполненных полостей от их радиуса в электрическом поле [116]

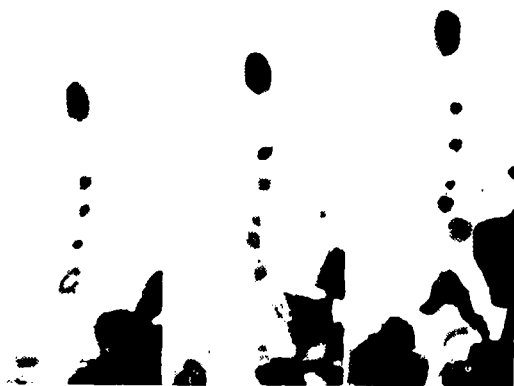
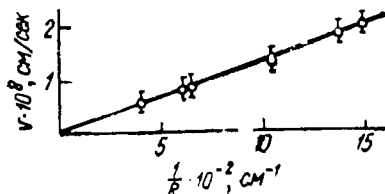


Рис. 51 Движение полых пор, образовавшихся в процессе роста в монокристалле LiF, в электрическом поле [117]

После длительного отжига при температуре, близкой к температуре плавления, сращивание частей кристалла в той области, где расположены полости, оказывается

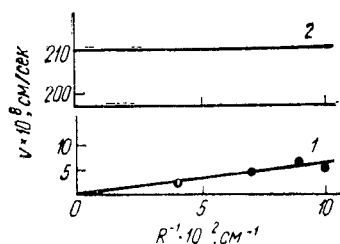


Рис. 52. Зависимость $v(R)$ для «грязных» (1) и «чистых» (2) пор в монокристалле LiF [117]

совершенным и о направлении трещины можно судить лишь по положению полостей. В других образцах полости возникали в процессе выращивания кристалла. Отжиги производили в интервале температур 600—800° С при $E = 50 \div 200 \text{ в/см}^*$.

Смещение полостей в образцах первого типа подчинялось закону $v \sim 1/R$. На рис. 49 и 50 изображена типичная последовательность

фотографий, иллюстрирующих зависимость скорости смещения полости от ее размера и зависимость $v(1/R)$. В данном интервале температур и значений E скорость смещения полостей составляла $\sim 10^{-7} \text{—} 10^{-8} \text{ см/сек}$.

Движение полостей, возникших в процессе выращивания кристаллов, происходило со скоростью, практически не зависящей от их размера (в том же интервале размеров полостей $1 \text{—} 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}$) (рис. 51 и 52).

Поры ростового происхождения двигались со скоростью на 1,5—2 порядка большей, чем поры, искусственно созданные в устье залечившейся трещины.

Совокупность приведенных фактов естественно объясняется с помощью формул (15.36) и (15.37). Зависимость типа $v \sim 1/R$ имеет место, когда выполняется не-

* В связи с ненадежностью различных реперов в кристалле (ребро, искусственно нанесенная царапина и др.) в работах [116, 117] для определения абсолютных смещений полостей использовали прием, пригодный в тех случаях, когда скорость включения зависит от его радиуса по закону $v \sim 1/R$. Определяли смещение различных полостей ансамбля в системе координат, связанной с одной из полостей. Очевидно, $x_{ik} = x_i - x_k = C(1/R_i - 1/R_k)$, где x_{ik} — смещение i -той полости в системе координат, связанной с k -той полостью; x_i, x_k — соответственно смещения i -той и k -той полостей в лабораторной системе координат. Величина x_k может быть определена экстраполяцией прямой $x_{ik} = \varphi(1/R_i)$ к нулевому значению $1/R_i$. Это соответствует смещению бесконечно большой полости (т. е. лабораторной системы координат) относительно k -той полости или, что аналогично, абсолютное смещение k -той полости в лабораторной системе координат.

равенство $a/RD_{Si}^* < D_i^*$, т. е. когда узким местом в кинетике переноса массы (при условии согласования поверхностных и объемных потоков) являются поверхностные диффузионные потоки. На эти потоки существенно влияет состояние поверхности, что может быть связано с влиянием примеси на подвижность ионов, на распределение потенциала и концентрации поверхностных дефектов (см. стр. 256). Заметное влияние могут оказывать также нерастворимые поверхностные примеси, которые способны тормозить свободное перемещение атомных ступеней и изломов на них и практически полностью подавить направленные поверхностные диффузные потоки, т. е. направленный перенос массы механизмом поверхностной диффузии [118]. То, что полости, сформировавшиеся в устье залечившейся трещины и возникшие в монокристалле в процессе его выращивания из расплава, перемещаются, подчиняясь различным законам [соотношениям (15.37) и (15.38)] объясняется загрязненностью поверхности первых полостей, поскольку эти поверхности в отличие от поверхностей полостей роста соприкасались с воздухом и атмосферой печи.

В случае полостей, образовавшихся при выращивании кристаллов, которые имеют значительно более чистые поверхности, выполняется неравенство $\frac{a}{R} D_{Si}^* > D_i^*$

и соответственно перенос массы при движении полости лимитируют диффузионные потоки в объеме матрицы. В этом случае скорость определяется формулой (15.38) и не должна зависеть от радиуса полости.

Загрязнение поверхности полости, движущейся в ионном кристалле, можно осуществить в процессе движения и таким образом повлиять на ее скорость. В наших опытах наблюдалось уменьшение скорости полостей в электрическом поле в монокристалле NaCl в процессе облучения его рентгеновскими лучами. Возможная причина уменьшения скорости заключается в том, что вследствие радиолиза на поверхностях полостей выделялся металлический натрий, загрязнявший поверхность.

В связи с изложенным объяснением отличия в поведении «чистых» и «грязных» полостей необходимо обратить внимание на следующее обстоятельство. При выводе соотношений, определяющих скорость движения полостей, естественно предполагалось, что перенос вещества

по поверхности происходит в соответствии с коэффициентом D_s , который может быть определен техникой меченых атомов. Однако поверхностный перенос массы определяется этим коэффициентом не всегда, поскольку направленный поток атомов вдоль поверхности, приводящий к переносу массы, обязательно связан с движением ламелей и атомных ступеней в направлении, противоположном движению атомов. Это движение обусловлено тем, что геометрические дефекты поверхности являются источниками диффундирующих атомов. Если подвижность ступеней и ламелей заторможена находящимися на них примесями, направленный перенос массы будет также заторможен независимо от того, какова величина D_s , измеренная с помощью техники переноса массы. Именно поэтому коэффициенты поверхностной диффузии, измеренные методом меченых атомов, всегда превосходят коэффициенты, измеренные методом переноса массы [21].

В связи с этим перенос массы на поверхности «грязных» пор будет происходить в соответствии с некоторым эффективным коэффициентом, зависящим от подвижности ступеней. Этот коэффициент может оказаться настолько малым, что поверхностный массоперенос будет лимитирующим и обусловит зависимость $v \sim 1/R$.

Влияние примесей, тормозящих движение ступеней, на кинетику поверхностного массопереноса было показано в опытах [118], в которых изучалось залечивание царапины на поверхности меди, на которую был напылением нанесен тонкий слой молибдена. При высокотемпературном отжиге молибден, который не смачивает медь, собирался в микроскопические крупинки на геометрических дефектах поверхности. Скорость залечивания царапины оказалась тем меньше, чем гуще были расположены крупинки молибдена на поверхности меди.

В опытах [122] по движению полостей в электрическом поле было обнаружено, что отдельные полости в процессе высокотемпературного отжига в постоянном по направлению поле изменяли направление движения. Обычно такие «аномальные» полости наблюдались вдали от основного ансамбля полостей, перемещавшихся без изменения направления. Формально изменение направления движения полости означает такое изменение коэффициентов объемной и поверхностной самодиффузии

анионов и катионов, при котором разность их комбинаций, стоящих в числителе формул (15.36) - (15.39), изменяет знак. Это может произойти либо вследствие изменения температуры, либо в изотермических условиях, когда оно может быть обусловлено изменением химиче-



Рис 53. Движение во внешнем электрическом поле микрополостей, образовавшихся вокруг взрывного канала

ского состава поверхности полости вследствие диффузионного обмена атомами между поверхностью полости и объемом матрицы, локальный химический состав которой вблизи аномальной полости может отличаться от среднего.

Аномально большую скорость имели полости, созданные в монокристаллах КВг следующим образом¹ В монокристалл вставлялась никелевая проволока диаметром порядка 10^{-2} см, которую затем взрывали, пропуская через нее импульс тока. Развивающиеся при электрическом взрыве тепловой и механические удары приводили к образованию «облаков» частиц никеля и дисперсных (1—2 мкм) полостей. При отжиге кристалла, содержащего облако пор, в электрическом поле, вектор напряженности которого ориентирован перпендикулярно оси взрывного канала, облако смещалось, образуя подобие факела за каналом (рис. 53) Тень за полым каналом, по-видимому, соответствует токовой тени в электропроводящей среде. В описанном опыте ($T=630^{\circ}\text{C}$, $E=200$ в/см, $t=7$ ч) скорость движения полостей оказалась равной $4 \cdot 10^6$ см/сек. Столь большая скорость движения полостей, по-видимому, обусловлена их малыми размерами [см., например, формулу (15.37)] и зна-

¹ Гуревич Г. А. Дипломная работа. Харьковский университет, 1967 г

чительными искажениями в кристалле вокруг взорвавшейся проволоки (резко повышены концентрации вакансий и, следовательно, коэффициенты объемной диффузии в матрице D_i^*)

Полости, возникшие при выращивании при своем движении иногда оставляют след-дорожку, состоящую



Рис. 54 След позади движущейся поры, состоящей из микрополостей (Я. Е. Гегузин и др.)

из мелких ограниченных пор, имеющих различную окраску интерференционного происхождения (рис. 54). Этот эффект на первый взгляд представляется термодинамически неоправданным, так как приводит к существенному увеличению свободной поверхности, а следовательно, и поверхностной энергии системы.

Однако образование микрополости может сопровождаться разрядкой локальных напряжений в кристалле-матрице.

Подобным описанному является эффект расширения локализованной пористой области [119]: вокруг этой области в процессе высокотемпературного изотермического отжига формируется множество мелких пор. Строительным материалом этих пор являются вакансии, поток которых направлен из пористой области, где пересыщение вакансиями обусловлено наличием искривленных поверхностей пор. Конденсируясь на различных дефектах и неоднородностях в беспористой области, вакансии образуют поры. Протекание этого процесса, приводящего к увеличению свободной поверхности, обусловлено тем, что увеличение числа пор сопровождается релаксацией напряжений, локализованных в области растущей поры.

Внешнее электрическое поле, приложенное к ионному кристаллу, может приводить к диффузионной деформации монокристаллических полостей — отрицательных кристаллов. Наблюдающиеся виды деформации отрица-

Диффузионное деформирование отрицательных кристаллов электрическим полем отчетливо наблюдалось в опытах с монокристаллами LiF, в которых имелись

53. Прогиб нглоподоб-
и юры в монокристалле
до внешнего электриче-
ского поля (α и β — после
обратительных стадий)
(Я. Е. Гегузин и др.)

илоподобные полости («отрицательные усы»). Эти полости формировались в кристалле после его облучения потоком тепловых нейтронов (суммарная доза 10^{18} см^{-2})



Рис. 6. Рэгрэсійныя лініі для ацэнкі ўзросту па даўжыні і масе рыб (3.10.10 і 7.0.10)

и высокотемпературного отжига, в процессе которого за-
считывающиеся дефекты радиационного происхождения
генерировали вакансии. Коагулируя, эти вакансии обра-
зовывали иглоподобные полости. Некоторые из этих по-
лостей оказывались закрепленными различными стопо-
рами на одном или обоих концах. Те из них, которые
были закреплены на одном конце, использовались в опы-

тах, в которых вектор напряженности электрического поля был ориентирован вдоль полости. Под влиянием поля иглоподобная полость удлинялась, от ее незакрепленного конца отрывались мелкие поры, которые затем перемещались по полю.

Поле, ориентированное перпендикулярно оси иглоподобного отрицательного кристалла, изгибает его (рис. 55). Изгибаясь при данном значении напряженности поля, иглоподобная полость достигает стационарного значения кривизны $1/R^*$ или, при данном расстоянии между точками закрепления L , определенной стрелы прогиба $\sim L^2/2R^*$. В отдельных опытах наблюдали подобие хрупкого разрушения отрицательных кристаллов, когда отдельные части полости смещаются друг относительно друга и ограняются в соответствии с анизотропией γ (рис. 56).

Физическая причина, обуславливающая существование стационарной кривизны иглоподобной полости, изгибаемой внешним полем, заключается в следующем. Кривизна поверхности полости порождает в кристалле диффузионные потоки — поверхностные и объемные. Когда изогнутая полость находится в равновесии, стационарная кривизна должна определяться условием равенства нулю суммарных потоков, вызванных искривлением и внешним полем.

Решение задачи о стационарной (равновесной) кривизне полости цилиндрической формы, изогнутой полем, приводит к соотношению

$$\frac{1}{R^*} = \frac{1}{a^2 \gamma} q^* E, \quad (15.52)$$

где

$$q^* = e \frac{D_2^* D_{S1}^* - D_1^* D_{S2}^*}{\left(D_2^* + \frac{a}{R} D_{S2}^*\right) \left(D_1^* + \frac{a}{R} D_{S1}^*\right)} \quad (15.53)$$

имеет смысл эффективного заряда иона на поверхности полости (предположено, что $f_i = f_{Si} = 1$, $L_i = L_{Si} = 0$).

Заряд q^* имеет кинетическое происхождение, он обусловлен диффузионными потоками, которые поддер-

живаются полем¹. Его величина и знак определяются соотношением между коэффициентами поверхностной и объемной самодиффузии в катионной и анионной подрешетках. Из (15.36) и (15.52) следует, что закрепленная полость прогибается туда же, куда бы она двигалась, будучи свободной.

В процессе диффузионного перемещения во внешнем электрическом поле газонаполненная полость может деформироваться. Как отмечалось ранее (см. стр. 102), в линейной теории изменение формы поры, движущейся в однородном поле, может быть связано с анизотропией коэффициента поверхностной диффузии. Поскольку при движении пор в ионных кристаллах под действием электрического поля, определяющую роль играют как объемные, так и поверхностные диффузионные потоки (см. стр. 253), этот механизм искривления в отличие от случая движения пор под действием градиента температуры может быть существенным для пор не только малого, но и большого радиуса.

Значительное искривление пор в ионных кристаллах при сравнительно невысоких напряженностях поля может быть обусловлено также нелинейными эффектами. Они связаны, во-первых, с тем, что выражение для химического потенциала пары ионов A^+ и B^- содержит член, пропорциональный E^2 и $\cos^2\Theta$. Возникает искривление, аналогичное искривлению пор в ферромагнетиках или пьезоэлектриках (см. стр. 117) и по порядку величины равно $|\delta R|/R_0 \sim \frac{eR}{\gamma} E^2$. Однако оно проявляется только при сравнительно больших полях ($E \sim 10^5$ в/см при $R \sim 10^{-3}$ см).

Во-вторых, в случае несоблюдения условия

¹ Заранее предположив существование заряда q^* , легко получить соотношение типа (15.52) на основании следующих элементарных соображений. Стационарная кривизна определяется равенством двух сил — изгибающей F_E , определяемой E , и распрямляющей F_γ , определяемой γ . Так как поверхностная плотность ионов $n_s \sim 1/a^2$, а поверхность цилиндрической полости длины L равна $S = 2\pi RL$, то $F_E \sim q^* n_s S E \sim q^* \frac{2\pi RL}{a^2} E$. Сила $F_\gamma \sim \frac{\partial w}{\partial x} \Big|_{x=x_0}$, где $w \sim 2\gamma \frac{\pi R x^2}{L}$ — увеличение поверхностной энергии полости при величине стрелы прогиба x_0 . Из $|F_E| = |F_\gamma|$ следует $x_0 \sim \frac{L^2}{\gamma a^2} q^* E$. Величина $R^* \sim L^2/x_0$, и, следовательно, полученное соотношение эквивалентно (15.52).

(14.1) $v^1 \ll \tilde{D}_i/R$ нарушается стационарность распределения дефектов вокруг поры. Указанное распределение зависит от поля и не будет пропорционально $\cos \Theta$, как это имело место при слабых полях. Как и в случае твердых растворов (см. стр. 224), этот эффект должен приводить к искривлению пор, движущихся со скоростями $v \lesssim D/R$.

Наконец, третья причина нелинейного искривления пор связана с влиянием поля на кинетические коэффициенты, т. е. на коэффициенты диффузии ионов. В ионных кристаллах это влияние связано, в частности, с некоторым перераспределением концентрации вакансий вблизи движущейся поры. Оценка последнего эффекта искривления пор в электрическом поле была проведена в работе [121] для случая относительно небольшой нелинейности, когда можно было ограничиться слагаемыми, линейно и квадратично зависящими от поля. Было установлено, что в начальный момент времени выражения для скоростей различных участков первоначально сферической поры наряду с линейными слагаемыми $v(\vec{r}_s) \sim E \cos \Theta$, не обуславливающими искривления, содержат также квадратичные слагаемые

$$\vec{n} \delta \vec{v}(\vec{r}_s) = A_2 E_\infty^2 \cos^2 \Theta. \quad (15.54)$$

Такая зависимость от угла Θ между \vec{r}_s и направлением поля означает, что и передняя, и задняя поверхности полости будут перемещаться либо по направлению к матрице, либо по направлению от матрицы (в зависимости от знака A_2). При этом полость будет деформироваться — вытягиваться или сплющиваться.

Выражение для константы A_2 , полученное в работе [121], упрощается в двух предельных случаях. При $RD_i^* \gg aD_{Si}^*$

$$A_2 = -\frac{27}{4} \frac{D_1^* D_{S2}^* + D_2^* D_{Si}^*}{D_1^* + D_2^*} c_v \left(\frac{e}{kT} \right)^2 r_D \frac{a}{R}. \quad (15.55)$$

В этом случае полость сплющивается в направлении напряженности электрического поля. При $RD_i^* \ll aD_{Si}^*$

$$A_2 = 27 \frac{(D_1^* + D_2^*) D_{S1}^* D_{S2}^*}{(D_{S1}^* + D_{S2}^*)^2} c_v \left(\frac{e}{kT} \right)^2 r_D. \quad (15.56)$$

В этом случае полость вытягивается вдоль направления напряженности поля.

Формулы (15.54) — (15.56) определяют лишь направление и начальные скорости деформирования полости. Так как деформация полости постоянного объема сопровождается увеличением поверхности, то с повышением деформации возрастает препятствующая ей сила. Это означает, что по мере увеличения деформации скорость деформирования будет убывать и при некоторой степени деформации дальнейшее изменение формы прекратится.

Основные качественные характеристики деформирования газонаполненных полостей в щелочно-галогидных кристаллах были установлены в работе [122]. Они заключаются в следующем.

1. Деформация полостей, количественно характеризуемая безразмерным отношением R_{\parallel}/R_{\perp} (R_{\parallel} и R_{\perp} — размеры полости в направлении, параллельном и перпендикулярном вектору напряженности поля), со временем увеличивается, достигая при данной величине напряженности поля некоторого предельного значения. Это наблюдение согласуется с изложенными соображениями о тормозящей роли поверхностной энергии, которая возрастает с увеличением степени деформации.

На рис. 57 представлены результаты опытов по деформированию полостей в электрическом поле. В монокристалле NaCl полости деформируются, вытягиваясь в направлении, перпендикулярном вектору напряженности, а в монокристалле LiF — вдоль вектора напряженности.

2. Деформация полостей полем обратима. После удаления поля в процессе высокотемпературного отжига полость восстанавливает начальную изомерную форму ($R_{\parallel} \approx R_{\perp}$). Меняя направление вектора напряженности, можно изменить направление деформирования полости (рис. 58).

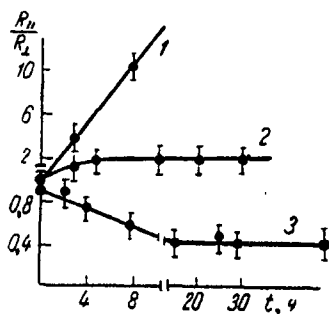


Рис. 57. Деформирование полостей электрическим полем в ионных монокристаллах:

1 — LiF, 2 — NaCl + 10⁻² % Cu, 3 — NaCl

3. Некоторые полости в монокристаллах LiF на последних стадиях деформирования в направлении поля разрываются на несколько частей (рис. 59) Этот процесс является следствием потери устойчивости формы деформированной полости.

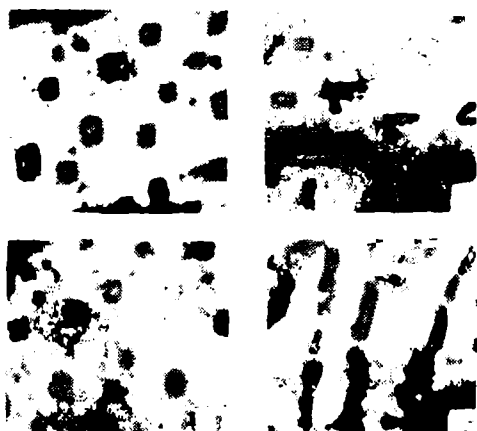


Рис. 58. Обратимость деформирования полостей в монокристалле LiF (а-г - последовательные стадии), $\times 300$

Экспериментально наблюдавшаяся деформация полости скорее всего является следствием второго и третьего из упомянутых нелинейных эффектов. В частности, второй эффект будет проявляться в изучавшихся случаях ($R \sim 10^{-3}$ см, $v \sim 10^{-7}$ см/сек), если коэффициент диффузии (существенно зависящий от примесей) $D \leq 10^{-10}$ см²/сек.

Движение металлических включений в электрическом поле. Если металлические включения состоят из атомов A , соответствующих катионам в ионном кристалле A^+B^- , и атомы B обладают заметной растворимостью и подвижностью в металле A , то скорость $v = v_c$ сферических включений большого радиуса в электрическом поле описывается формулой (15.39). При этом скорость включений не зависит от радиуса. Проведя такое же рассмотрение, как при выводе формулы (15.39), не трудно получить аналогичные выражения для скоростей $v_{ц}$ и $v_{п}$ цилиндрического и пластинчатого включений, ориентированных перпендикулярно полю. Значения этих скоростей связаны простым соотношением

$$v_c \cdot v_{ц} \cdot v_{п} = 3 \cdot 2 \cdot 1. \quad (15.57)$$

Груднее определить, скорость $u_{ц}$ цилиндрического включения конечной длины L , ориентированного параллельно полю, поскольку в этом случае необходим учет краевых эффектов. Однако очевидно, что в меру увеличения тока через включение скорость включения должна быть тем больше, чем больше отношение L/R .



Рис. 59. Разрыв полостей в электрическом поле в монокристалле LiF (а, в — последовательные стадии), $\times 300$

Движение металлического включения в ионном кристалле во внешнем поле было экспериментально исследовано в работе [83] на примере включений Li в монокристалле LiF. Включения металлического лития в монокристаллах LiF получали с помощью тех же приемов, которые были описаны раньше (см. стр. 53). Эти включения в основном имели форму, близкую к сферической, а некоторые из них — форму цилиндров ($L/R \approx 2 \div 4$).

Движение литиевых включений изучали в поле $E = 30 \div 100$ в/см, вектор напряженности которого был ориентирован перпендикулярно основному стволу литиевого дендрита. Опыты производили при температурах $550-680^\circ\text{C}$, при которых литиевые включения расплавлены ($T_{пл} = 186^\circ\text{C}$).

Частицы, имевшие размер $3-30$ мкм в соответствии с формулой (15.39), двигались со скоростью, не зависящей от их размера. На рис. 60 изображена типичная последовательность фотографий ансамбля включений, движущихся по направлению к стволу дендрита. Вытекающая из формулы (15.39) линейная зависимость скорости движения включения от напряженности поля представлена на рис. 61.

Реальность эффекта формы иллюстрируется результатами опытов [83], в которых изучалось движение цилинд-

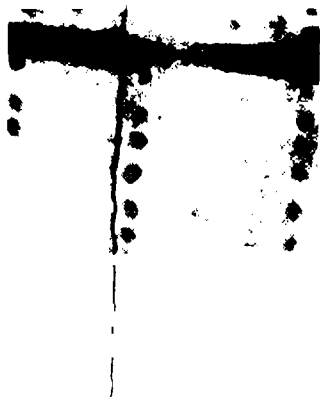


Рис. 60. Движение включений лития в монокристаллах LiF в электрическом поле по направлению к стволу дендрита (а, б и в — последовательные стадии) [83]. $\times 300$

Рис. 61. Скорость движения включений лития в монокристаллах LiF в зависимости от напряженности поля [83]

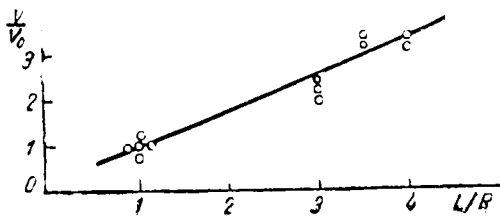
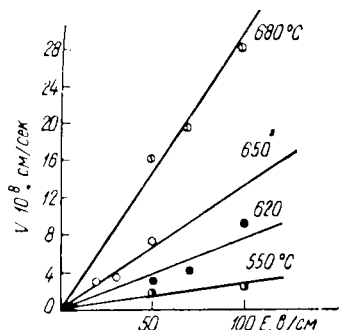


Рис. 62. Зависимость скорости движения цилиндрических включений лития в монокристаллах LiF от отношения длины включения к его радиусу [83]

рических включений с различными значениями отношения $v_{ц}''/v_c$. Это отношение при изменении L/R от 1 до 4 увеличивается (рис. 62).

Как это следует из экспериментальных данных, $v_{ц}'' \sim v_c \cdot L/R$; это означает, что в процессе движения ансамбля металлических включений цилиндрической формы с различными значениями отношений L/R , параллельно расположенных в полном кристалле, должна происходить коалесценция. Включения с большим значением L/R будут догонять менее вытянутые включения и объединяться с ними. При этом цилиндрическое включение, образовавшееся при слиянии, будет перемещаться со скоростью, превосходящей скорость движения отдельных включений. Эта ситуация противоположна той, которая имеет место в случае коалесценции сферических включений, движущихся по закону $v \sim 1/R$ (частица, образовавшаяся при столкновении двух включений, движется медленнее каждого из них), но аналогична ситуации, соответствующей случаю пор, заполненных газом, в условиях, когда $v \sim R$.

Скорость движения сферических включений жидкого лития в монокристалле LiF быстро увеличивается с ростом температуры. Однако на основании этой зависимости скорости от температуры нельзя судить о механизме переноса массы, определяющем скорость движения включения. Дело в том, что область кристалла в непосредственной близости от включения весьма искажена (рис. 63) и поэтому значения диффузионных констант, определяющих перенос массы, существенно отличаются от равновесных значений.

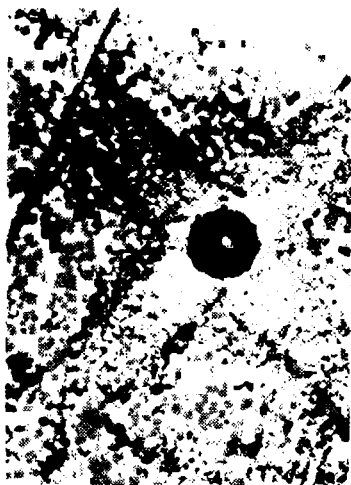


Рис. 63. Распределение дислокаций вблизи включения лития в монокристалле LiF. $\times 270$

Роль контактных эффектов. В п. 15.1 подробно обсужден вопрос о характере распределения дефектов вблизи границы ионного кристалла в зависимости от типа фазы, находящейся с ним в контакте.

Характеристики слоя дебай-хюккелевской экранировки, возникающего вблизи поверхности кристалла, его характерная толщина и распределение анионных и катионных вакансий в этом слое, сложным образом зависят от физических свойств фазы, соприкасающейся с ионным кристаллом. Очевидно, кинетика диффузионного переноса массы вдоль границы раздела включение — матрица должна существенно зависеть от характеристик приповерхностного слоя. Последнее обстоятельство должно проявить себя при движении включения в ионном кристалле, в частности тогда, когда оно происходит под влиянием извне приложенного электрического поля.

Влияние контактных эффектов на движение включения частиц ионного кристалла в ионном кристалле было обнаружено в опытах, в которых наблюдалось движение сферических крупинок SiO_2 (~ 50 мкм) в монокристалле NaCl [170].

Крупинки SiO_2 двигались по направлению к отрицательному полюсу, подчиняясь закону $v \sim 1/R$, т. е. их движение определялось граничными потоками. В аналогичных условиях газозаполненные полости в NaCl двигались в противоположном направлении со скоростью в $\sim 10^3$ раз меньшей, чем включения SiO_2 . Сопоставляя эти факты с формулой (15.37) и считая, что корреляционные множители мало отличаются от единицы, можно утверждать, что для полостей справедливо неравенство $D_1^* D_{S2} f_1^{-1} f_{S2}^{-1} < D_2^* D_{S1} f_2^{-1} f_{S1}^{-1}$, а для включений $D_1^* D_{S2} f_1^{-1} f_{S2}^{-1} > D_2^* D_{S1} f_2^{-1} f_{S1}^{-1}$.

Указанные неравенства между произведениями коэффициентов объемной и поверхностной самодиффузии свидетельствуют о том, что в приграничном слое между включениями SiO_2 и матрицей NaCl коэффициент граничной самодиффузии анионов существенно повышен по сравнению с коэффициентом самодиффузии анионов в приповерхностном слое NaCl , граничащем с воздухом.

Описанные опыты качественно свидетельствуют о том, что структура приповерхностного слоя ионного кристалла существенно зависит от соприкасающейся с ним среды и

тияет на величину и направление скорости движения включения в нем.

Вакансионный пробой. Специфическим для ионных кристаллов является эффект вакансионного прооя. Он возникает вследствие движения полостей в электрическом поле.

Внешне этот эффект проявляется следующим образом. Если в кристалле имеется локализованный источник избыточных вакансий, то в процессе отжига ионного кристалла во внешнем электрическом поле в направлении, совпадающем с направлением поля или близком к нему, нем образуется цепочка пор. Иногда ряд близко расположенных пор сливается в иглу. Из-за чисто внешнего характера такой цепочки мелких пор с каналами электрического пробоя это явление было названо вакансионным пробоем [120].

Локализованный источник избыточных вакансий в кристалле практически может быть создан многими различными способами. В частности, он возникает в кристалле с неравномерно распределенной плотностью дефектов или в диффузионной зоне системы, в которой взаимная диффузия осуществляется при неравных парциальных коэффициентах диффузии компонентов. Вакансионный пробой обнаружен и изучен в работах [123—125, 120].

В однокомпонентной системе вакансионный пробой наблюдали в следующих опытах. На поверхность естественного скола (100) или на искусственно выве-

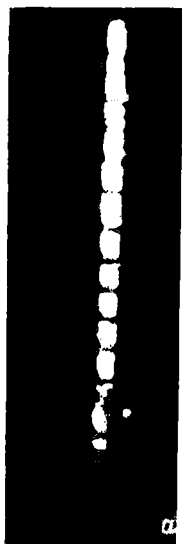


Рис. 64. Типичная игла вакансионного пробоя, возникающая в процессе самодиффузии (а), и схема опыта по обнаружению пробоя (б) [123]

деиновую плоскость (110) монокристаллов NaCl, KCl, KBr напыляли слой этих же солей. При принятых условиях напыления слой был заведомо дефектным, молочно-мутным. Идентичные образцы после напыления складывали и получали трехслойный образец, в котором слои чередовались так: равновесный — искаженный — равновесный. Исканная прослойка, в которой в процессе отжига происходило залечивание искажений, являлась локализованным источником избыточных вакансий. После отжига трехслойного образца во внешнем электрическом поле ($T=680-700^{\circ}\text{C}$, $E=50-100\text{ в/см}$) в прослойке равновесного кристалла наблюдались цепочки пор, т. е. следы вакансионного пробоя.

Типичная картина вакансионного пробоя представлена на рис. 64.

Вакансионный пробой в процессе взаимной диффузии наблюдали в опытах с образцами KCl — KBr и NaCl — NaBr. Было установлено [124], что в трехслойных образцах типа $K_1 - K_2 - K_1$ (K_1 и K_2 — различные кристаллы) приложение внешнего поля ($\sim 100\text{ в/см}$) приводит к асимметрии интенсивности порообразования, увеличивая объем пор в одном из кристаллов типа K_1 по сравнению с кристаллом типа K_2 . В кристалле типа K_1 возникают иглы и цепочки пор вакансионного пробоя (рис. 65).

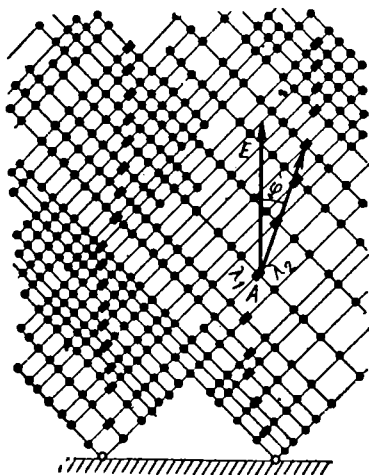
Механизм вакансионного пробоя, по-видимому, заключается в следующем. В зоне действия источника вакансий из-за коагуляции избыточных анионных и катионных вакансий образуются микроскопические нейтральные комплексы. Образование таких комплексов обусловлено, во-первых, необходимостью аннигиляции непрерывно рождающихся избыточных вакансий и, во-вторых, тем обстоятельством, что образование комплекса вакансий, несущих заряд одного знака, было бы связано с большим приростом электростатической энергии системы. Во внешнем электрическом поле нейтральные комплексы анионных и катионных вакансий с линейным размером порядка нескольких межатомных расстояний ($R \sim 10^{-7}\text{ см}$) будут, подобно макроскопической поре, перемещаться как целое в условиях самосогласования потоков объемной и поверхностной самодиффузии. Такие нейтральные вакансионные комплексы весьма подвижны. Воспользовавшись данными [116] о скорости движения макроскопических пор $v_R (R \sim 10^{-4}\text{ см})$ во внешнем поле,

Рис. 65. Иллюстрация вакансионного пробы, возникающие в диффузионной зоне системы КС1 КВг [122]. $\times 800$.

а и б - различные участки образца. $\times 800$



Рис. 66. Схема возникновения искривленных цепочек пор в связи с различиями локальных плотностей дислокаций в пересекающихся системах скольжения, в которых с расстояния между дислокациями соответственно равны λ_1 и λ_2 [122]



можно оценить* скорость движения комплекса $v_k \approx v_R \frac{R}{R_k}$.

В условиях проводившихся опытов $v_k \sim 10^{-5}$ см/сек.

Заметим, что применительно к полостям, линейные размеры которых немногим превосходят межатомные ($R \approx 3 \div 5 a$), механизмы объемной и поверхностной диффузии могут оказаться несколько отличными от обычных в связи с ограниченностью числа атомов, принимающих участие в диффузионном процессе. Однако назначение соответствующих потоков остается таким же, как и в случае полостей, радиус которых $R \gg a$: им надлежит самосогласованно препятствовать образованию поля, локализованного в объеме полости и тормозящего его движение.

Микроскопические нейтральные комплексы могут перемещаться не только в бездефектной решетке, но и вдоль дислокационных линий. Этот процесс тем более вероятен, что изломы дислокационных линий являются возможными местами зарождения нейтральных комплексов.

Перемещаясь вдоль дислокационных линий, нейтральные комплексы могут скапливаться в местах их пересече-



Рис. 67 Движение включений частиц SrO_2 в зоне вакансионного пробоя в монокристалле КВг [125]. $\times 180$

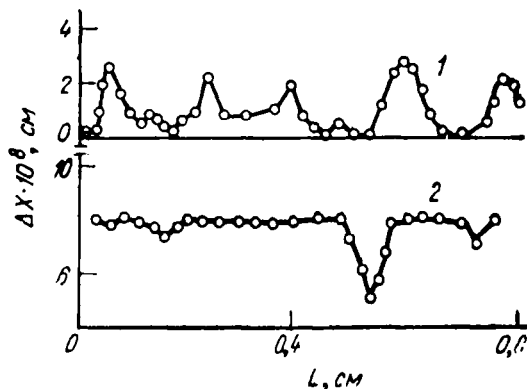
ния, образуя макроскопические поры, видимые в оптическом микроскопе. Наблюдавшееся искривление цепочек пор, т. е. их отклонение от направления вектора напряженности поля, объясняется тем, что локальные плотности дислокаций в пересекающихся системах скольжения,

* Разумеется, такая оценка справедлива только в тех случаях, когда скорость изменяется с радиусом включения по закону $\sim 1/R$.

как правило, различны. Это соображение для двумерной модели схематически иллюстрируется рис. 66.

В каналах вакансионного пробоя с аномально большими скоростями движутся также и включения посторонней фазы. В работе [125] экспериментально установлено, что в области вакансионного пробоя в кристалле КВг части-

Рис. 68. Распределение смещений частиц Cr_2O_3 в зоне вакансионного пробоя в монокристалле КВг [125]:
1 — недеформированный кристалл; 2 — деформированный кристалл



цы окислов CuO_2 , Cr_2O_3 (с линейным размером $\sim 10^{-3}$ см) перемещаются со скоростью, на порядок более высокой, чем в бездефектной области кристалла.

Результаты опытов, описанных в работе [125], представлены на рис. 67 и 68. На рис. 67 показано расположение частиц Cr_2O_3 в зоне вакансионного пробоя, которые в начале опыта располагались на границе между монокристаллом КВг и дефектным напыленным слоем (на рисунке обозначена пунктирной линией). На рис. 68 показано распределение движущихся частиц вдоль фронта движения в отожженном (1) и специально деформированном (2) кристаллах. Результаты этих опытов свидетельствуют о высокой структурной чувствительности процесса движения включений в зоне вакансионного пробоя.

Аномально высокая подвижность включений в дефектной области кристалла, по-видимому, представляет общее явление, не зависящее от происхождения силы, вызывающей перемещение включений. В конструкционных дисперсионно-упрочненных материалах такие области могут являться очагами локального разупрочнения, в которых включения, тормозящие движение дислокаций, обладают повышенной подвижностью.

Глава III

ВЛИЯНИЕ ДВИЖЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ НА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Диффузионное движение включений в твердых телах может повлиять на многие практически важные процессы, протекающие в области высоких температур, при которых диффузионная подвижность атомов достаточна для того, чтобы значительное смещение включений произошло за обозримое время.

Главная конструктивная идея, на которой основана разработка дисперсионно-упрочненных сплавов и композиций, заключается в сочетании пластичной матрицы и дисперсных включений, которым, в частности, предназначена роль препятствий, тормозящих движение дислокаций.

В области невысоких температур и значительных напряжений наличие дисперсных включений увеличивает предел текучести дисперсионно-упрочненных материалов, делая его значительно более высоким, чем предел текучести матрицы. При высоких температурах и напряжениях, меньших предела текучести, механизм упрочняющего влияния включений иной.

Кинетика высокотемпературной ползучести дисперсионно-упрочненных сплавов и композиций, в структуре которых имеются включения посторонней фазы, может в существенных чертах определяться концентрацией и скоростью диффузионного движения этих включений. Это связано с тем, что эффективная величина скорости движения дислокаций в поле напряжений будет зависеть от числа и сорта включений, с которыми связана движущаяся дислокация, от механизма и скорости их движения. Таким образом, жаропрочность материала, предназначенного для длительной работы при высоких температурах, может оказаться существенно зависящей от диффузионной подвижности включений, упрочняющих этот материал.

Во многих технологических процессах, предназна-

ценных для получения материалов с определенными свойствами — механическими, магнитными и другими — весьма важными параметрами являются скорость рекристаллизационного укрупнения зерен, оптимальная область температур, при которой целесообразно производить рекристаллизационный отжиг, и предельный размер зерна, формирующегося в процессе собирательной рекристаллизации. Все эти параметры процесса рекристаллизации дисперсионно-упрочненных материалов зависят от наличия включений посторонней фазы и от скорости их перемещения под влиянием силы, действующей на включения со стороны движущихся границ. Подобно дислокациям, движущиеся границы тормозятся включениями.

Такое торможение проявляется во многих конструкционных материалах-сплавах и композициях, содержащих включения посторонней фазы. Так, в работе [126] было обнаружено, что рост зерен вольфрама тормозят включения окиси тория, в работе [127], в которой изучалась рекристаллизация α -латуни (70—30), было показано, что наличие нерастворимых включений существенно уменьшает предельный размер зерен, формирующихся в процессе собирательной рекристаллизации при изотермическом отжиге. Результаты многочисленных опытов по рекристаллизации пористых тел, полученных прессованием порошков, однозначно свидетельствуют о том, что средний размер зерен, формирующихся при рекристаллизации, уменьшается с ростом пористости прессовки (см. [128]).

Таким образом, кинетика двух важных процессов — высокотемпературной ползучести и рекристаллизации в материалах, содержащих дисперсные включения, может определяться скоростью движения этих включений.

В процессах ползучести и рекристаллизации важную роль играет скорость перемещения комплексов «дислокация — включения» и «граница — включения». Однако существуют практически важные процессы и явления, для которых существенна скорость движения собственно включений, перемещающихся под либо влиянием внешних сил, либо участвующих в хаотическом броуновском движении. В частности, в результате движения включений, полые и газонаполненные поры могут при столкновении коалесцировать. Коалесценция такого типа в случае включений посторонней фазы или пор может происходить

одновременно с процессом диффузионной коалесценции, при котором укрупнение происходит вследствие направленного диффузионного потока, переносящего атомы включения (или вакансии). Однако указанный выше механизм коалесценции в случае полостей, заполненных газом, не растворимым в веществе матрицы, является единственным. Коалесценция газонаполненных полостей, которые при диффузионном перемещении сталкиваются, оказывается существенной в механизме свеллинга — разбухания топливных элементов в ядерных реакторах.

В данной главе рассматриваются некоторые практически важные процессы, кинетика которых зависит от наличия и движения включений посторонней фазы.

16. Дисперсные включения посторонней фазы в реальных кристаллических телах

Прежде всего рассмотрим некоторые экспериментальные данные, полученные при изучении характера распределения дисперсных включений посторонней фазы в кристаллической матрице и их влияния на некоторые процессы и свойства дисперсионно-упрочненных материалов. Знакомство с этими данными необходимо, в частности, для обсуждения тех высокотемпературных свойств дисперсионно-упрочненных материалов, которые обусловлены диффузионным движением включений.

Включения и дислокации

Результаты многих экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что инородные включения различных типов — выделения второй фазы, каверны, возникающие при коагуляции вакансий, частицы окислов, возникшие в процессе внутреннего окисления, газонаполненные полости — имеют тенденцию располагаться либо на границах, разделяющих элемент структуры (зерна или блоки), либо вдоль одиночных дислокаций и дислокаций, образующих структуры типа сеток.

Расположение включений на дислокациях можно проиллюстрировать результатами опытов с оптически прозрачными кристаллами, в которых это явление использовалось как метод декорирования дислокаций. В работе [129] было показано, что коллоидальное серебро, появляющееся в монокристаллах AgBr в результате фотогра-

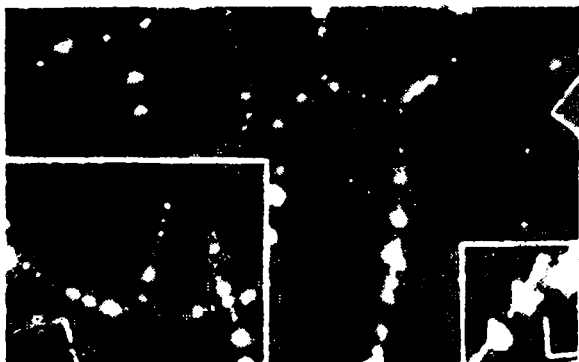


Рис. 69 Вкрапления серебра, декорирующие дислокации в монокристаллах NaCl [133]:

а, б и в участки с различной ориентировкой

фического проявления, располагается на дислокациях. В монокристаллах кремния дислокации отчетливо декорируются оседающими на них выделениями меди [130]. Применительно к монокристаллам NaCl использовались методы декорирования дислокаций, основанные на аддитивном окрашивании металлическим натрием [131], либо на введении в кристалл примесей AgCl или хлористых солей с двухвалентными катионами типа $BaCl_2$ и $CaCl_2$ [132, 133]. Оба эти метода делают дислокации видимыми вследствие осаждения на них дисперсных выделений Ag, Ba и Ca. В качестве примера дислокационной структуры, декорированной частицами посторонней фазы, на рис. 69 приведены фотографии участков монокристалла NaCl, в котором дислокации декорированы выделениями серебра [133].

На дислокациях осаждаются также газонаполненные полости и каверны (коагуляты), образовавшиеся в результате объединения избыточных вакансий. Значительные пересыщения кристаллов вакансиями могут возникнуть, в частности, при облучении нейтронами и частицами высоких энергий, а также при отжиге этих кристаллов, полученных в заведомо неравновесных условиях (например, в гальванической ванне при большой плотности тока), либо подвергавшихся значительной пластической деформации. Избыточные вакансии возникают также в

диффузионной зоне, если значение парциальных коэффициентов диффузии компонентов диффузионной пары различны. Большие пересыщения решетки вакансиями могут быть получены и в кристаллах, подвергавшихся закалке с высоких температур.

Уходя из решетки твердого раствора, избыточные вакансии образуют каверны непосредственно на дислокациях, либо конденсируются на различных неоднородностях структуры (в частности, микротрещинах) и образуют каверны, являющиеся тормозом для перемещающихся границ или дислокаций.

Формирование на дислокациях частиц второй фазы, выделяющейся из пересыщенного твердого раствора, может происходить в пределах облаков Коттрелла, в которых имеется значительное локальное повышение концентрации примесных атомов c^* по сравнению со средней концентрацией в объеме c . Процесс образования выделений является как бы заключительным этапом образования облака Коттрелла в пересыщенных растворах.

Для определения порядка величины времени образования облака Коттрелла можно воспользоваться упрощенными оценками [134, 135]. Скорость диффузионного движения примесных атомов v_{π} под действием силы взаимодействия с дислокацией $f_{\pi} = -\nabla \omega_{\pi}$ (ω_{π} — энергия взаимодействия) определяется при помощи соотношения Эйнштейна

$$v_{\pi} = \frac{D_{\pi}}{kT} f_{\pi}, \quad (16.1)$$

в котором D_{π} — коэффициент диффузии примесных атомов; при этом не учитываются диффузионные потоки, вызванные изменением их концентрации. Зависимость ω_{π} и f_{π} от расстояния r атома до дислокации в пренебрежении угловыми зависимостями можно записать в виде

$$\omega_{\pi}(r) \sim \omega_{\pi 0} \left(\frac{b}{r} \right)^n; \quad f_{\pi} \sim \frac{n\omega_{\pi 0}}{r} \left(\frac{b}{r} \right)^n. \quad (16.2)$$

Здесь $\omega_{\pi 0}$ по порядку величины равно энергии связи примесного атома в атмосфере Коттрелла (при $r \approx b$), $n=1$, если взаимодействие связано с различием атомных радиусов атомов примеси и матрицы, и $n=2$, если основную роль играет различие модулей упругости.

Предполагая, что все примесные атомы, находящиеся

в объеме цилиндра радиуса $r_0 = \int_0^t v_n dt$, придут к дислокации за время t , т. е., что $\frac{dr_0}{dt} = v_n$, из формулы (16.1) и (16.2) получим

$$r_0^{n+2} = n(n+2) \frac{D_n |\omega_{no}| b^n}{kT} t. \quad (16.3)$$

Все атомы, находящиеся в этом цилиндре с площадью πr_0^2 , окажутся сосредоточенными в цилиндре, окружающем дислокацию, с площадью $\sim b^2$. Отсюда следует, что

$$\frac{c^* - c}{c} \sim \frac{\pi r_0^2}{b^2} \sim \pi \left[\frac{n(n+2) D_n |\omega_{no}| t}{kT b^2} \right]^{\frac{2}{n+2}}. \quad (16.4)$$

Поскольку $c^* \sim 1 \gg c$, характерное время образования облака Коттрелла τ_c , согласно (16.4), имеет порядок величины

$$\tau_c \sim \left(\frac{c^*}{\pi c} \right)^{\frac{n+2}{2}} \frac{kT b^2}{n(n+2) D_n |\omega_{no}|}. \quad (16.5)$$

В пределах облака $c^* \sim 1$; примесные атомы, образуя пересыщенный раствор, могут собираться в виде частиц выделений, которые преимущественно формируются на изломах дислокационной линии. Появление таких выделений и наблюдается при использовании различных методов декорирования дислокаций. Подвижность дислокаций снижается, если они окружены облаком примесных атомов или выделений. Очевидно τ_c имеет смысл характерного времени, в течение которого пересыщенный твердый раствор упрочняется при старении в условиях изотермического отжига.

По сравнению с процессом выделения второй фазы процесс образования полостей на дислокациях путем выделения вакансий из пересыщенной ими решетки осложнен тем, что дислокации способны поглощать вакансии [135]. Образовавшиеся на дислокациях каверны также являются стоками вакансий и, следовательно, их размер с течением времени возрастает. Размер каверны может изменяться также и вследствие одномерной диффузионной коалесценции, при которой объем данной каверны увеличивается за счет каверн, находящихся в непосредственном соседстве [147].

Очевидно, что дислокации не являются единственными стоками избыточных вакансий и каверны могут образовываться на различных дефектах, находящихся в объеме кристалла вдали от дислокаций. Относительная роль объемных стоков и дислокаций зависит от температуры и от плотности дислокаций. При низких температурах и малой плотности дислокаций, когда диффузия вакансий к дислокациям происходит медленно, роль объемных стоков может оказаться значительной. Каверны, образующиеся на этих стоках, не могут существенно упрочнить кристалл, во всяком случае на начальном этапе деформирования до встречи дислокаций с ними.

Сила связи между дислокацией и включением может быть весьма велика и простой отрыв движущейся дислокации от включений не является типичным процессом при деформировании гетерогенных систем. Оценить величину этой силы можно так же, как это было сделано для случая взаимодействия частицы с границей зерна (см. стр. 164). Сферическое включение радиуса R , располагаясь на дислокации, уменьшает ее длину на величину $\sim R$ и, следовательно, уменьшает энергию на величину $\sim Gb^2R$. Это изменение энергии наступает, когда соприкасавшееся с дислокацией включение перемещается по направлению к дислокации на расстояние $\sim R$, поэтому максимальную силу связи дислокации с включением можно приближенно определить из соотношения

$$F_m \sim \frac{Gb^2R}{R} \sim Gb^2. \quad (16.6)$$

Таким образом, сила F_m не зависит от радиуса включения.

Внешнее напряжение, вообще говоря, может привести к отрыву дислокации от включения. Для оценки величины напряжения, необходимого для отрыва, можно учесть, что на участок дислокационной линии длиной l_d (l_d — расстояние между включениями) действует сила $F' \sim \tau_l b l_d$. Для того чтобы дислокация оторвалась от включений, сила F' должна превышать максимальную силу связи (16.6). Соответствующее внешнее напряжение, очевидно, должно иметь порядок величины

$$\tau_l^* \sim G \frac{b}{l_d}. \quad (16.7)$$

При $G \approx 100 \text{ кдж/см}^3$ (10^{12} эрг/см^3) и $l_d \sim 10^{-5} \text{ см}$ величина $\tau_l \sim 10 \text{ дж/см}^3$ (10^9 эрг/см^3) = 10 кн/м^2 (10^3 кг/см^2). Эта величина существенно превосходит напряжения, которые возникают при эксплуатации изделий из жаропрочных композиционных сплавов в области высоких температур, т. е. в реальных условиях отрыв дислокаций от включений происходить не должен. Заметим, что величина τ_l зависит от формы включения. Легко убедиться, что формула приближенной оценки τ_l , аналогичная (16.7), в случае цилиндрического включения длиной L имеет вид

$$\tau_l^* \sim G \frac{b}{l_d} \frac{L}{R}. \quad (16.8)$$

В реальных гетерогенных композициях характер взаимодействия между дислокацией и включением в существенной степени определяется структурой границы матрица — включение. Очевидно, что эта структура зависит от размера включений и от способа их введения в матрицу. При небольших размерах включения, которое образовалось по диффузионному механизму, его сопряжение с матрицей может быть когерентным. В случае бездиффузионного зарождения когерентность предопределена самим механизмом этого процесса, а в случае диффузионного механизма зарождения она может иметь место лишь при соблюдении условий кристаллгеометрического соответствия структуры выделения и матрицы.

Граница когерентного сопряжения включения с матрицей характеризуется малым значением энергии; однако во включении может возникать значительная энергия упругих искажений. Нарушение когерентности обычно сопровождается релаксацией упругих напряжений и увеличением поверхностной энергии границы включения — матрица. Так как энергия упругих искажений во включении $w_0 \sim R^3$, а поверхностная энергия $w_s \sim R^2$, должна существовать критическая величина радиуса включения R^* , при которой нарушение когерентности становится энергетически выгодным. При $R > R^*$ включение с матрицей будет сопрягаться не когерентно.

Порядки величин w_0 и w_s определяются очевидными соотношениями:

$$\left. \begin{aligned} w_0 &\sim 3GR^3 \varepsilon^2; \\ w_s &\sim 4\pi R^2 \gamma, \end{aligned} \right\} \quad (16.8)$$

где $\beta\epsilon$ — относительное изменение атомного объема при фазовом превращении. Из условия $\omega_0 \approx \omega_S$ можно получить оценку величины R^*

$$R^* \sim \frac{\gamma}{\epsilon^2 G}. \quad (16.9)$$

При значениях констант $\gamma \sim 10$ мдж/см² (10^3 эрг/см²), $\epsilon \approx 0,3 \cdot 10^{-1}$, $G \approx 100$ кдж/см³ (10^{12} эрг/см³) из (16.9) следует $R^* \sim 10^{-6}$ см.

Приведенная оценка R^* относится к включению сферической формы. Она существенно изменится для включений иной формы, в частности для дископодобных включений.

Замечание о нарушении когерентности может иметь отношение к включениям, которые формировались в объеме матрицы, например в процессе ее внутреннего окисления или при распаде (старении) пересыщенного раствора. Заметим, что выделения, формирующиеся в матрице стареющего сплава могут сопрягаться с ней вдоль границ различной степени совершенства. На начальном этапе старения обычно образуются зоны Гинье—Престона, которые сопрягаются с матрицей когерентно. В сплавах Al—Cu эти зоны имеют форму пластинок, ориентированных параллельно плоскости (100). Толщина пластинок $\sim 10^{-7}$ см, характерный линейный размер в плоскости (100) $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ см. На более поздней стадии формируются выделения, которые образуют частично когерентную границу с матрицей. В сплавах Al—Cu выделяются частицы θ' -фазы, в сплавах Ag—Mg—Zn — частицы M' -фазы ($MgZn_2$). В так называемых перестаренных сплавах формируются выделения, образующие с матрицей некогерентную границу.

Характер взаимодействия дислокаций с выделениями существенно зависит от характеристики границы выделения — матрица. В работе [136] электронномикроскопически исследовано взаимодействие движущихся дислокаций с выделениями, формирующимися на различных этапах старения алюминиевых сплавов (Al—4% Cu, Al—10% Zn, Al—7,5% Zn—2,5% Mg). Установлено, что включения, образующие с матрицей когерентную или частично когерентную границу, тормозят движение дислокации в плоскости скольжения; однако при значительных напряжениях включения оказываются пропускаемыми для

дислокаций. На рис. 70 изображен электронномикроскопический снимок сплава $\text{Al} - 4\% \text{ Cu}$, содержащего включения θ' -фазы. На рисунке отчетливо видно, что включе-

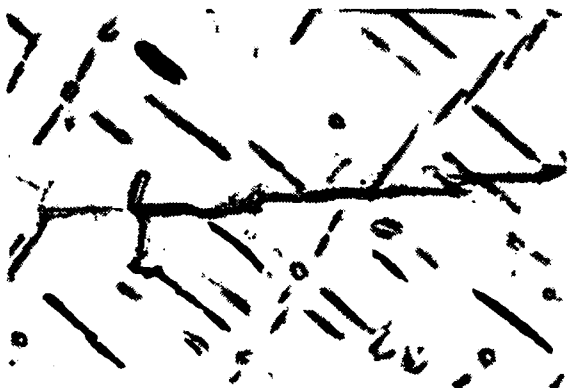


Рис. 70. Изгиб сечения, которое когерентно связано с матрицей вследствие его пересечения полосой скольжения [136]



Рис. 71. Образование дислокационных петель вокруг включения, некогерентно связанного с матрицей [136]

ние, пересекающее плоскость скольжения, изогнулось в процессе деформирования, пропустив сквозь себя дислокации. Однако наблюдаются [136] и такие случаи, когда выделения θ' -фазы в сплавах $\text{Al}-\text{Cu}$ и M' -фазы в сплавах $\text{Al}-\text{Zn}-\text{Mg}$ оказываются стопорами, которые задерживают дислокации.

Некогерентные выделения оказываются непроницаемыми для дислокаций. В работе [136] показано, что в перестаренных сплавах полосы скольжения не пересекают некогерентные включения. На рис. 71 изображен электронномикроскопический снимок участка сплава $\text{Al} - 7,5\% \text{Zn} - 2,5\% \text{Mg}$, содержащего некогерентное включение, вокруг которого видны дислокационные петли. Эти петли образовались в процессе деформирования из участков дислокаций, которые не могли пройти сквозь некогерентные включения и обогнули его.

Широко применяемый способ создания так называемых композиционных материалов заключается во введении включений в матрицу методами порошковой металлургии. Частицы окислов могут быть введены в матрицу так, как это делается в композициях типа САП (спеченный алюминиевый порошок): прессованию подвергаются окисленные порошки, в процессе спекания которых из окисных пленок, покрывавших частицы порошка, формируются приблизительно изомерные включения. В гетерогенных сплавах (композициях), в которые включения были внесены извне, когерентное сопряжение включения с матрицей практически никогда не существует.

17. Высокотемпературное деформирование (ползучесть) дисперсионно-упрочненных сплавов

В области высоких температур, когда диффузионная подвижность атомов велика, кинетика ползучести сплавов, в структуре которых имеются дисперсные включения, может в значительной степени определяться скоростью диффузионного перемещения этих включений. Эффективная величина скорости движения дислокаций в поле напряжений будет зависеть от числа и сорта включений, с которыми связана дислокация, от механизма и скорости перемещения этих включений.

При высоких температурах дислокация, вообще говоря, может преодолеть препятствие, либо разрушив его, либо диффузионно переместившись на другую плоскость скольжения и таким образом обойдя препятствие. Второй из названных механизмов, более вероятный (при высоких температурах), предложен Виртманом [137, 138]; для многих металлов и сплавов он является основным, определяющим кинетику высокотемпературного дефор-

мирования [139]. Однако этот механизм не может действовать, если дислокация связана с включением настолько прочно, что может двигаться только вместе с включением. В этом случае в известном соотношении [140], определяющем связь между скоростью деформации $\dot{\epsilon}$ и плотностью движущихся дислокаций N_d

$$\dot{\epsilon} \sim N_d b v(\tau, T), \quad (17.1)$$

под величиной $v(\tau T)$ (усредненной по различным ориентациям вектора Бюргерса) следует понимать скорость перемещения комплекса дислокация — включение.

Таким образом, изменяя тип, состав и линейные размеры включений, а также характер их сопряжения с матрицей, т. е. изменяя скорость движения включений, можно существенно увеличить жаропрочность композиции даже в области тех температур, при которых металлы и сплавы, не содержащие упрочняющих включений, нельзя использовать в качестве конструкционных материалов.

Наличие включений посторонней фазы, тормозящих движение дислокаций, может привести к двум весьма важным и в определенном смысле противоположным следствиям.

Во-первых, если эти включения оказываются практически неподвижными, высокотемпературная диффузионная ползучесть может стать эффектом пороговым, так как остановленные дислокации (свободные или входящие в состав дислокационных стенок) перестают быть источниками и стоками вакансий и, следовательно, процесс диффузионного переноса массы останавливается. В этом случае он может происходить лишь при условии, что внешние напряжения превзойдут некоторые пороговые значения, достаточные для того, чтобы дислокации могли преодолеть тормозящее влияние неподвижных стопоров.

Во-вторых, обусловленное наличием включений формирование дислокационных петель может явиться причиной генерирования новых дислокаций. Этот процесс должен повлиять на кинетику ползучести гетерогенной системы.

Известно, что при высоких температурах дисперсионно-упрочненные композиции разупрочняются. В качестве примера на рис. 72 приведены температурные зависимости твердости композиций $Al-Al_2O_3$ (САП), перед

отжигом подвергавшихся холодной прокатке [141, с. 153]. Из графиков зависимости твердости от температуры следует, что твердость и температура начала разупрочнения возрастают с увеличением процентного содержания нерастворимых в алюминии дисперсных частиц Al_2O_3 . Композиция, содержащая 9% Al_2O_3 , сохраняет неизменным

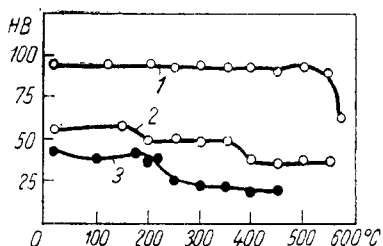


Рис. 72. Температурная зависимость твердости композиции САП [141]

1 — 9% Al_2O_3 ; 2 — 7% Al_2O_3 ;
3 — 5% Al_2O_3

высокий уровень твердости вплоть до 550°C , т. е. до температуры, которая только на 100°C ниже температуры плавления матрицы. Однако выше этой температуры твердость уменьшается весьма быстро. Качественно подобные результаты были получены и в опытах [141, с. 119] с композициями $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$, приготовленными методами порошковой металлургии.

Разупрочнение дисперсионно-упрочненных композиций, в частности типа САП, может быть обусловлено одновременным протеканием нескольких процессов. Во многих реальных сплавах высокотемпературное разупрочнение обусловлено растворением в матрице частиц упрочняющей фазы. Однако для нас наибольший интерес представляют те процессы, которые обусловлены движением включений упрочняющей фазы. Кроме уже упомянутой прямой связи между скоростью деформации и возрастающей с температурой скоростью движения включений, повышенная подвижность включений, увлекаемых мигрирующими границами зерен или перемещающимися дислокациями, может приводить к уменьшению числа частиц упрочняющей фазы в пределах блоков и зерен в результате того, что включения уходят на границы раздела и при их непосредственном столкновении происходит коалесценция частиц. Микроскопические полости, перемещаясь совместно с дислокациями, могут уменьшать свой объем и исчезать, освобождая дислокации, т. е. давая им возможность свободно перемещаться.

Диффузионное движение включений под действием сил со стороны дислокаций

Ранее было показано, что диффузионные потоки, возникающие в объеме матрицы и на ее границе с включением под действием неоднородных напряжений, приводят к перемещению включений. В частности, диффузионное движение включений может быть вызвано упругими полями напряжений дислокаций. Такое движение может существенно влиять, с одной стороны, на поведение ансамбля включений (например, приводя к повышенной скорости их объединения при столкновениях), и, с другой стороны, на поведение дислокаций в гетерогенных системах. Поэтому рассмотрение движения включений вблизи дислокаций при относительно высоких температурах необходимо для правильного понимания жаропрочности гетерогенных систем и их высокотемпературной ползучести.

Выше была изложена теория диффузионного движения включений в неоднородном поле упругих напряжений, создаваемых, в частности, дислокациями, и было показано, что скорость этого движения пропорциональна градиенту напряжений. Было установлено, что если основную роль играют диффузионные потоки на аморфизированной границе включения с матрицей, то скорость сферического включения, находящегося на расстоянии b от прямолинейной дислокации, имеет порядок величины:

$$v \approx \frac{G\omega}{kT} D_{\text{эфф}} \frac{b}{r^2}; \quad (17.2)$$

$$D_{\text{эфф}} = \frac{a}{R} D_S. \quad (17.3)$$

Если же основную роль играют диффузионные потоки в объеме матрицы, то в формуле (17.2)

$$D_{\text{эфф}} = D. \quad (17.4)$$

Более детальный расчет позволяет определить численные коэффициенты в этих формулах и направление скорости. Например, если основную роль играет граничная диффузия и граница между включением и матрицей аморфизирована (тангенциальные напряжения равны нулю), скорость включения в поле краевой дислокации при $\tau \gg R$ равна [171].

$$v = -\frac{10}{3\pi} \frac{Gb(1+\nu)}{1-\nu} \frac{D_S \omega}{kT} \frac{a}{Rr^2} (\vec{e}_r \sin \theta - \vec{e}_\theta \cos \theta). \quad (17.5)$$

Здесь \vec{e}_r — единичный вектор, направленный перпендикулярно дислокационной линии к включению, \vec{e}_θ — вектор, который перпендикулярен и дислокационной линии, и поверхности включения, θ — угол между \vec{e}_r и \vec{b} . Таким образом, в зависимости от угла θ включение может двигаться либо к дислокации, либо от нее¹.

Рассмотрим некоторые следствия диффузионного движения включений, в частности случай неподвижных (закрепленных) дислокаций. Согласно (17.2) — (17.5) в некоторой области углов θ включения будут двигаться к дислокационным линиям и постепенно осаждаться на них, образуя своеобразную атмосферу Коттрелла. Если в начальный момент времени включения были однородно распределены в матрице, то момент времени t согласно (17.2) — (17.5) на единице длины дислокационной линии окажется порядка

$$v = n_B \left(\frac{G\omega}{kT} D_{эфф} b \right)^{2/3} t^{2/3} \quad (17.6)$$

включений. Здесь n_B — число включений в единице объема при $t=0$.

Закрепление включений на дислокациях должно заметно влиять на свойства дислокаций. В частности, их подвижность при внешних напряжениях недостаточных для отрыва дислокаций будет определяться скоростью диффузионного движения включений. При этом изменятся также механизм и закономерности ползучести, которые будут рассматриваться далее.

¹ Движение включений в упругих полях дислокаций рассматривалось также в работе [143]. Полученные выражения для v отличаются, однако, фактором $\sim \frac{b}{r}$ от выражения (17.5). Это различие, по-видимому, связано с некорректным отождествлением в [143] всей силы, действующей со стороны дислокации на область кристалла вокруг включения, с силой, вызывающей диффузионное движение (вместо детального рассмотрения диффузионных потоков, как это делалось в [63], [10]).

Диффузионная ползучесть гетерогенных систем

Диффузионная ползучесть, т. е. процесс деформирования твердого тела вследствие диффузионного переноса вещества, вообще говоря, может быть эффектом пороговым и непороговым в зависимости от реальной структуры тела. Феноменологически это означает, что под влиянием достаточно малых приложенных напряжений, при которых пластическое деформирование не происходит, твердое тело может вести себя как ньютоновская среда, если

$$\dot{\epsilon} \sim \tau, \quad (17.7)$$

или как бенгамовская среда

$$\dot{\epsilon} \sim (\tau - \tau^*), \quad (17.8)$$

где $\dot{\epsilon}$ — скорость деформации,
 τ — приложенное напряжение,
 τ^* — пороговое напряжение, обусловленное структурой твердого тела и механизмом переноса вещества.

Вначале обсудим закономерности диффузионной ползучести в непороговом режиме. Она возникает при сколь угодно малых напряжениях, вызывающих направленные диффузионные потоки. В соответствии с формулой (5.6) направленный поток вакансий, обуславливающий ползучесть, можно выразить

$$\vec{I}_v = -D_v \frac{N_0 c}{kT} \vec{\nabla} \mu_v, \quad (17.9)$$

где $\vec{\nabla} \mu_v$ — градиент химического потенциала вакансий, который зависит от распределения напряжений, а также источников и стоков в кристалле.

Диффузионная ползучесть может осуществляться в поле однородных, но неизотропных напряжений. Именно такое напряженное состояние имеет место в образцах, испытываемых на ползучесть в условиях одноосного растяжения. В этом случае неоднородное распределение концентрации вакансий определяется граничными условиями (5.8); на участках свободной поверхности образца или на участках границ раздела между элементами структуры (зерен, блоков), различным образом ориентированных по отношению к направлению приложенной нагрузки, поддерживаются различные значения химическо-

го потенциала вакансий. При этом различные участки границ раздела могут играть роль источников и стоков вакансий.

Согласно модели Набарро — Херринга — Лифшица [46—48] в пределах каждого из элементов структуры имеются направленные диффузионные потоки, возникающие под влиянием градиента химического потенциала вакансий $\nabla \mu_v \sim \frac{\delta \mu_v}{l}$, где l — характерный линейный размер, определяющий градиент, т. е. характерное расстояние между источниками и стоками вакансий. В конкретных структурах l может иметь смысл размера блока мозаики или расстояния между отдельными дислокациями в пределах блока. Направленные потоки приводят к деформированию отдельного элемента структуры (блока или зерна) без изменения его объема. Деформирование всех элементов структуры происходит согласованно, т. е. на границах раздела не возникают ни нарушения сплошности, ни уплотнения. Существенная особенность описываемого механизма диффузионной ползучести заключается в том, что потоки в объемах отдельных элементов структуры не приводят к макроскопическому диффузионному потоку в объеме всего образца.

Скорость ползучести, обусловленная механизмом Набарро — Херринга — Лифшица, можно легко оценить с помощью соотношения, определяющего скорость безразмерного деформирования:

$$\dot{\epsilon} \sim D_v \frac{\partial^2 c_v}{\partial x^2} \approx D_v \frac{\delta c_v}{l^2}, \quad (17.10)$$

где δc_v — перепад концентрации вакансий при данном (поддерживаемом в течение опыта) значении перепада химического потенциала:

$$\delta \mu = \delta \tau_{nn} \omega, \quad (17.11)$$

где τ_{nn} — величина нормального напряжения на поверхности элемента структуры. Согласно формулам (17.10) и (17.11) и с учетом соотношения (5.2) получим

$$\dot{\epsilon} \sim \frac{D\omega}{kTl^2} \tau. \quad (17.12)$$

Выражение (17.12) показывает, что при диффузионной ползучести кристаллическое тело ведет себя подобно ньютоновской среде, деформирование которой является

процессом непороговым и описывается законом

$$\dot{\epsilon} = \frac{\tau}{\eta}, \quad (17.13)$$

где η — коэффициент вязкости.

Сравнивая (17.12) и (17.13), получаем формулу для оценки величины коэффициента вязкости кристаллического тела, элемент структуры которого имеет характерный размер l :

$$\eta \sim \frac{kT}{D\omega} \cdot l^2. \quad (17.14)$$

Принципиальное различие между ньютоновским течением кристаллического тела и аморфного заключается в том, что вязкость кристалла не является его константой, зависящей лишь от температуры; она зависит также и от распределения источников и стоков вакансий, которое в рассматриваемой модели описывается величиной l .

В реальных кристаллических телах роль источников и стоков вакансий могут играть одиночные дислокации, вектор Бюргерса которых имеет краевую компоненту. Диффузионное восхождение таких дислокаций, при котором происходит наращивание или укорачивание незавершенных плоскостей, сопровождается испусканием или поглощением вакансий. Таким образом, в режиме неконсервативного движения дислокации действительно играют роль источников и стоков вакансий и, следовательно, могут обусловить диффузионную ползучесть кристаллического тела.

Перемещение дислокации в направлении, образующем угол ψ с направлением вектора Бюргерса, может происходить вследствие диффузионного притока вакансий или атомов к дислокационной линии. Очевидно, поглотив или испустив $1/a$ атомов, краевая дислокация единичной длины может сместиться на одно межатомное расстояние в направлении, перпендикулярном плоскости скольжения.

Скачкообразное перемещение участка дислокационной линии длиной $L = na$ при $n \gg 1$ имеет исчезающе малую вероятность, так как для этого необходима флуктуация энергии порядка nU_0 , где U_0 — энергия, необходимая для совершения акта присоединения атома или вакансии. Реальный механизм диффузионного перемещения дислокации связан с поглощением отдельных атомов

или вакансий ступенями на дислокации. Эти ступени образуются либо флуктуационно, либо в местах пересечения с другими дислокациями. Образование ступени приводит к изменению энергии системы на величину порядка U_0 ; и соответственно концентрация ступеней c_j имеет порядок $e^{-U_0/kT}$ (c_j — число ступеней на единице длины дислокационной линии). Если диффузионный поток к дислокации распределен вдоль ее линии равномерно, то средняя скорость диффузионного движения дислокации определится соотношением

$$v_{\perp} = v_j c_j \sin \psi, \quad (17.15)$$

где v_j — скорость движения ступеней вдоль дислокационной линии.

Расчет величины v_j [135], выполненный применительно к тому случаю, когда сила F_d , приложенная к единице длины дислокационной линии и обуславливающая диффузионный поток к дислокационной линии, мала [$F_d \ll \frac{kT}{b^2}$; это условие выполняется при $\tau \ll \frac{kT}{\omega} \sim 1 \text{ кдж/см}^3$ (10^{10} эрг/см^3)] и диффузия осуществляется с помощью вакансионного механизма, приводит к выражению:

$$v_j \sim \frac{Db}{kT} \frac{F_d}{\sin \psi}. \quad (17.16)$$

Из формул (17.15) и (17.16) следует:

$$v_{\perp} \sim D c_j \frac{b}{kT} F_d \quad (17.17)$$

или, поскольку $F_d = \tau b$,

$$v_{\perp} \sim \frac{D \omega c_j}{kT b} \tau. \quad (17.18)$$

В определенных условиях при напряжениях, не превосходящих предела линейной ползучести [95], скольжение дислокаций практически не происходит и деформирование в основном определяется механизмом диффузионного восхождения дислокаций. Далее будут рассмотрены только те случаи диффузионной ползучести в отсутствие включений, когда скольжение практически не влияет на деформацию.

Воспользовавшись для этих случаев формулами (17.1) и (17.18), получим

$$\dot{\epsilon} \sim \frac{D \omega c_j}{kT} N_d \tau, \quad (17.19)$$

Ползучесть, описываемая соотношением (17.19), соответствует таким условиям, при которых дислокации совершают свободное диффузионное перемещение в поле приложенных напряжений, не испытывая тормозящего влияния примесных атомов или включений упрочняющей фазы.



Рис. 73. Схема движения дислокации совместно с атомами примеси

Скорость диффузионной ползучести, обусловленной перемещением дислокаций [формула (17.1)], в реальных сплавах может быть существенно понижена в связи с торможением движущихся дислокаций либо облаками примесных атомов, либо, в случае дисперсионно-упрочненных систем, частицами упрочняющей фазы. Формально это влияние скажется на уменьшении величины $v(\tau, T)$ в выражении (17.1).

Скорость ползучести вследствие перемещения дислокаций, движущихся совместно с окружающим их облаком атомов, можно оценить, предположив, что скорость дислокации независимо от механизма движения ограничена диффузионной подвижностью атомов в облаке (рис. 73). Если облако не насыщено и можно считать, что атомы примеси расположены на расстоянии $L > a$ и играют роль дискретных центров закрепления, то оценить скорость ползучести можно с помощью соотношения, полученного в работе [135]. Было установлено, что

$$\dot{\epsilon} \sim N_d \frac{b}{L} D_n \operatorname{sh} \frac{\tau b^2 L}{kT}, \quad (17.20)$$

где $D_n \sim vb^2 \exp \left(-\frac{U_n}{kT} \right)$ — коэффициент диффузии атомов примеси. В частном случае насыщенных облаков, когда $L \approx b$, при $\tau b^2 L < kT$:

$$\dot{\epsilon} \sim \frac{D_n \omega}{kT} N_d \tau. \quad (17.21)$$

Полученное выражение, по форме совпадающее с (17.19), отличается от нее физическим смыслом коэффициента диффузии: в формуле (17.19) D — коэффициент

самодиффузии в матрице, а в (17.21) D_{π} — коэффициент диффузии атомов примеси.

Рассмотрим теперь возможные причины пороговости диффузионной ползучести и оценим величину порогового напряжения τ^* .

В предыдущем изложении предполагалось, что стоки и источники вакансий, которые необходимы для осуществления диффузионного переноса массы, обладают бесконечной мощностью, т. е. процессы рождения и поглощения вакансий не ограничивают диффузионный массоперенос. Формально это предположение означает, что определяемый внешними напряжениями перепад химического потенциала (стр. 298) полностью используется для поддержания перепада концентрации вакансий.

Однако может оказаться (см. [144, 145]), что дислокационные стенки или одиночные дислокации не являются идеальными источниками и стоками вакансий. В этом случае необходима некоторая разность потенциалов $\pm \Delta\mu_1$ между источником и стоком для эмиссии или адсорбции вакансий. Тогда очевидно, что меньшая разность потенциалов будет обуславливать собственно поток. Скорость деформирования в этом случае определится соотношением

$$\dot{\epsilon} \sim \frac{2D}{kTl^2} (\Delta\mu - \Delta\mu_1). \quad (17.22)$$

Величина $\Delta\mu_1$ может быть определена лишь при конкретном предположении о структуре источника и стока. Оценим $\Delta\mu_1$ для того случая, когда роль источников и стоков вакансий играют одиночные дислокации, или дислокации, входящие в дислокационную стенку. Предположим, что их движение заторможено неподвижными стопорами. Роль таких стопоров, в частности, могут играть весьма дисперсные включения посторонней фазы, когерентно связанные с матрицей. Если стопоры расположены вдоль дислокации со средним интервалом l , то для того, чтобы дислокация могла прогнуться на $\sim l/2$ и затем оторваться от стопора, величина $\Delta\mu$ должна превышать пороговое значение $\Delta\mu_1$, определяемое выражением

$$\Delta\mu_1 \approx \frac{2Gb}{l} \omega. \quad (17.23)$$

Так как $\Delta\mu \approx \tau\omega$, соотношение (17.22) можно переписать в виде:

$$\varepsilon \sim \frac{2D\omega}{kTl^2} \left(\tau - \frac{2Gb}{l} \right) \text{ при } \tau > \frac{2Gb}{l}. \quad (17.24)$$

Сравнивая формулы (17.8) и (17.24), получаем естественную оценку порогового напряжения

$$\tau^* \approx \frac{2Gb}{l}.$$

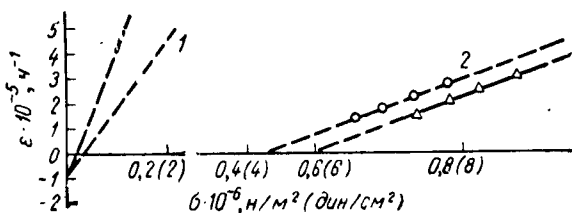


Рис. 74. Зависимость скорости ползучести от приложенного напряжения [146]:

1 — золотая фольга; 2 — золотая фольга с примесью включений Al_2O_3

В обсуждаемом случае при $\tau \leq \frac{2Gb}{l}$ диффузионная ползучесть не будет происходить вследствие того, что источники и стоки вакансий оказываются «запертыми».

Изложенные соображения о возможности того, что процесс диффузионной ползучести является пороговым, иллюстрируются результатами опытов [146], в которых изучалась ползучесть фольг чистого золота и золота, содержащего включения дисперсной фазы окисла Al_2O_3 (рис. 74). Описываемые опыты проводились при достаточно низких напряжениях, при которых деформирование главным образом определялось диффузионным переносом массы. Как следует из рис. 74, фольги, содержащие включения Al_2O_3 , обнаружили диффузионную ползучесть при напряжении $\tau > \tau^* = 0,4 \div 0,5 \text{ Мн/м}^2$ ($4 \div 5 \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2$). Эта величина более чем на порядок превосходит пороговое напряжение τ' , при котором скорость ползучести золота, не содержащего примеси, $\varepsilon = 0$. Величина τ' , обусловленная тормозящим влиянием поверхностного натяжения γ^* :

$$\tau' \approx \gamma/d.$$

По данным [146], $\tau' \sim 2 \cdot 10^5 \text{ дин/см}^2$, $d \approx 5 \cdot 10^{-3}$ и, таким образом, поверхностное натяжение золота $\gamma \approx 100 \text{ н/м}^2$ (10^3 дин/см^2), что соответствует действительности. Подчеркнем, что величина τ' обусловлена величиной γ и геометрией образца и не имеет ничего общего с величиной τ^* .

Наблюдаемое (рис. 74) уменьшение величины $d\epsilon/dt$ в дисперсионно-упрочненных золотых фольгах по сравнению с чистым золотом может быть обусловлено отличием в плотности подвижных дислокаций.

Дислокационная ползучесть гетерогенных систем в отсутствие генерации новых дислокаций

Рассмотрим теперь вопрос о скорости ползучести гетерогенных систем, осуществляющейся в случае, когда имеющиеся дислокации перемещаются диффузионным механизмом вместе с включениями, расположенными на них [171]. Вначале будем считать, что новые дислокации при этом не генерируются.

Определим скорость диффузионного движения дислокации вместе с закрепленными на ней включениями в поле внешних напряжений τ . На участок l дислокационной линии, приходящийся на одно включение, будет действовать сила $\tau b l$ внешних напряжений. Такая же сила будет действовать на включение со стороны дислокации. Как следует из результатов, приведенных на стр. 93—94, скорость движения включений (а следовательно и дислокации) под действием этой силы $\tau b l$ имеет порядок величины

$$v \sim \frac{\omega}{kT} \dot{D}_{\text{эф}} \frac{b l}{R^3} \tau. \quad (17.25)$$

Если, например, $D_s \frac{a}{R} \gg D$, $\omega \sim 10^{23} \text{ см}^3$, $T \sim 10^3 \text{ }^\circ\text{К}$, $D_s \sim 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$, а $a \sim b \sim 3 \text{ \AA}$, $R \sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ см}$, $l \sim 10^{-5} \text{ см}$, $\tau \sim 10 \text{ дж/см}^3$ (10^8 эрг/см^3), то $v \sim 10 \text{ \AA/сек}$, т. е. скорость оказывается значительной.

* Обратим внимание на то, что данные о поверхностной энергии твердых тел, определенные методом «нулевой ползучести», могут быть существенно завышены наличием в образце примесей. Есть опасность принять τ^* за τ !

Скорость ползучести определяется формулой, следующей из выражений (17.1), (17.2) и (17.25)

$$\dot{\epsilon} \sim N_d b^2 \frac{\omega}{kT} D_{\text{эфф}} \frac{l}{R^3} \tau. \quad (17.26)$$

При $N_d \sim 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и приведенных выше значениях других констант из (17.26) следует, что $\dot{\epsilon} \sim 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$.

Выражение (17.26) справедливо при напряжениях $\tau < G b/l$, при которых не происходит отрыв дислокаций от движущихся включений. В рассматриваемом случае температурная зависимость скорости ползучести определяется влиянием температуры на коэффициенты граничной или объемной диффузии.

С течением времени дислокации будут выходить к границам зерен и их плотность будет уменьшаться. Это означает, что в рассматриваемом случае имеет место не установившаяся, а истощающаяся ползучесть.

Если в объеме кристалла имеются разрозненные включения, то на движущихся дислокациях могут непрерывно осаждаться новые включения. Это приведет к уменьшению параметра l и, следовательно, уменьшению скорости ползучести.

Новые включения на дислокации могут появляться вследствие либо их перемещения к дислокации, либо непосредственного столкновения движущейся дислокации с ними.

Если скорость v_d не очень велика, то к дислокации будут двигаться включения из окружающей ее цилиндрической области, радиус которой можно оценить, воспользовавшись соотношением (17.2):

$$r \sim (A t_0)^{1/3}, \quad (17.27)$$

где $A \sim \frac{G\omega}{kT} D_{\text{эфф}} b$. В (17.27) величина t_0 определяется из условия $r \sim v t_0$. Легко видеть, что в этом случае

$$\dot{\epsilon} \sim \frac{r^2}{t_0} n_B \quad (17.28)$$

или после элементарных преобразований

$$\dot{\epsilon} \sim (A v)^{1/2} n_B. \quad (17.29)$$

Эта оценка справедлива при тех значениях скоростей, при которых

$$vR \ll (A v)^{1/2} \text{ или } v \ll A R^2. \quad (17.30)$$

Противоположный случай больших скоростей $v \gg A/R^2$ осуществляется при $\tau \gg G \frac{R}{l}$. В этом случае, однако, будет происходить отрыв дислокаций от включений и характер движения дислокаций изменится.

По мере накопления включений на движущихся дислокациях их скорость будет уменьшаться и соответственно будет уменьшаться и скорость ползучести. На поздних стадиях процесса диффузионной ползучести все включения могут оказаться связанными с дислокациями.

В процессе движения включений совместно с дислокацией, на которой они закреплены, может происходить укрупнение этих включений в процессе одномерной коалесценции, когда перенос вещества между включениями происходит вследствие диффузии вдоль дислокационной трубки. Этот процесс может повлиять на кинетику ползучести. Теория одномерной коалесценции была развита в работе [147] в предположении, что объем вещества во включениях на дислокации единичной длины со временем не изменяется. В этом приближении оказывается, что средний размер включений \bar{R} и среднее расстояние между ними \bar{l} со временем изменяется следующим образом:

$$\bar{R} \sim (10^{-1} \theta_0 b^2 D_{\perp} t)^{1/7};$$

$$\bar{l} \sim (b^2 D_{\perp} t)^{3/7} / \theta_0^{4/7},$$

где D_{\perp} — коэффициент диффузии вдоль дислокационной трубки;

θ_0 — объем вещества во включениях на дислокации единичной длины.

Из приведенных оценок величин \bar{R} и \bar{l} следует, что в том случае, когда движение включений осуществляется механизмом объемной диффузии процесс одномерной коалесценции на скорость ползучести не влияет в связи с тем, что отношение l/R^3 [см. формулу (17.26)] от времени не зависит. Это заключение является следствием постоянства объема вещества во включениях, так как $l/R^3 \sim \frac{1}{\theta}$ (R — объем вещества во включениях на дислокации единичной длины. Если включения малы и их движение происходит путем поверхностной диффузии, то входящее в (17.26) отношение $l/R^4 \sim t^{-1/7}$, т. е. коалес-

ценция будет приводить к некоторому замедлению ползучести, сопровождающемуся ростом включений, которые на поздней стадии могут достигнуть столь большого размера, что определяющим движение будет механизм объемной диффузии и временно зависимость ϵ , обусловленная коалесценцией, исчезнет.

Аналогично может быть рассмотрено, в частности, влияние процесса одномерной коалесценции и для движения микрополостей, расположенных на дислокации, обусловленного переносом вещества через газовую фазу.

Наряду с восходящим движением дислокаций под действием внешних сил, возможен другой случай их движения, связанный с диффузионным потоком избыточных вакансий. Во многих реальных системах в области температур, где имеется заметная диффузионная подвижность атомов, может действовать источник избыточных вакансий. К числу таких систем относятся объекты, которые облучаются при высоких температурах нейтронным потоком, потоком осколков делящихся ядер либо были облучены при низких, а затем отжигаются при высоких температурах [148]; смеси порошков взаимнорастворимых металлов, в которых диффузионная гомогенизация осуществляется при неравных парциальных коэффициентах диффузии компонентов смеси [149] и др.

Если в результате действия источников и стоков вакансий в системе поддерживается пересыщение $\delta c_v/c_v$, то дислокации, которые могут явиться стоками избыточных вакансий, испытывают на себе действие обобщенной термодинамической силы. Эта сила обусловлена неравновесной концентрацией вакансий в кристаллической решетке и определяется градиентом химического потенциала вакансий вблизи дислокации, вектор Бюргерса которой имеет краевую компоненту. Сила, приходящаяся на отрезок дислокации длины l_d , по порядку величины равна

$$F' \sim \frac{l_d}{a} |\nabla \mu_v| \sim \frac{l_d}{a} kT \frac{|\nabla c_v|}{c_v}. \quad (17.31)$$

Поскольку $\nabla c_v \sim \frac{\delta c_v}{b}$

$$F' \sim \frac{l_d}{ab} kT \frac{\delta c_v}{c_v}. \quad (17.32)$$

Соотношения (6.7), (6.8) и (17.32) позволяют оценить скорости движения, увлекаемых дислокациями включений, которые движутся в поле избыточных вакансий. Если определяющим является механизм поверхностной диффузии (при $a \approx b$), то

$$v \sim \frac{\omega l_d}{a R^4} D_S \frac{\delta c_v}{c_v}. \quad (17.33)$$

При осуществлении механизма объемной диффузии

$$v \sim \frac{\omega l_d}{a^2 R^3} D \frac{\delta c_v}{c_v}. \quad (17.34)$$

При $\omega \sim 10^{-23} \text{ см}^{-3}$, $l_d \sim 10^{-4} \text{ см}$, $D_S \sim 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, $\frac{\delta c_v}{c_v} \sim 10^{-2}$, то согласно (17.33) $v \sim 10^{-26} / R^4 \text{ см/сек}$, поэтому малые включения с линейным размером $R \sim \sim 10^{-5} \text{ см}$ (при приведенных выше значениях других параметров), увлекаемые дислокациями, восходящими в среде избыточных вакансий, могут двигаться со значительными скоростями $\sim 10^2 \text{ Å/сек}$.

Интересен случай, когда диффузионное восхождение дислокации происходит совместно с закрепленными на ней полостями. В процессе такого движения объем полостей должен изменяться. Это изменение обусловлено тем, что восхождение дислокаций в зависимости от направления движения сопровождается поглощением или генерированием вакансий. В этом процессе возможным источником и стоком вакансий являются полости, расположенные на движущейся дислокации (рис. 75).

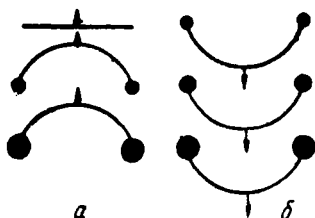
Полости, которые в процессе движения вместе с дислокацией играют роль источников вакансий, с течением времени уменьшают свои размеры. Предположив, что каждая сферическая полость радиуса R питает вакансиями участок дислокационной линии, расположенной между соседними полостями, и что вкладом других источников вакансий можно пренебречь, закон, описывающий изменение объема полости Ω , поглощаемой лишь дислокацией, можно записать в виде:

$$\frac{d\Omega}{dt} = -v_{\perp} b l_d. \quad (17.35)$$

Уравнение (17.35) выражает равенство изменения объемов полости и вещества в незавершенной плоскости дислокации.

Рис. 75. Изменение размера пор, движущихся совместно с дислокацией:

a — уменьшение; b — увеличение



Из формул (17.35) и (17.33) следует (при $\frac{\delta c_v}{c_v} = \text{const}$), что

$$R^7 = R_0^7 - \psi t; \quad \psi = \frac{7}{4\pi} \omega l_d^2 D_s \cdot \frac{\delta c_v}{c_v}. \quad (17.36)$$

До полного исчезновения полости с начальным радиусом R_0 дислокация пройдет путь:

$$x^* \sim v_{\perp} t^* \sim \frac{R_0^3}{b l_d}. \quad (17.37)$$

Исчезновение полостей означает освобождение дислокации от их тормозящего влияния и, следовательно, может явиться причиной разупрочнения. Это разупрочнение подобно тому, которое наступает, если выделения фазы, пересыщающей твердый раствор при данной температуре, растворяются при повышении температуры. Однако, имеется и существенное различие между этими процессами; оно заключается в том, что растворение поры в отличие от растворения включений является результатом движения, а не изменения условий равновесия на границе включение—матрица.

Рассмотренный эффект исчезновения полостей может оказывать влияние на механизм разупрочнения, если путь, проходимый полостью до исчезновения, не очень велик — не превышает средний линейный размер блока l , т. е. существует ограничение для радиуса полости, которая в процессе движения в комплексе дислокация — полость может исчезнуть.

Из формулы (17.37) следует, что

$$\frac{R}{b} \sim \left(\frac{x^* l_d}{b^2} \right)^{1/3}.$$

При $x^* \sim l_d \sim 10^{-3}$ см оказывается, что $R/b \sim 10^3$. Приведенная оценка свидетельствует о том, что полости с $R < 10^{-5}$ см успевают исчезнуть прежде, чем дислокация, перемещаясь диффузионно, выйдет к границе блока.

Кроме полостей, объем которых при движении убывает, будут существовать полости, увеличивающие свой объем (рис. 77, б). Этот процесс должен приводить к некоторому дополнительному торможению ползучести в связи с замедлением движения полости, радиус которой увеличился.

Таким образом, перемещение комплексов дислокация — полость может сопровождаться эффектами разупрочнения и упрочнения сплава. Относительная роль каждого из них зависит от степени тормозящего влияния, оказываемого полостями на диффузионное восхождение дислокаций.

Дислокационная ползучесть гетерогенных систем в условиях генерации новых дислокаций

Обсудим случай диффузионной ползучести дисперсионно-упрочненных систем, сопровождающийся генерированием новых дислокаций. Модель источника дислокаций для дальнейшего несущественна и не конкретизируется [171].

Кинетика ползучести в этом случае должна быть существенно различной на начальной и поздней стадиях процесса. На начальной стадии хаотически распределенные источники дислокаций можно считать не взаимодействующими. Тогда плотность дислокаций со временем возрастает и, следовательно, должна возрасти скорость ползучести. На установившейся стадии в результате взаимодействия между расширившимися дислокационными петлями в системе должна установиться динамически равновесная плотность дислокаций, определяющая некоторую скорость ползучести. На обеих стадиях скорость ползучести зависит от взаимодействия дислокационных петель с включениями второй фазы.

На начальной стадии дислокационные петли, возникающие вокруг источников, будут в процессе своего движения захватывать включения. При вычислении скорости диффузионного движения головной дислокации, декорированной включениями, следует иметь в виду, что

на нее действует напряжение $n\tau$, $n = \frac{2L}{Gb} \tau$ — число петель в скоплении. Эту скорость можно оценить, пользуясь формулой (17.25):

$$v \sim \frac{\omega}{kT} D_{\text{эфф}} \frac{bl}{R^3} n\tau \sim \frac{\omega D_{\text{эфф}}}{kT\nu} \frac{L}{R^3 G} \tau^2. \quad (17.38)$$

В формуле (17.38) учтено, что $l = \nu^{-1}$.

Формулы (17.29) и (17.38) определяют функции $\nu(t)$ и $v(t) = \frac{d}{dt} L(t)$. При достаточно больших временах из этих формул следует:

$$\left. \begin{aligned} v &\sim \frac{\omega}{kT} D_{\text{эфф}} \frac{1}{P^2 b G^3} \tau^4, \\ \dot{\nu} &\sim \frac{\omega}{kT} D_{\text{эфф}} \frac{n_B}{PG} \tau^2. \end{aligned} \right\} \quad (17.39)$$

В формуле (17.39) $P = \frac{4}{3} \pi R^3 n_B$ — объемная концентрация включений. Подставляя выражение (17.38), определяющее скорость, в формулу (17.1) и учитывая, что $N_d \sim \sim Mnl \sim \frac{M\tau}{Gb} (vt)^2$ (M — плотность источников дислокаций), получим

$$\dot{\varepsilon} \sim M \left(\frac{\omega}{kT} D_{\text{эфф}} \right)^3 \frac{1}{P^6 b^3} \frac{\tau^{13}}{G^{10}} t^2. \quad (17.40)$$

Обратим внимание на то, что согласно (17.40) скорость ползучести пропорциональна тринадцатой (!) степени напряжения и характеризуется утроенным по сравнению с $D_{\text{эфф}}$ значением энергией активации.

На более поздних стадиях должно становиться существенным взаимодействие между различными скоплениями. Из-за сильного нарастания напряжений у головной дислокации она может также отрываться от включений или обходить их при помощи механизма Орована. Может происходить также существенное перераспределение включений, увлекаемых дислокациями и движущихся в неоднородных полях напряжений.

В процессе установившейся ползучести возникает динамическое равновесие между числом возникающих и исчезающих дислокаций, а процессы перераспределения включений должны сопровождаться процессами

гомогенизации. В качестве примера установившейся ползучести рассмотрим одну из простейших моделей: дислокации противоположных знаков равномерно распределены в кристалле со средним расстоянием l_d одна от другой, образуя сетку Тейлора. Источниками дислокаций в этом случае являются звенья сетки. Плотность дислокаций $N_d \sim 1/l_d^2$ определяется из требования, чтобы средние напряжения $G b/l_d$, создаваемые дислокациями на расстоянии $\sim l_d$, компенсировали внешние напряжения τ и в основном препятствовали работе источников, т.е. $N_d \sim \left(\frac{\tau}{Gb}\right)^2$. В результате диффузионного движения дислокаций в случайном поле напряжений на расстояния $\sim l_d$ дислокации разных знаков могут встречаться и аннигилировать. Уменьшение числа дислокаций будет компенсироваться одновременно происходящим их генерированием, в результате чего и устанавливается указанное значение плотности N_d .

На вновь образующихся дислокациях плотность включений мала и постепенно увеличивается в результате захвата включений при движении дислокаций на пути $\sim l_d$. Если считать, что неоднородные поля напряжений обеспечивают непрерывную гомогенизацию распределения включений, то скорость захвата можно определить по формуле (17.29). Учитывая, что согласно (17.38) $v \sim 1/v$, найдем, что при движении в среднем поле напряжений $\sim \tau$

$$v \sim G^{1/3} \left(\frac{\omega D_{\text{эфф}} b}{kT} \right)^{2/3} n_B^{2/3} \frac{\tau^{1/3}}{R} t^{2/3}. \quad (17.41)$$

Подставляя это выражение ($v \sim 1/l$) в формулу (17.25) для скорости диффузионного движения дислокаций, можно найти время \bar{t} прохождения среднего пути $\sim l_d$ между дислокациями разных знаков (время существования дислокаций) и среднюю скорость такого движения \bar{v} :

$$\bar{t} \sim \frac{l_d}{v}, \quad \bar{v} \sim \frac{1}{l_d^2} \frac{D_{\text{эфф}} \omega}{kT} \frac{b}{\rho^2 G} \tau^2. \quad (17.42)$$

Подставляя выражение (17.42) для \bar{v} в формулу (17.1) и учитывая, что $N_d \sim 1/l_d^2 \sim \left(\frac{\tau}{Gb}\right)^2$, получим оценку скорости установившейся ползучести в рассматриваемой модели

$$\dot{\epsilon} \sim \frac{D_{\text{эфф}} \omega}{kT} \frac{1}{b^2 p^2} \frac{\tau^6}{G^5}. \quad (17.43)$$

Таким образом, температурная зависимость ползучести в этом случае такова же, как у эффективного коэффициента диффузии (объемной или граничной), определяющего подвижность включений. От внешних напряжений скорость ползучести зависит как τ^6 . Зависимость от объемной концентрации включений p определяется фактором $1/p^2$. Величина радиуса отдельных включений в этой модели может сказываться только при граничном механизме диффузионного движения включений, когда $D_{\text{эфф}} \sim 1/R$. Заметим, что в более детальной статистической теории процесса приведенные качественные результаты могут несколько измениться.

18. Свеллинг

Явление «свеллинг» заключается в увеличении объема (росте, разбухании) материалов, использующихся в реакторостроении (в частности, в делящихся материалах), под влиянием облучения потоком нейтронов. Увеличение объема происходит при высокой температуре либо непосредственно в процессе облучения, либо после облучения, которое было проведено при низкой температуре. Свеллинг препятствует полному использованию ядерного горючего, достижению так называемого глубокого выгорания в связи с потерей механической прочности распухших тепловыделяющих элементов.

В результате ядерных реакций, которые происходят под влиянием потока нейтронов в топливных элементах и реакторных материалах, возникают различные продукты, в том числе инертные газы — гелий, неон, криптон и ксенон. Криптон и ксенон, в частности, являются газовыми осколками делящихся ядер урана. В связи с малой растворимостью инертных газов в материалах топливных элементов (например, в двуокиси урана) избыточный газ выделяется и образует газонаполненные полости. Зарождение и рост этих полостей и приводит к разбуханию — свеллингу [150—152]. Количество газа, скапливающегося в облученном материале, может быть очень значительным. В условиях

эксплуатации тепловыделяющих элементов объем газа (при $P=1$ ат), заполняющего поры, по порядку величины может быть равен объему самого кристалла.

Механизм свеллинга отнюдь не элементарен. Макроскопическое разбухание может быть следствием многих одновременно протекающих процессов, относительная роль каждого из которых зависит от свойства материала, температуры, условий облучения и т. д.

В проблеме свеллинга принципиально важным является вопрос о механизме роста газовых пор. На начальном этапе процесса зарождение газовых пор происходит вследствие диффузии атомов газа к различным дефектам кристаллической решетки — микротрещинам, ступенькам на дислокациях, дислокационных петлях и др. Диффузионное перемещение атомов мало-растворимого газа главным образом осуществляется по междоузлиям. Если разбухание происходит в процессе высокотемпературного облучения, то диффузия газа к стокам в виде газонаполненных полостей происходит непрерывно по мере появления новых количеств газа.

Скапливаясь в полостях, газ создает давление, которое вызывает деформацию материала. В зависимости от величины газового давления и температуры ползучесть, приводящая к деформированию материала, может быть обусловлена пороговыми и непороговыми механизмами.

Пороговые механизмы ползучести действуют, если напряжение, создаваемое газовым давлением, больше некоторого предельного напряжения τ^* , необходимого для преодоления препятствий, сдерживающих движение дислокаций. Величина порогового напряжения τ^* определяется конкретными механизмами торможения движущихся дислокаций и преодоления ими препятствий. В этом случае деформирование среды под влиянием напряжения $\tau > \tau^*$, возникшего вследствие притока газа в полости, феноменологически может быть описано как вязкое течение в бингамовском режиме, когда скорость деформации $\dot{\epsilon} \sim (\tau - \tau^*)$. При напряжениях $\tau < \tau^*$ пластическое деформирование матрицы, сопровождающееся ростом полостей, которые заполняются газом, может происходить с помощью непорогового диффузионного механизма (см. стр. 298).

Теория высокотемпературного газового разбухания в условиях, когда действует источник атомов газа, развита в работах [152—154] с учетом возможной диффузионной коалесценции полостей, взаимодействующих через самосогласованное диффузионное поле. Однако в этих работах предполагается, что газовые полости на всех стадиях процесса остаются неподвижными.

В реальных условиях наряду с описанными процессами к разбуханию может приводить коалесценция газовых полостей, непосредственно сталкивающихся в процессе движения либо в поле сил, либо при хаотической броуновской миграции. В этом случае разбухание обусловлено тем, что объем полости, образовавшейся при слиянии двух столкнувшихся газонаполненных пор, больший, чем сумма объемов слившихся пор. В этом можно убедиться, рассматривая равновесные полости, газовое давление в которых скомпенсировано лапласовским. Предполагается, что газ в полости идеален (см. стр. 145).

При слиянии двух газонаполненных равновесных полостей суммируются не их объемы, как в случае твердых частиц или жидких капель, а площади поверхностей¹. В связи с этим объем образовавшейся полости будет превосходить сумму объемов слившихся полостей. Если радиусы сливающихся полостей равны соответственно $R_1=R$ и $R_2=bR$, то радиус образовавшейся полости равен

$$R = R_1 (1 + b^2)^{1/2} \quad (18.1)$$

и, следовательно, относительное увеличение объема пор при слиянии

$$\frac{\Delta\Omega}{\Omega} = \frac{\Omega - (\Omega_1 + \Omega_2)}{\Omega_1 + \Omega_2} = \frac{(1 + b^2)^{3/2}}{1 + b^3} - 1. \quad (18.2)$$

Нетрудно видеть, что величина $\frac{\Delta\Omega}{\Omega}$ будет максимальной при $b=1$, т.е. при слиянии полостей, равных по размеру. В этом случае $\frac{\Delta\Omega}{\Omega} \approx 0,4$. Однако эта величина

¹ Легко убедиться в том, что энергия газа, заключенного в равновесной поре, равна ее поверхностной энергии $4\pi R^2\gamma \sim R^2$. Именно поэтому при слиянии суммирование энергии атомов в двух сливающихся полостях сопровождается суммированием их поверхностей.

может достигать несколько большего значения, если размеры сливающихся полостей столь малы, что находящийся в них газ неидеален и описывается уравнением Ван-дер-Ваальса. Это имеет место в равновесных полостях, радиус которых по порядку величины составляет 10^{-7} — 10^{-5} см. Тогда в результате уменьшения давления в образовавшейся полости степень неидеальности газа уменьшится.

Энергетическая целесообразность слияния двух равновесных газонаполненных полостей в условиях, когда их поверхностная энергия и внутренняя энергия заключенного в них газа остаются неизменными, обусловлена увеличением энтропии газа вследствие увеличения занимаемого им объема.

Очевидно, что число атомов газа в объеме полости n_i должно быть значительно меньше, чем число атомов n_a , первоначально находившихся в этом объеме. Соотношение (10.5) показывает, что для равновесной полости, заполненной идеальным газом

$$n_i = \frac{8\pi R^2 \gamma}{3kT}; \quad n_a = \frac{4\pi}{3} \frac{R^3}{\omega}. \quad (18.3)$$

Из табл. 3 [155] следует, что с ростом радиуса равновесной полости степень ее заполнения атомами газа уменьшается. Это означает, что увеличение объема полостей вследствие их слияния приводит к разбуханию образца. Кривые зависимости числа атомов в объеме полости от радиуса этой полости R (рис. 76), вычисленные для гелия и ксенона в меди, свидетельствуют о том, что газ в полостях, радиус которых $R < 10^{-5}$ см, неидеален. Отклонение от идеальности увеличивается с уменьшением R и, как было отмечено, коалесценция в резуль-

Т а б л и ц а 3

Данные о заполнении атомами газовых полостей

$R, \text{ см}$	n_i	n_a	n_a/n_i	$\Delta\Omega/\Omega, \% \text{ при}$ $10^{-3} \% \text{ (ат.) Нс}$
10^{-7}	10^2	$4 \cdot 10^2$	4	0,4
10^{-6}	$5 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^5$	8	0,8
10^{-5}	$8 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^8$	50	5,0
10^{-4}	$8 \cdot 10^8$	$4 \cdot 10^{11}$	500	50,0

тате столкновений сопровождается уменьшением степени неидеальности газа, заключенного в полостях.

Коалесценция в ансамбле движущихся включений обсуждалась раньше (см. стр. 142) для случаев, когда включения движутся под действием градиента температуры или участвуют в броуновском движении. В первом случае скорость полостей малого радиуса согласно (10.1) пропорциональна $1/R$ и кинетика коалесценции определяется формулами (10.13) — (10.16).

Однако в процессе свеллинга существенную роль может играть увлечение полостей движущимися границами зерен, блоков или дислокациями. Силы \vec{F} , действующие на вклю-

чения, в этом случае можно приближенно считать не зависящими от радиуса. При этом зависимость скорости включения от его радиуса будет существенно отличаться от зависимости (10.1) и определяется выражениями (6.8): $v \sim F/R^4$ или (6.7) $v \sim F/R^3$ для диффузионного движения, связанного соответственно с поверхностными и с объемными диффузионными потоками.

Кинетика коалесценции при таких зависимостях $v(R)$ может быть исследована при помощи принципа подобия (см. стр. 142). Решая кинетическое уравнение (10.7) таким же образом, как при выводе формул (10.13) — (10.16), и учитывая, что порядок однородно-

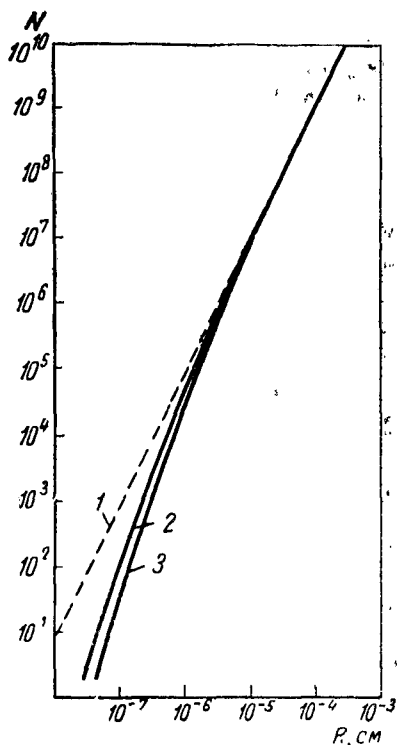


Рис. 76. Кривые зависимости n_a , n_i , n'_i от радиуса полостей в меди, заполненных гелием или ксеноном [155]: 1 — идеальный газ; 2 — ван-дер-ваальсовский газ He; 3 — ван-дер-ваальсовский газ Xe

сти h равен -2 или -1 в случае выполнения условий (6.8) и (6.7), нетрудно убедиться, что средний радиус полостей $\bar{R}(t)$ и их общий относительный объем $V(t)$ выражаются через средний начальный радиус R_0 и начальное число полостей при помощи формул [155]:

$$\bar{R} \sim R_0 (t/\tau)^{1/4}; V(t) \sim \frac{kT}{\gamma} N R_0 (t/\tau)^{1/4}; \tau \sim \frac{\gamma R_0^4}{D_S a \omega F N_i}, \quad (18.4)$$

если движение полостей определяется поверхностными диффузионными потоками, и при помощи формул:

$$\begin{aligned} \bar{R} \sim R_0 (t/\tau)^{1/3}; V(t) \sim \frac{kT}{\gamma} N_i R_0 (t/\tau)^{1/3}; \\ \tau \sim \frac{\gamma R_0^3}{D \omega F N_i}, \end{aligned} \quad (18.5)$$

если их движение определяется объемными диффузионными потоками. Здесь N_i — общее число атомов идеального газа в 1 см^3 кристалла; τ — характерное время.

Заметим, что приведенные оценки τ могут быть получены с помощью элементарных соображений, используемых, например, в газо-кинетической теории.

Для этого нужно учесть, что $\tau \sim l^0/v$, где $l^0 \sim \frac{1}{R^2 N_B}$ —

средняя длина свободного перемещения включения до его столкновения с другим включением.

Эти оценки кинетики разбухания, происходящего в результате слияния движущихся газовых полостей, относятся к тому случаю, когда общее количество газа в образце не изменяется со временем. Однако такая ситуация может осуществиться в случае, когда газ был введен в образец при невысоких температурах, а затем образец отжигали в области температур, при которых диффузионная подвижность атомов достаточна для того, чтобы заметное движение включений происходило за обозримое время. В реальных условиях коалесценция, происходящая в процессе облучения, сопровождается появлением новых атомов газа. Это обстоятельство можно учесть, предположив, что скорость появления атомов газа \dot{N}_i постоянна. Тогда соотношение (10.5) преобразуется:

$$N_B(0) \bar{R}^2 = \frac{3kT}{8\pi\gamma} \dot{N}_i t, \quad (18.6)$$

где N_B — число полостей.

В этом случае формулы, описывающие временные зависимости величин \bar{R} и $V(t)$, имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} \bar{R} &\sim \left(\dot{N}_i \frac{D_S a \omega}{\gamma} F t^2 \ln t \right)^{1/4}; \\ V(t) &\sim \left(\frac{\dot{N}_i}{\gamma} \right)^{5/4} k T a (D_S F \ln t)^{1/4} t^{3/2}, \end{aligned} \right\} \quad (18.7)$$

если перенос массы осуществляется при помощи поверхностной диффузии, и

$$\left. \begin{aligned} \bar{R} &\sim \left(\frac{\dot{N}_i}{\gamma} D \omega F t^2 \right)^{1/3}; \\ V(t) &\sim \left(\frac{\dot{N}_i}{\gamma} \right)^{4/3} k T a (D F)^{1/3} t^{4/3}, \end{aligned} \right\} \quad (18.8)$$

если перенос массы осуществляется при помощи диффузии в объеме матрицы.

Величина силы, обуславливающей движение полостей, вообще говоря, не может оставаться постоянной в течение длительного времени, если она обусловлена движением границ раздела между элементами структуры или релаксации напряжений, сопровождающейся перемещением дислокаций. Оба этих процесса приводят к уменьшению протяженности движущихся элементов (границы, дислокации) и к уменьшению средней величины силы, вызывающей их перемещение и, следовательно, движение газонаполненных полостей. Это замечание справедливо, по крайней мере, в том случае, когда отжиг, при котором происходит движение полостей, не сопровождается облучением, генерирующим новые дислокации.

Приведенные соображения и оценки кинетики разбухания (свеллинга) можно сопоставить с экспериментальными результатами. Наиболее надежным является сопоставление с результатами опытов, в которых свеллинг при высокотемпературном отжиге изучали на образцах, подвергавшихся облучению при невысоких температурах.

Можно считать, что на начальной стадии процесса силы постоянны, газовые полости малы ($R \sim 10^{-5} \div 10^{-6}$ см) и поверхность полостей достаточно чиста для того, чтобы необходимый для их движения перенос массы определялся поверхностной диффузией. Поэтому

экспериментальные данные [156], соответствующие этой стадии процесса, можно описывать формулами (18.4). В соответствии с этими формулами временные зависимости \bar{R} и Vt определяются фактором $t^{1/4}$, а температурные зависимости — в основном фактором $\exp\left(-\frac{U_S}{kT}\right)$, где

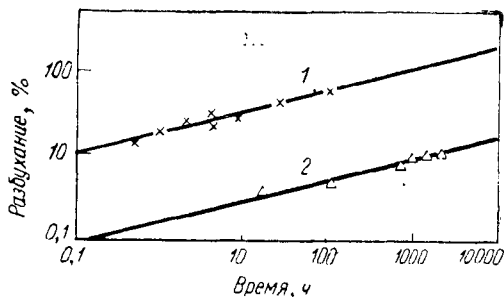


Рис. 77. Зависимости прироста объема образцов бериллия (1) и урана (2) в процессе изотермического отжига после облучения нейтронами [156]

U_S — энергия активации поверхностной самодиффузии. На рис. 77 приведены зависимости величины $V(t)$ от времени изотермического отжига образцов бериллия¹ и урана [156], облучавшихся потоком нейтронов. Под влиянием нейтронной бомбардировки в бериллии формируются полости, заполненные гелием; а в уране — криптоном и ксеноном. Наклон кривых на приведенном графике в соответствии с соотношением (18.4) приблизительно равен $1/4$.

На рис. 78 изображена температурная зависимость среднего радиуса полостей в меди, заполненных атомами гелия [151]. Из наклона прямой в координатах $\ln R - 1/T$ следует, что $U_S \approx 2,7$ эв. Это значение несколько превосходит величину $U_S \approx 2,1$ эв, найденную при изучении самодиффузии на поверхности меди методом переноса массы [20].

Приведенные экспериментальные данные, во-первых, свидетельствуют о разумности модели свеллинга, положенной в основу расчета и, во-вторых, о том, что величина силы F , обуславливающей движение полостей, в условиях рассмотренных опытов остается практически неизменной.

¹ Работа Беллонга (цитируется по [156]).

Существенное влияние на кинетику свеллинга могут оказывать также примеси в матрице. Выше было предположено, что газонаполненные полости могут перемещаться свободно, так что скорость их перемещения $v \sim F$. Между тем нерастворимые примеси, образующие включения, могут препятствовать свободному перемещению тех полостей, которые связаны с этими включениями и скреплены с ними. Эта связь обусловлена тем, что поверхностная энергия системы соединившихся полости и включения может быть меньше, чем в том случае, когда полость и включение разъединены. Связь может оказаться достаточно сильной для того, чтобы сила F не могла ее нарушить.

Оценка силы взаимодействия F^* между полостью радиуса R и включением радиуса не меньше R дается соотношением

$$F^* \sim R(\gamma - \gamma'), \quad (18.9)$$

где γ' — поверхностная энергия вещества примеси на границе с газом, заполняющим полость.

Сила F^* , связывающая газонаполненную полость с частицей (включением), пропорциональна R . Это означает, что если сила F не зависит от радиуса полости, то с частицами включений в основном будут связаны полости, радиус которых $R > \frac{F}{\gamma - \gamma'}$.

Таким образом, роль частиц заключается в том, что процесс коалесценции на некотором этапе приостанавливается, так как практически все сохранившиеся полости окажутся связанными с частицами примесей и в значительной мере потеряют подвижность. При этом их подвижность будет определяться подвижностью комп-

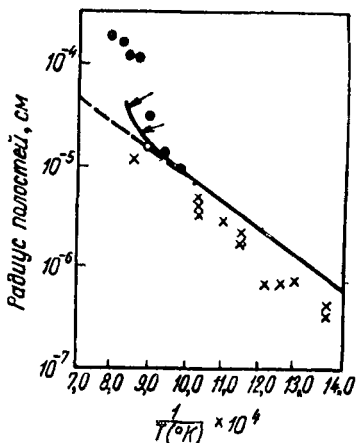


Рис. 78. Температурная зависимость среднего радиуса полостей в меди, заполненных гелием [151]

лекса полость—примесное включение, которая может быть значительно меньше, чем подвижность полости. Если N_B^* — число стабилизовавшихся полостей, то их радиус R^* и предельное разбухание $V^*(t)$ в соответствии с формулой (10.5) определяются соотношениями:

$$R^* \approx \left(\frac{3N_i kT}{8\pi\gamma N_B^*} \right)^{1/2}; \quad V(t) \sim \frac{1}{10} \left(\frac{N_i kT}{\gamma N_B^*} \right)^{3/2} N_B^*. \quad (18.10)$$

Увеличение устойчивости по отношению к разбуханию, обусловленное примесями нерастворимой фазы, наблюдали в опытах с образцами урана, содержащими добавки алюминия и железа или дисперсные частицы высокотемпературной β -фазы, которые образовались в процессе закалки.

В предыдущем изложении предполагалось, что слияние двух равновесных газовых полостей происходит во всех тех случаях, когда эти полости приходят в непосредственное соприкосновение при перемещении. Это предположение основано на том, что процесс слияния полостей энергетически выгоден и является непороговым. Между тем в реальных кристаллических телах, в частности, в тепловыделяющих элементах, слияние газонаполненных полостей может оказаться пороговым эффектом в связи с тем, что будет иметь место положительная адсорбция поверхностно активных примесей из объема матрицы на поверхности полости. Разрушение покрытой такими примесями перемычки, разъединяющей соприкасающиеся полости, при котором обнажается частая поверхность вещества матрицы, может быть энергетически невыгодным. Это приводит к возникновению энергетического порога адсорбционного происхождения, что может препятствовать слиянию соприкоснувшихся полостей (см. стр. 156).

На основании изложенных соображений о возможном влиянии эффекта адсорбции на процесс слияния газонаполненных полостей можно предположить, что малые поверхностно активные добавки веществ будут препятствовать процессу слияния полостей и, следовательно, уменьшать газовое распухание образца.

Существенное влияние на величину экспериментально наблюдаемого распухания может оказать внешнее давление P^0 . С учетом этого давления условие рав-

повесия газа в полости в соответствии с формулой (2.34) имеет вид

$$\left(\frac{2\gamma}{R} + P^0\right) \frac{4}{3} \pi R^3 = n_i kT. \quad (18.11)$$

Из условия (18.11) следует, что давление газа в полости образца, находящегося под внешним давлением P^0 будет в $\left(1 + \frac{P^0 R}{2\gamma}\right)$ раз превосходить давление газа в отсутствие внешнего давления.

Величина разбухания образца, находящегося под давлением P^0 , может быть определена из условия $V(t) = N_B(t) \frac{4\pi}{3} R^3$, т. е., с учетом (18.11),

$$V_{\max}(t) = \frac{N_i kT}{2\gamma/R + P^0}. \quad (18.12)$$

При $P^0 \gg \frac{2\gamma}{R}$ максимальное распухание V_m равно $V_m \approx \frac{N_i kT}{P^0}$.

Влияние давления на размер полостей может быть заметным при $P^0 \gg \frac{2\gamma}{R}$, т. е. при $P^0 \approx 100$ бар (10^2 атм) (если $R \approx 10^{-5}$ см). Однако это давление не может заметно повлиять на диффузионные константы металла и поэтому скорость движения полостей и кинетика их коалесценции не будут заметно изменяться. Это означает, что к тому времени, когда подвижность полостей вследствие увеличения их размера станет пренебрежимо малой, полости в образце, находящемся под давлением, будут иметь такой же размер, как и в образце, который отжигается без приложения внешнего давления, однако давление газа в них будет более высоким. Следовательно, отжиг после снятия давления должен привести к дополнительному разбуханию образца, так как каждая из полостей в процессе релаксации связанных с ней напряжений будет увеличиваться вследствие притока вакансий к ее поверхности.

Влияние внешнего давления на величину разбухания образца, который отжигается при высокой температуре после низкотемпературного облучения, экспериментально изучено в работе [150] для образцов урана,

облученного потоком нейтронов. Максимальное гидростатическое давление P^0 в этих опытах доходило до 4 кН/м^2 (400 кг/см^2)

Типичная серия результатов представлена в табл. 4, в которой собраны данные об изменении величин $V(t)$

Таблица 4

Данные о разбухании при отжиге после снятия давления

Опыт	Давление кН/м^2 (кг/см^2)	Время, ч	$V(t)$, %
1	4(400)	3	2,0
	4(400)	24	2,0
	0(0)	24	10,6
2	4(400)	3	4,1
	0(0)	24	11,3

при различных режимах отжигов при 810°C , производившихся последовательно. Данные табл. 4 свидетельствуют о том, что отжиг после снятия давления приводит к резкому увеличению разбухания.

19. Рекристаллизация и спекание

Возможность перемещения включений посторонней фазы и пор может сказаться на кинетике процесса собирательной рекристаллизации и кинетике заключительной стадии спекания пористых тел.

Рассмотрим некоторые следствия взаимодействия границ зерен с включениями в реальных поликристаллических телах. Ранее (см. стр. 172) обсуждались результаты опытов, которые были специально поставлены с целью проследить закономерности взаимодействия отдельных границ с включениями. В этих опытах, в частности, было показано, что движущаяся граница может увлекать за собой включения. При этом оказывалось, что если сила, вынуждающая движение границы, мала, то включения могут практически остановить границу. Именно поэтому тормозящее влияние включений посторонней фазы на собирательную рекристаллизацию отчетливо проявлялось на заключительной ста-

дии процесса, когда линейный размер зерен велик и эффективная сила, вызывающая перемещение границ, недостаточна для преодоления тормозящего влияния включений.

Скорость движения комплекса межзеренная граница включения на поздней стадии процесса рекристаллизации определяется скоростью движения включений, которая может практически обратиться в нуль.

Тормозящее влияние включений на кинетику собирательной рекристаллизации отчетливо наблюдалось в



Рис. 79. Влияние давлений на рекристаллизацию пористой меди; $T = 1050^\circ \text{C}$, $t = 2 \text{ ч}$, $\times 500$

а - $P = 30 \text{ мм. рт. ст. (100 атм)}$; б - $P = 0,3 \text{ мм. рт. ст. (3 атм)}$; в - $P = 0,1 \text{ мм. рт. ст. (1 атм)}$ [161]

опытах со многими материалами, которые содержали включения в виде частиц окислов [126], выделения второй фазы [127], пор [157--159].

Результаты этих опытов свидетельствуют о том, что размеры зерен, стабилизирующиеся на поздней стадии процесса собирательной рекристаллизации, а также скорость их роста оказываются тем меньше, чем больше объемная плотность включений, содержащихся в рекристаллизующейся матрице. Это отчетливо иллюстрируют результаты наблюдения кинетики рекристаллизации в образцах, в которых могло происходить растворение включения при изменении некоторых условий рекристаллизационного отжига.

В работе [160] изучалась рекристаллизация двухфазного алюминий-магниевого сплава с 1,1% Mn и было показано, что скачкообразное увеличение скорости роста и предельного размера зерен происходит при

650° С, когда сплав из двухфазной области переходит в однофазную, т. е. включения второй фазы растворяются.

Аналогичный эффект наблюдался и в опытах [161] по изучению рекристаллизации образцов пористой меди в условиях всестороннего сжатия, которое, как известно, способствует залечиванию пор. Применительно к поликристаллическому образцу это означает, что приложение давления уменьшает число включений, препятствующих движению границ и, следовательно, должно способствовать собирательной рекристаллизации в пористом теле. Это явление отчетливо иллюстрирует рис. 79.

Увлечение включений границами зерен в поликристалле, которые мигрируют в процессе собирательной

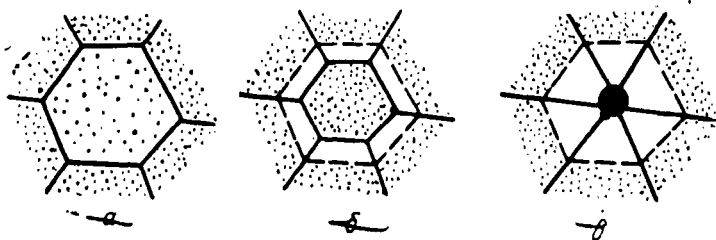


Рис. 80. Схема образования скоплений примесей в процессе собирательной рекристаллизации [92]:

а, б и в — последовательные стадии

рекристаллизации, может приводить к образованию скоплений частиц второй фазы. Эти скопления возникают в месте встречи границ, движущихся к центру малого зерна, которое в процессе рекристаллизации уменьшает свой объем. Схематически этот процесс, наблюдавшийся и экспериментально, изображен на рис. 80.

При обсуждении закономерностей взаимодействия включений и границ и его влияния на кинетику рекристаллизационного укрупнения зерен следует рассмотреть два вопроса: о скорости совместного движения границы и закрепленных на ней включений и об условиях, при которых такое совместное движение может иметь место.

Первый из них — это по существу вопрос о скорости рекристаллизационного укрупнения зерен в среде, содержащей нерастворяющиеся включения.

Рассмотрим некоторые следствия увлечения пор границами при рекристаллизации пористых тел, в частности, порошковых прессовок, в которых на поздней стадии процесса спекания вся пористость обусловлена наличием замкнутых изолированных пор.

Движущаяся граница, которая увлекает находящуюся на ней пору, искажает ее форму так, что вдоль поверхности поры возникает градиент химического потенциала, который обуславливает поток вещества от передней стенки поры к задней, т. е. ее смещение в направлении движения межзеренной границы (рис. 81) [162].

В случае беспористых поликристаллов кинетика рекристаллизационного роста зерен удовлетворительно описывается соотношением вида

$$(L_t^2 - L_0^2) \sim t, \quad (19.1)$$

где L_0 и L_t соответственно средний линейный размер зерен в начале процесса собирательной рекристаллизации и в момент времени t , определяющего движение межзеренной границы.

Соотношение (19.1) выведено в предположении о том, что скорость движения межзеренной границы к центру ее кривизны пропорциональна кривизне, т. е. выполнения соотношения типа (11.8). Заметим, что условие (19.1) лучше всего описывает результаты опытов с металлами высокой чистоты. Для технически чистых металлов соотношение (19.1) применимо лишь в области температур, при которых возможно растворение включений второй фазы.

При наличии включений, в частности пор, соотношение (19.1) не должно выполняться, так как рекристаллизационное смещение границ тормозится включениями. Очевидно, что кинетика рекристаллизационного роста зерен, границы между которыми движутся

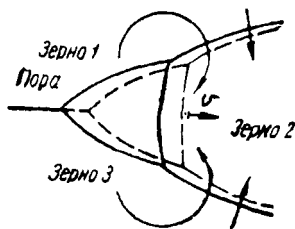


Рис. 81. Схема перемещения поры, увлекаемой движущейся границей. Стрелками указаны направления потока вещества и потока вакансий

совместно с включениями (порами), будет зависеть от механизма переноса вещества от передней поверхности движущегося включения к задней.

Рассмотрим элементарное описание кинетики собирательной рекристаллизации поликристаллов, в которых на межзеренных границах расположены поры. Скорость движения границы зерна, на которой находятся поры, определяется формулами (11.10)—(11.12) и для разных механизмов диффузии может быть записана в виде

$$v_3 \sim \frac{1}{R^n} e^{-\frac{U_1}{kT}} \quad (19.2)$$

Обсудим условия совместного движения пор и включений [163--165].

Если граница движется со скоростью v совместно с расположенными на ней включениями посторонней фазы, т. е. скорости границы и включения совпадают, то

$$B_3 F'_B = B_B F_B, \quad (19.3)$$

где B_3 и B_B — соответственно подвижности границы и включения;

F_B — сила, действующая на включение со стороны границы;

F'_3 — сила, действующая на границу с учетом тормозящего влияния включений.

Сила F'_3 определяется собственно силой [см. (11.8)], действующей на границу в процессе рекристаллизации, ($F_3 \approx \Delta GL^2$) силой F_B и средним числом включений на границе N_B :

$$F'_3 = F_3 - NF_B. \quad (19.4)$$

Из условий (19.3) и (19.4) следует выражение, определяющее скорость движения комплекса граница — включения:

$$v = F_B \tilde{B} = F_B \frac{B_p B_B}{B_p + NB_B} = \frac{B_B}{1 + N \frac{B_B}{B_p}}. \quad (19.5)$$

Величина \tilde{B} имеет смысл приведенной подвижности комплекса граница—включения. Легко видеть, что при различных предельных соотношениях между B_B и B_p

подвижность комплекса будет определяться либо подвижностью включений, либо подвижностью границы.

При $\frac{NB_B}{B_p} \ll 1$ скорость движения границы будет зависеть только от ее собственной подвижности. Указанное неравенство может иметь место либо когда число включений на границе очень мало ($N \rightarrow 0$), либо когда они настолько малы, что их подвижность $B_p \gg NB_B$. Этот случай соответствует процессу свободной рекристаллизации, т. е. незаторможенной порами или включениями.

При $\frac{NB_B}{B_p} \gg 1$ приведенная подвижность комплекса равна $\tilde{B} \approx \frac{B_p}{N}$, т. е. она определяется подвижностью и плотностью включений или пор. В этом случае скорость рекристаллизационного укрупнения зерен dL/dt существенно зависит от размера пор или включений и механизма переноса вещества, определяющего кинетику их движения. Очевидно

$$\frac{dL}{dt} \approx v = F_B \tilde{B} = F_B \frac{B_p}{N}. \quad (19.6)$$

Обсудим соотношение (19.6), имея в виду поликристаллическую пористую среду.

Исследование роли поры в качестве включения, тормозящего движение межзеренной границы, весьма существенно в связи со следующими обстоятельствами. Известно, что высокотемпературная ползучесть металлов и сплавов сопровождается процессом кавитации, т. е. образованием микроплоскостей, расположенных в основном на дислокациях и межзеренных границах. Весьма активно процесс кавитации происходит в облучаемых реакторных материалах и поэтому рекристаллизационное укрупнение зерен в них существенно определяется тормозящим влиянием пор. Роль пор также очень важна и в процессе рекристаллизации пористых порошковых прессовок, которые можно рассматривать как своеобразную смесь фазы вещества и фазы пустоты.

Для того чтобы, воспользовавшись формулой (19.6), установить закон $L(t)$, надо знать связь между средним линейным размером зерна и радиусом поры.

В процессе собирательной рекристаллизации размеры движущихся пор, вообще говоря, не остаются неизменными. Они увеличиваются в результате как процесса коалесценции, так и непосредственного столкновения. Коалесценция ансамбля мелких пор, расположенных на межзеренной границе, может быть существенно ускорена по сравнению с коалесценцией в объеме зерна из-за повышенной диффузионной проницаемости границ. Кинетика этого процесса, если он в основном определяется диффузией вдоль границ, подобна кинетике двумерной диффузионной коалесценции чужеродных крупинок, расположенных на поверхности твердого тела [87]. Согласно [87], в процессе двумерной коалесценции средний радиус поры должен изменяться в течение времени по закону $\bar{R} \sim (D_{\text{гp}} t)^{1/4}$, $D_{\text{гp}}$ — коэффициент самодиффузии вдоль границы. Непосредственное столкновение пор может происходить при встрече движущихся границ. Один из вариантов такого столкновения, приводящего к росту поры, схематически изображен на рис. 82.

Можно ожидать, что между размером увеличивающихся пор и растущих зерен должна существовать корреляция. Следуя [163], весьма приближенно эту связь можно представить в виде $R \sim L$.

Величину подвижности пор B_p , фигурирующую в формуле (19.6), можно, воспользовавшись формулами

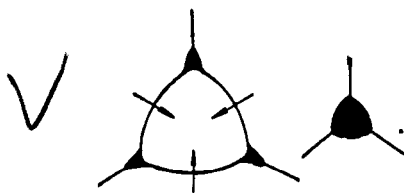


Рис. 82. Схема укрупнения включений вследствие исчезновения одного из зерен в процессе рекристаллизации. Стрелками указано направление миграции границ

п. 6 и, имея в виду предположение о соотношении $R \sim L$, представить в виде:

$$B_p = \frac{\text{const}}{L^n} e^{-U_i/kT}. \quad (19.7)$$

В формуле (19.7) $n=3$ для механизмов объемной диффузии и диффузионного переноса вещества через газовую фазу при $P=\text{const}$; $n=4$ для механизма поверхностной диффузии, $n=2$ для механизма диффузионного пере-

поса вещества через фазу, если давление газа в поре $P = \frac{2\gamma}{R}$, U_i — энергия активации соответствующего диффузионного процесса.

Из соотношений (19.6) и (19.7) следует временная зависимость среднего размера зерен в пористой среде в процессе рекристаллизации

$$L_t^\beta - L_0^\beta \sim \frac{e^{-\theta_i/kT}}{N} t. \quad (19.8)$$

где $\beta = n + 2$.

Соотношение (19.8) относится к тому этапу собирательной рекристаллизации пористого тела, когда движение границ происходит совместно с расположенными на них порами. Из общих соображений ясно, что при некотором соотношении между подвижностями пор и границы, а также силами, которые к ним приложены, движущаяся граница может оторваться от расположенных на ней пор, оставив их в объеме зерна.

Воспользовавшись условием (19.4), легко получить соотношение между v_3 и v_B в виде

$$\kappa = \frac{v_B}{v_3} = \frac{K}{\theta - 1}, \quad (19.9)$$

где $K = \frac{B_B}{NB_3}$, $\theta = \frac{F_3}{NF_B}$. Из формулы (19.9) следует, что при $\kappa \ll 1$, т. е. когда $\theta - 1 \gg K$, должен происходить отрыв границы от расположенных на ней пор, а при $\kappa \gg 1$, т. е. когда $\theta - 1 \ll K$, граница должна перемещаться совместно с порами. Это движение может происходить в условиях, когда скорость комплекса граница—поры определяется либо подвижностью границы ($K \gg 1$), либо подвижностью пор ($K \ll 1$).

В изотермических условиях и при определенном размере зерна величины θ и K зависят лишь от радиуса пор.

Из приведенных критериев с учетом значений входящих в них величин можно определить размеры зерна и пор, при которых движение комплекса граница—включения контролируется движением границы или движением поры, а также при которых происходит отрыв движущейся границы от пор.

Заметим, что коалесценция включений, расположенных на границе, может происходить в диффузионном режиме, т. е. вследствие диффузионного потока вещества между включениями через самосогласованное диффузионное поле (двумерная коалесценция), либо в режиме непосредственных столкновений при броуновской миграции. Оба эти процесса приводят к изменению среднего расстояния между включениями (\bar{l}), их среднего радиуса (\bar{R}) и, следовательно, могут обусловить изменение скорости движения ансамбля включения — граница.

В случае, когда движение включений происходит механизмом объемной диффузии, скорость движения ансамбля определяется законом [см. (11.11)] $v \sim \bar{l}^2 / \bar{R}^3 \approx \approx 1/\theta_0$, где θ_0 — общий объем включений на единичной поверхности границы. Если двумерная коалесценция происходит в режиме, когда θ_0 остается неизменным, процесс коалесценции не может изменить скорость движения ансамбля. Если же движение включений происходит механизмом поверхностной диффузии, когда $v \sim \bar{l}^2 / \bar{R}^4 \approx \frac{1}{\theta_0 \bar{R}}$ [см. (11.12)], двумерная диффузионная

коалесценция должна приводить к замедлению движения ансамбля включения — граница по закону $v \approx \approx 1/\bar{R} \approx t^{-1/4}$. Оценки показывают, что обсуждаемая причина торможения движения границы в процессе собирательной рекристаллизации реально может себя проявить в области высоких (предплавильных) температур, когда диффузионная подвижность достаточна для того, чтобы за время рекристаллизационного движения границ успело произойти заметное изменение \bar{R} .

Влияние броуновской двумерной коалесценции (см. § 6.3) на движение ансамбля включения — граница может оказаться заметным лишь в случае, когда линейные размеры включения весьма малы: $\leq 5 \cdot 10^{-7}$ см.

Экспериментально рекристаллизация пористых тел изучалась во многих работах (см. [158—167]). С целью сопоставления экспериментальных результатов и приведенных оценок кинетики роста зерен воспользуемся данными работ [166—167]. В этих работах изучалась рекристаллизация в процессе спекания пористых пресовок UO_2 и Al_2O_3 и была показана выполнимость за-

кона (19.8) при $n=2$. На рис. 83 изображена зависимость $\lg(L_t^4 - L_0^4)$ от t , построенная по данным опытов с прессовками UO_2 [166]. Из температурной зависимости скорости рекристаллизационного роста зерен UO_2 следует величина энергии активации этого процесса $U_i = 500$ кдж/моль (124 ккал/моль), близкая к величине теплоты испарения UO_2 [600 кдж/моль (138 ккал/моль)] [168]. По-видимому, в случае прессовок UO_2 и Al_2O_3 движение пор, связанных с движущимися границами, осуществляется путем переноса вещества через газовую фазу при условии, что давление инертного газа, находящегося в поре, равно лапласовскому давлению, обусловленному искривлением ее поверхности ($P \sim 1/R$). Инертный газ, заполняющий пору, нерастворим в веществе матрицы.

На начальном этапе рекристаллизации пористого тела, когда эффективная сила, действующая на межзеренные границы, велика и превосходит силу связи поры с границей, происходит отрыв границ от пор, вследствие чего границы обретают повышенную подвижность. На последующих этапах процесса число пор на границах возрастает. Это происходит либо в результате столкновения движущихся границ с порами, которые находятся внутри зерна, либо повакансионного растворения полых пор с последующей конденсацией вакансий на межзеренных границах. В случае газонаполненных пор первый процесс является определяющим.

Немонотонная временная зависимость числа пор на межзеренных границах наблюдалась в опытах с образ-

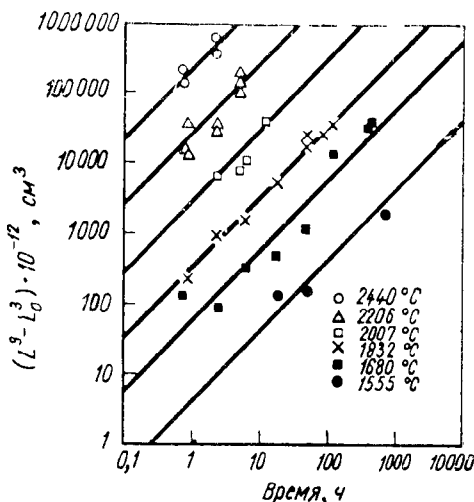


Рис. 83. Изменение размера зерен в процессе собирательной рекристаллизации прессовок UO_2 [167]

цами пористой меди [158] (рис. 84). Из рис. 84 следует, что существует один цикл массового отрыва границ от пор. Повторный цикл не наблюдается, по-видимому, из-за укрупнения зерен, которое приводит к уменьшению эффективной силы, действующей на границы; эта сила оказывается меньше, чем сила связи поры с границей.

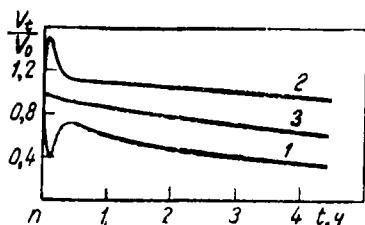


Рис. 84. Временная зависимость относительного объема пор в циклически обработанной меди (V_t — объем пор к моменту времени t , V_0 — начальный объем пор, $T = 700^\circ \text{C}$) [158]:

1 — поры на границах; 2 — поры в объеме зерен; 3 — поры на границах и в объеме

Движение пор, увлекаемых границами, приводит к некоторым особенностям поздней стадии процесса спекания пористых тел. На том этапе процесса спекания, в ходе которого образуются замкнутые равновесные полости, заполненные газом, причем давление газа компенсируется лапласовским давлением, усадка должна прекратиться. Это обусловлено тем, что вблизи равновесной полости избыточная концентрация вакансий равна нулю и, следовательно, отсутствуют потоки вакансий к полости или от нее. В ансамбле таких полостей не будет также происходить и их диффузионная коалесценция. Однако коалесценция может происходить в результате столкновения движущихся полостей. При этом, как и в случае свеллинга, объем образовавшихся полостей увеличивается и плотность прессовки должна уменьшиться.

Разбухание прессовок на далекой стадии процесса спекания экспериментально наблюдалось в работе [169] при изучении усадки прессовок из порошка UO_2 , полости в которых были заполнены инертным газом. При изотермическом отжиге пористость увеличивалась от $\varepsilon = 0,02$ до 0,05. Рост пористости сопровождался увеличением среднего размера пор. Аналогичное явление наблюдалось и в работе¹, в которой также исследовали спекание прессовок окиси урана, и в работе², в которой изучали далекую стадию спекания смесей $\text{UO}_2\text{—PuO}_2$.

¹ Работа Лафонтена (цитировано по [163]).

² Работа Гаррисона (цитировано по [163]).

Миграция межзеренных границ при рекристаллизации обуславливает увеличение среднего размера пор (газонаполненных полостей, включений второй фазы), расположенных на границах, что может быть следствием двух различных процессов. Один из этих процессов заключается в том, что граница, движущаяся совместно с расположенными на ней порами, встречает на своем пути внутризеренные поры, которые, связываясь с границей, принимают участие в коллективном движении комплекса граница—поры. В процессе такого движения размер пор может увеличиваться как вследствие непосредственного столкновения внутризеренных пор, движущихся с границей, так и вследствие диффузионной коалесценции пор, расположенных на границе. Этот механизм облегчен тем, что плотность пор на границе в процессе

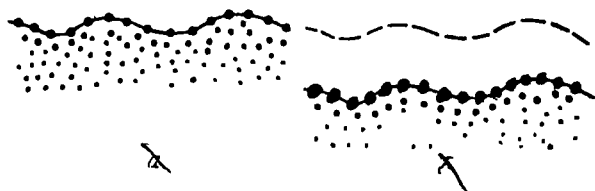


Рис. 85. Схема процесса укрупнения включений на движущейся границе:

а и б - последовательные стадии



Рис. 86. Скопление гелиевых полостей перед движущейся границей в меди. $\times 800$

ее движения увеличивается, и тем, что поток вакансий между порами может происходить в результате граничной диффузии. Описанный рост пор на движущейся границе схематически изображен на рис. 85. Реальность этого процесса иллюстрирует фотография на рис. 86, на которой изображена движущаяся межзеренная граница в медной пленке. Полости, заполненные гелием, расположены на границе или перед ней, при этом размер полостей вблизи границы меньше, чем вдали от нее.

Увеличение пор при рекристаллизации может происходить и по другой схеме. Происходит столкновение пор, которые находятся на различных границах зерна, уменьшающегося при рекристаллизации. Этот процесс схематически представлен на рис. 80.

Рассмотрим еще два эффекта, которые связаны с движением пор и должны проявляться в процессе спекания.

Ранее (см. стр. 293) было обращено внимание на то, что в кристалле, в котором поддерживается пересыщение вакансиями $\frac{\delta c_v}{c_v}$, дислокации испытывают на себе действие силы F' , определяемой соотношением (17.31). Если вдоль дислокации расположена цепочка пор, то, залечиваясь, эти поры явятся источниками вакансий и, следовательно, будут поддерживать некоторое пересыщение вакансиями в области, прилегающей к дислокации.

Под влиянием силы, обусловленной этим пересыщением, дислокация будет перемещаться, увлекая за собой поры. Таким образом, залечивание пор, расположенных на дислокации, может происходить в процессе движения комплекса поры—дислокация. В этом процессе взаимно согласуются скорость движения комплекса и скорость залечивания пор.

При неравномерном распределении пор вдоль дислокационной линии движение ансамбля должно приводить к искривлению этой линии. Если движение дислокации будет приостановлено неподвижными стопорами, то участок линии с порой, находящейся между этими стопорами, изогнется и при некотором радиусе изгиба, зависящем от радиуса поры и расстояния между стопорами—дислокация перестанет быть стоком вакансий, испускае-

мых порой. В этом случае объем поры может уменьшаться лишь вследствие ухода вакансий к другим стокам.

Описанный процесс подобен схематически изображенному на рис. 75, однако существует различие, заключающееся в том, что сила, вынуждающая движение комплекса поры — дислокация не приложена извне, а обусловлена процессом залечивания пор. Энергия, необходимая для движения пор вместе с дислокацией в обсуждаемом процессе появляется в связи с уменьшением свободной поверхностной энергии залечивающихся пор.

Кроме описанного, существует и другой процесс, который заключается в следующем. Известно, что поверхностные диффузионные потоки, вообще говоря, не приводят к объемной усадке пористого тела. Уменьшение пористости наступает под действием объемных диффузионных потоков атомов, направленных к поре. Это утверждение справедливо применительно к замкнутым порам, находящимся вдали от внешней поверхности пористой прессовки. В то же время поры, которые расположены вблизи поверхности, могут за счет поверхностной диффузии перемещаться по направлению к ней (см. стр. 126) и, достигнув поверхности, вскрыться, обусловив появление некоторой усадки. Таким образом, усадка в этом процессе наступает без участия объемной диффузии.

Механизм усадки в результате движения пор к свободной поверхности тела может оказаться существенным в случае тонких пористых пластинок. «Всплывание» пор, заполненных газом, наблюдалось, в частности, в работе [17]; однако в условиях этих опытов движение пор было обусловлено не силой притяжения к свободной поверхности, а силой, вызванной наличием ∇T .

В процессе спекания может происходить сближение пор, находящихся в непосредственном соседстве.

В случае пор большого размера упруго-диффузионное взаимодействие между ними в основном связано с диффузионными потоками в объеме матрицы. Если радиус одной из пор существенно превосходит радиус другой, скорость меньшей поры в совершенном кристалле можно определить по формуле (8.17), которая была выведена для случая взаимодействия поры с плоской границей; такое движение всегда сопровождается изменением объема поры. Отношение скорости поступательного движения поры и скорости изменения ее радиуса в соответствии с

формулами (8. 17) и (8. 15) имеет порядок величины

$$\left(\frac{v}{\dot{R}}\right) \sim \left(\frac{R}{L}\right)^2; \quad (L \gg R). \quad (19.10)$$

Такой же порядок величины имеет отношение $\frac{v}{\dot{R}}$ в случае близких значений радиусов пор (при $R \ll L$)

Если поры находятся в кристалле, содержащем большое число дислокаций, и расстояние между дислокациями значительно меньше радиуса поры, то движение будет осуществляться при помощи механизма вязкого течения.



Рис. 87. Последовательные стадии (1—4) залечивания двух соседних пор в монокристалле NaCl [73]:

$$L_0 = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ см}, \quad R_0 = 5,38 \cdot 10^{-2} \text{ см}, \quad T = 750^\circ \text{ С}, \quad P = 2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^2 \quad (20 \text{ кг/см}^2)$$

В этом случае скорость изменения расстояния между порами также определяется [73] приближенной формулой (19. 10)

Заметим, что и в отсутствие взаимодействия пор, расположенных в однородной вязкой среде, в процессе спе-

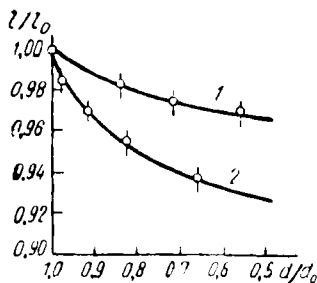


Рис. 88. Зависимость $l/l_0 = \varphi(d/d_0)$ (сплошные кривые — расчетные, точки — экспериментальные данные):

$$1 - L = 1,33 \cdot 10^{-1} \text{ см}; \quad R_0 = 1,83 \cdot 10^{-1} \text{ см}; \\ 2 - L = 1,66 \cdot 10^{-2} \text{ см}; \quad R = 5,38 \cdot 10^{-2} \text{ см}$$

кания эти поры будут сближаться в результате уплотнения среды. Уплотнение при равномерном распределении пор происходит равномерно во всем объеме однородной пористой среды, поэтому любые две поры будут сближаться с относительной скоростью $v_1 - v_2$, пропорциональной расстоянию между их центрами

$$\vec{v}_1 - \vec{v}_2 = \frac{1}{3} u_{II} \vec{r}_{12}, \quad (19.11)$$

где \dot{u}_{II} — скорость деформации пористого кристалла в результате усадки. На это движение пор, обусловленное усадкой, будет накладываться рассмотренное выше их перемещение, обусловленное упруго-диффузионным взаимодействием или броуновским движением.

Кинетика сближения макроскопических пор в процессе их залечивания изучалась в опытах [73] с искусственными монокристаллами NaCl, которые имели поры, случайно возникшие при выращивании. В отдельных образцах существовали близко расположенные поры и ансамбли пор с линейными размерами $R \sim 10^{-1} - 10^{-2}$ см. Для опытов были выбраны образцы, имеющие приблизительно изомерные поры. Поскольку кристаллы были прозрачными, можно было легко наблюдать за кинетикой изменения линейных размеров пор. Залечивание пор производилось при температуре $700 - 750^\circ \text{C}$ в автоклаве под давлением аргона $20 - 30 \text{ кг/см}^2$. В указанных условиях деформирование матрицы происходило при помощи вязкого течения.

На рис. 87 приведены последовательные фотографии, иллюстрирующие кинетику залечивания пор в одном из образцов. Экспериментальные результаты, полученные в описываемых опытах с двумя близко расположенными порами, удобно представить в безразмерных координатах L/L_0 и d/d_0 ($d=2R$). В этих координатах можно легко представить результат интегрирования уравнения (19.10), с которым следует сравнивать экспериментально данные о кинетике залечивания пор.

Как следует из рис. 88, соотношение (19.10) достаточно хорошо описывает реально наблюдаемую кинетику сближения центров пор. Заметим, что ход кривой в координатах $L/L_0 - d/d_0$ не зависит от скорости процесса, а определяется лишь начальным размером пор и их взаимным расположением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чернов А. А. ЖЭТФ, 1956, т. 31, № 4, с. 709.
2. Tiller W. A. J. Appl. Phys., 1963, v. 34, № 9, p. 2757, 2763
3. Speight M. V. J. Nucl. Mater., 1964, v. 13, p. 207.
4. Biersack J. Nukleonik, 1966, v. 8, № 8, p. 439.
5. Diez W., Biersack J. Phys. Stat. Sol., 1969, v. 32, № 1, p. 247.
6. Greenwood G. W., Speight M. V. J. Nucl. Mater., 1963, v. 10, № 2, p. 140.
7. Shewmon P. G. Trans. AIME, 1964, v. 230, № 8, p. 1134.
8. Михлин Э. Я. ФТТ, 1964, т. 6, вып. 9, с. 2819.
9. Лифшиц И. М., Косевич А. М., Гергузин Я. Е. J. Phys. Chem. Solids, 1967, v. 28, № 5, p. 783.
10. Кривоглаз М. А., Масюкевич А. М., Рябошапка К. П. ФММ, 1967, т. 23, вып. 2, с. 200.
11. Biersack J., Diez W. Phys. Stat. Sol., 1968, v. 27, № 1, p. 139.
12. Кривоглаз М. А., Осинковский М. Е. ФММ, 1967, т. 23, вып. 6, с. 988.
13. Кривоглаз М. А. ФММ. 1969, т. 28, вып. 4, с. 577.
14. Кривоглаз М. А., Осинковский М. Е. В сб. «Структура и свойства металлов» (сер. «Металлофизика»), вып. 31. Изд-во «Наукова думка», 1970, с. 45.
15. Фикс В. Б. Ионный перенос в металлах и полупроводниках. Изд-во «Наука», 1969.
16. Barnes R. S., Mazey D. J. J. Nucl. Mat., 1963, v. A275, № 1360, p. 47.
17. Williamson J. K., Cornell R. M. J. Nucl. Mat., 1967, v. 13, p. 278.
18. Taylor J. J. Nucl. Mat., 1967, v. 13, p. 301.
19. Choi I. Y., Shewmon P. G. Trans. AIME, 1962, v. 224, № 3, p. 589.
20. Choi I. Y., Shewmon P. G. Trans. AIME, 1964, v. 230, № 2, p. 123.
21. Гергузин Я. Е. В сб. «Поверхностная диффузия и растекание». Изд-во «Наука», 1969, с. 5.
22. Adda Y. e. a. Thermodynamics, Vienna, 1966, p. 2.
23. Леммлейн Г. Г. ДАН СССР, 1952, т. 85, № 2, с. 325.
24. Kingery W. D., Goodnow W. H. «Ice and snow», Cambridge, 1963.
25. Hoekstra P., Osterkamp T. E., Weeks W. F. J. geophys. research., 1965, v. 70, № 20, p. 5035.
26. Harrison J. D. J. Appl. Phys., 1965, v. 36, № 12, p. 3811.
27. Harrison J. D., Tiller W. A. J. Appl. Phys., 1963, v. 34, № 11, p. 3349.
28. Harrison J. D. J. Appl. Phys., 1965, v. 36, № 1, p. 326.
29. Леммлейн Г. Г. ДАН СССР, 1951, т. 78, № 4, с. 685.
30. Бублик А. И., Пинес Б. Я. ДАН СССР. 1952, т. 87, № 2, с. 215.
31. Hoekstra P., Miller R. D. J. Geophys. Res., 1962, v. 6, p. 247.
32. Chaiken R. F. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, p. 2311.

33. Seith W., Wever H. Z. Electrochem., 1953, Bd 57, H. 10, S. 891.
34. Фикс В. Б. ФТТ, 1959, т. 1, № 1, с. 16.
35. Кузьменко П. П. Укр. физ. журн., 1962, т. 7, № 2, с. 117.
36. Bardeen J., Herring C. В сб.: «Imperfections in nearly perfect crystals», N. Y., 1952, p. 261.
37. Compaan K., Haven Y. Trans. Faraday Soc., 1956, v. 52, p. 786.
38. Ho P. S., Huntington H. B. J. Phys. Chem. Sol., 1966, v. 27, № 8, p. 1319.
39. Френкель Я. И. ЖЭТФ, 1946, т. 16, № 1, с. 29.
40. Пинес Б. Я. ЖТФ, 1946, т. 16, № 6, с. 737.
41. Пинес Б. Я. Усп. физ. наук, 1954, т. 52, № 4, с. 501.
42. Гегузин Я. Е., Лифшиц И. М. ФТТ, 1962, т. 4, № 5, с. 1326.
43. Гегузин Я. Е. Макроскопические дефекты в металлах. Металлургияиздат, 1962.
44. Лифшиц И. М., Слезов В. В. ЖЭТФ, 1958, т. 35, № 2, с. 479.
45. Лифшиц И. М., Слезов В. В. ФТТ, 1959, т. 1, № 9, с. 1401.
46. Nabarro F. R. N. Reports of the conference of the strength of solids, Phys. Soc., London, 1948, p. 75.
47. Herring C. J. appl. Phys., 1950, v. 21, № 5, p. 437.
48. Лифшиц И. М. ЖЭТФ, 1963, т. 44, № 4, с. 1349.
49. Лифшиц И. М., Шикин В. Б. ФТТ, 1964, т. 6, № 9, с. 2780.
50. Кнобеевский С. Т. ЖЭТФ, 1943, т. 13, № 6, с. 200.
51. Любов Б. Я., Фастов Н. С. ДАН СССР, 1952, т. 84, № 5, с. 939.
52. Кривоглаз М. А. ФММ, 1964, т. 17, вып. 2, с. 161.
53. Лурье Л. И. Пространственные задачи теории упругости, ГИТТЛ, 1955.
54. Эшелби Д. Континуальная теория дислокаций. ИЛ, 1963, с. 11.
55. Кривоглаз М. А., Масюкевич А. М., Рябошапка К. П. ФММ, 1967, т. 24, вып. 6, с. 1129.
56. Baroody E. M. J. Appl. Phys., 1967, v. 38, № 12, p. 4893.
57. Kelly R., Ruedl E. Phys. Stat. Sol., 1966, v. 13, № 1, p. 55.
58. Gulder M. E. J. Nucl. Mat., 1967, v. 23, № 1, p. 30.
59. Ruedl E., Kelly R. J. Nucl. Mat., 1965, v. 16, № 2, p. 89.
60. Tucker C. W., Norton F. J. J. Nucl. Mat., 1960, v. 2, p. 329.
61. Kelly R., Brown F. Acta Met., 1965, v. 13, p. 169.
62. Baner A. A. J. Nucl. Mat., 1964, v. 13, p. 75.
63. Кривоглаз М. А., Осинковский М. Е. ФММ, 1967, т. 24, вып. 5, с. 805.
64. Кривоглаз М. А. В сб. «Структура и свойства металлов» (сер. «Металлофизика»), вып. 31. Изд-во «Наукова думка», 1970, с. 37.
65. Кривоглаз М. А., Осинковский М. Е. ФММ, 1969, т. 28, вып. 1, с. 3.
66. Herring C. Physics of Powder Metallurgy. Mc Grow-Hill, N. Y. 1951.
67. Mullins W. W. J. Appl. Phys., 1957, v. 28, № 3, p. 333.
68. Чернов А. А. Кристаллография, 1956, т. 1, № 5, с. 583.
69. Nichols F. A. J. Nucl. Mat., 1968, v. 27, p. 137.

70. Фастов И. С. В сб. «Проблемы металловедения и физики металлов». (труды ЦНИИЧМ), № 5, Metallurgizdat, 1958, с. 595.
71. Eshelby D. Acta Metallurg., 1955, v. 3, p. 487.
72. Осиновский М. Е. В сб. «Диффузионные процессы в металлах». сер. «Металлофизика», № 25. Изд-во «Наукова думка», 1968, с. 55.
73. Гегузин Я. Е., Дзюба А. С. ФТТ, 1963, т. 5, с. 891.
74. Смолуховский М. В сб. «Броуновское движение». ОНТИ, 1939, с. 332.
75. Чандрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. ИЛ, 1947.
76. Пшеная-Северин С. В. ДАН СССР, 1954, т. 94, № 5, с. 865.
77. Swift D. L., Friedlanger S. K. J. Colloid Sci., 1964, v. 19, № 7, p. 621.
78. Hidy G. M. J. Colloid Sci., 1965, v. 20, № 2, p. 123.
79. Barnes R. S. J. Nucl. Mat., 1964, v. 11, p. 135.
80. Speight M. V. J. Nucl. Mat., 1964, v. 12, p. 216.
81. Gruber E. E. J. Appl. Phys., 1967, v. 38, № 1, p. 243.
82. Гегузин Я. Е., Бойко Ю. И., Парицкая Л. Н. ФММ, 1967, т. 24, № 3, с. 418.
83. Гегузин Я. Е., Симсонов С. С., Эйвазов Э. А. ФТТ, 1967, т. 9, № 5, с. 1440.
84. Nichols F. A. J. Appl. Phys., 1966, v. 37, № 7, p. 2805.
85. Nichols F. A. Acta Metallurg., 1967, v. 15, № 2, p. 365.
86. Barnes R. S. Phil. Mag., 1960, v. 50, p. 635.
87. Гегузин Я. Е., Кагановский Ю. С., Слезов В. В. J. Phys. Chem., Solids, 1969, v. 30, p. 1173.
88. Мак Лин Д. Границы зерен в металлах. Metallurgizdat, 1960.
89. Gladman T. Proc. Roy. Soc., 1966, v. 294, № 1438, p. 298.
90. Hillert M. Acta Metallurg., 1965, v. 13, № 3, p. 227.
91. Speight M. V., Greenwood G. W. Phil. Mag., 1964, v. 9, № 100, p. 683.
92. Ashby M. F., Centamore R. M. A. Acta Metallurg., 1968, v. 16, № 9, p. 1081.
93. Ashby M. F., Palmer J. G. Acta Metallurg., 1967, v. 15, № 2, p. 420.
94. Лариков Л. Н. В сб. «Вопросы физики металлов и металловедения». Изд-во АН УССР, 1960, № 11, с. 161.
95. Пинес Б. Я., Бадиян Е. Я., Хижиновой В. П. ФТТ, 1963, т. 5, № 10, с. 2859.
96. Зилинг К. К., Гранкин А. А. Изв. вузов. «Физика», 1968, № 11, с. 157.
97. Зилинг К. К. ФММ, 1966, т. 22, № 6, с. 931.
98. Koch E. F., Aust K. T. Acta Metallurg., 1967, v. 15, № 2, p. 405.
99. Napolitano A., Macedo P. B., Hawkins E. G. J. Amer. Ceram. Soc., 1965, v. 48, p. 613.
100. Fontana E. H., Plummer W. A. Phys. Chem. Glasses., 1966, v. 7, p. 139.
101. Кривоглаз М. А., Смирнов А. А. Теория упорядочивающихся сплавов. Физматгиз, 1958.

102. Manning J. R. Phys. Rev., 1962, v. 125, № 1, p. 103.
103. Darken L. S. Trans. AIME, 1948, v. 175, p. 184.
104. Bardeen J., Herring C. Atom Movements, ASM, 1951, p. 87.
105. Ле Клер А. Д. В сб. «Успехи физики металлов», вып. 1, Metallurgizdat, 1956, с. 224.
106. Bailly F., Marfaing V., Cohen-Solal G., Melngailis F. J. de Physique, 1967, v. 28, № 7, p. 573.
107. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Академиздат, 1945.
108. Lehores K. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, № 7, p. 1123.
109. Eshelby J. D., Newey C. W. A., Pratt P. L. Lidiard A. D. Phil. Mag., 1958, v. 3, № 1, p. 75.
110. Лифшиц И. М., Гегузин Я. Е. ФТТ, 1965, т. 7, № 1, с. 62.
111. Grimley T. B. Proc. Roy. Soc. 1950, v. A201, № 1064, p. 40.
112. Кривоглаз М. А. Укр. физ. журн., 1969, т. 14, № 1, с. 3.
113. Кривоглаз М. А. Укр. физ. журн., 1969, т. 14, № 1, с. 43.
114. Косевич А. М. ФТТ, 1965, т. 7, № 2, с. 451.
115. Кривоглаз М. А. ФТТ, 1968, т. 10, № 11, с. 3348.
116. Гегузин Я. Е., Овчаренко Н. Н. ДАН СССР, 1965, т. 163, с. 621.
117. Гегузин Я. Е., Овчаренко Н. Н., Семееонов С. С., Гвоздилов А. И. ДАН СССР, 1970, т. 193, № 6, с. 1286.
118. Гегузин Я. Е., Кагановский Ю. С. Коллоидный журнал, 1968, т. 30, № 5, с. 681.
119. Гегузин Я. Е., Парицкая Л. Н. ДАН СССР, 1961, т. 141, № 4, с. 833.
120. Гегузин Я. Е., Солунский В. И., Резник Л. М. ФТТ, 1965, т. 7, с. 802.
121. Косевич А. М., Маргвелашвили И. Г. Укр. физ. журн., 1969, т. 14, № 2, с. 289.
122. Гегузин Я. Е., Овчаренко Н. Н., Эйвазов Э. А. Укр. физ. журн., 1968, т. 13, № 4, с. 581.
123. Гегузин Я. Е., Солунский В. И. ФТТ, 1968, т. 10, № 12, с. 3670.
124. Гегузин Я. Е., Солунский В. И. ДАН СССР, 1964, т. 156, № 3, с. 644.
125. Гегузин Я. Е., Симеонов С. С. ФТТ, 1970, т. 12, № 3, с. 911.
126. Jeffries A. B., Zay C. D., Archer R. S. The science of Metals. N. Y., 1924, p. 95.
127. Burce J. E. Trans. AIME, 1948, v. 7, p. 2472.
128. Гегузин Я. Е. Физика спекания. Изд-во «Наука», 1967.
129. Hedges J. N., Mitchell I. J. Phil. Mag., 1953, v. 44, p. 223.
130. Dash W. C. J. Appl. Phys., 1956, v. 27, p. 1153.
131. Amelinckx S. Phil. Mag., 1956, v. 1, p. 296.
132. Amelinckx S., Van-der-Vorst W., Gevers R., Dekeyser W. Phil. Mag., 1955, v. 46, с. 450.
133. Амелинкс С. В сб. «Дислокации и механические свойства кристаллов». ИЛ, 1960, с. 21.
134. Кулон П., Фридель Ж. В сб. «Дислокации и механические свойства кристаллов». ИЛ, 1960, с. 477.

135. Фридель Ж. Дислокации. Изд-во «Мир», 1967.
136. Nicholson R. B. a. o. Acta Metallurg., 1960, v. 8, № 3, p. 172.
137. Weertman J. J. Appl. Phys., 1955, v. 26, № 10, p. 1213.
138. Weertman J. J. Appl. Phys., 1957, v. 28, № 3, p. 362.
139. Sherby O. D. Acta Metallurg., 1962, v. 10, № 1, p. 135.
140. Коттрелл А. Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. Металлургиздат, 1958.
141. Сб. «Исследование по жаропрочным сплавам». т. 9. Изд-во АН СССР, 1962.
142. Nachtrieb N. H. Adv. Phys., 1967, v. 16, p. 309.
143. Neercks R. W., Rati S. R., Ashby M. F., Barrand P. Acta Metallurg., 1969, v. 17, p. 1403.
144. Ashby M. F. Scripta Metallurg., 1969, v. 3, p. 843.
145. Ashby M. F. Scripta Metallurg., 1969, v. 3, p. 837.
146. Sautter F. K., Chaen E. S. Proc. 2nd Bolton Landing Conf. on oxide Dispersion Strengthening. Gordon and Breach, 1969, p. 495.
147. Слезов В. В., Левин Д. М. ФТТ, 1970, т. 12, № 8, с. 1748.
148. Гегузин Я. Е., Воробьева И. В. Укр. физ. журн., 1969, т. 13, № 9, с. 1496.
149. Гегузин Я. Е. Усп. физ. наук, 1957, в. 2, с. 218.
150. Churchmon A. T., Barnes R. S., Cottrell A. H. J. Nucl. Energy, 1958, v. 7, № 1—2, pp. 88—96.
151. Ball J. G. J. Inst. of Metals, 1956, v. 84, p. 239.
152. Слезов В. З., Шикин В. Б. ФТТ, 1946, т. 6, № 1, с. 7.
153. Агранович В. М., Михлин Э. Я. Атомная энергия, 1962, № 12, с. 385.
154. Семенов Л. И. Атомная энергия, 1963, т. 15, с. 404.
155. Barnes R. S. J. Nucl. Mater., 1964, v. 11, p. 2.
156. Rich J. B. a. o. J. Nucl. Mat., 1961, v. 4, p. 3.
157. Гегузин Я. Е., Парицкая Л. П. ФММ, 1961, т. 12, № 6, с. 900.
158. Гегузин Я. Е., Парицкая Л. Н. Порошковая металлургия, 1962, № 5, с. 20.
159. Дехтярева Э. В. В сб. «Эксперимент в технической минералогии и петрографии». Изд-во «Наука», 1966, с. 212.
160. Beck P. a. o. Trans. AIME, 1949, v. 180, p. 163.
161. Гегузин Я. Е. ДАН СССР, 1960, т. 135, № 4, с. 839.
162. Kingery W. D., Francois B. J. Amer. Ceram. Soc., 1965, v. 48, p. 546.
163. Nichols F. A. J. Appl. Phys., 1966, v. 37, № 13, p. 4599.
164. Brook R. J. Journ. of the Amer. Cer. Soc., 1969, v. 52, № 1, p. 36.
165. Nichols F. A. Journ. of the Amer. Cer. Soc., 1968, v. 51, № 8, p. 468.
166. McEwan J. R. Journ. of the Amer. Cer. Soc., 1962, v. 4, p. 37.
167. Goble R. L. J. Appl. Phys., 1961, v. 32, p. 793.
168. Ackerman K. J., Gilles R. W., Thorn R. J. J. Chem. phys., 1956, v. 25, p. 1089.
169. Monsour A. L. a. o. Powder Met., 1963, v. 12, p. 108.
170. Гегузин Я. Е., Семенов С. С. Укр. физ. журн., 1971, т. 16, № 3, с. 495.
171. Гегузин Я. Е., Кривоглаз М. А., Рябошапка К. П. ФММ, 1971, т. 31, № 1, с. 23.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
55	1 стр.	$\varphi_1 \approx \pi \varepsilon_L \cdot \theta \varepsilon_{\text{гв}}' 0$	$\varphi_1 \approx 0,45 \text{ эв. } 1$
85	3 св.	$\sigma \delta_{nn}$	$\delta \sigma_{nn}$
92	18 св.	$\frac{EF}{R^2}$	$\frac{F}{R^2}$
164	8 стр.	3,46	3,96
217	11 и 12 св.	\bar{D}	\tilde{D}
237	4 стр.	деформации) в случае упруго деформации
243	20 св.	$y = \frac{e(V_{\infty} V)}{kT}$	$y = \frac{e(V_{\infty} - V)}{kT}$
245	6, 11; 15 св.	r_1	r_{D_1}
252	19 стр.	$(L_1' + f_1' + L_2' f_2') \cdot$	$(L_1' f_1' + L_2' f_2')$
255	11 св.	$c_i' D_i'^* \ll \frac{a}{R} D_{Sl}^*$	$c_i' D_i'^* \gg \frac{a}{R} D_{Sl}^*$

Зак. 1