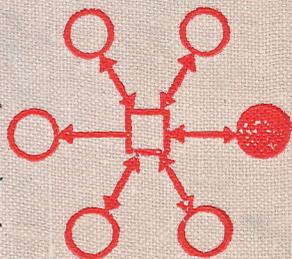


Б. С. БОКШТЕЙН
С. З. БОКШТЕЙН
А. А. ЖУХОВИЦКИЙ

ТЕРМОДИНАМИКА
И КИНЕТИКА
ДИФФУЗИИ
В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ



Б. С. БОКШТЕЙН,
С. З. БОКШТЕЙН,
А. А. ЖУХОВИЦКИЙ

ТЕРМОДИНАМИКА
И КИНЕТИКА
ДИФФУЗИИ
В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ



Москва
„МЕТАЛЛУРГИЯ“
1974

УДК 669.539.219.3

Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Жуховицкий А. А. М., «Металлургия», 1974. 280 с.

Диффузия — процесс, определяющий структуру и свойства металлов и, следовательно, их поведение в условиях эксплуатации.

В книге рассмотрено современное состояние физики диффузии на основе термодинамического анализа, сочетающегося с обсуждением кинетических факторов. Большое внимание уделено механизмам диффузии, роли дефектов в процессе диффузионного перемещения, влиянию структуры вещества и состояния электронов на кинетику диффузии. Рассмотрена роль диффузии в различных процессах.

Книга предназначена для научных работников и инженеров, специализирующихся в области металловедения и физики металлов, а также может быть использована студентами и аспирантами соответствующих вузов. Ил. 94. Табл. 37. Список лит.: 233 назв.

© Издательство «Металлургия», 1974.

Б $\frac{31102-095}{040(01)74}$ 112—74

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Глава I	
СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ФИЗИКИ ДИФфуЗИИ	
1. Описание диффузионного опыта	7
2. Основные этапы развития физики диффузии	9
3. Термодинамический и кинетический аспекты диффузионного перемещения атомов	14
Глава II	
ДИФфуЗИЯ КАК ПЕРЕХОД ЧЕРЕЗ БАРЬЕР	
1. Зависимость коэффициента диффузии от температуры	18
2. Применение теории абсолютных скоростей реакций	22
3. Динамические теории	30
4. Корреляция между параметрами самодиффузии и термодинамическими свойствами металла	39
Глава III	
МЕХАНИЗМЫ ДИФфуЗИИ И ДЕФЕКТЫ	
1. Механизмы диффузии	51
2. Равновесная концентрация вакансий	55
3. Источники и стоки вакансий	59
4. Связь между параметрами диффузии и характеристиками вакансий	81
5. Комплексы точечных дефектов	86
6. Методы исследования дефектов	99
7. Некоторые результаты исследования вакансий	111
8. Особенности диффузии по границам зерен	115
Глава IV	
ДИФфуЗИЯ И СЛУЧАЙНЫЕ БЛУЖДЕНИЯ	
1. Концепция случайных блужданий	124
2. Задача о достижении границ	129
3. Диффузионное уширение линий резонансного поглощения γ -квантов в твердых телах	133
4. Эффект корреляции	136
5. Изотопный эффект	147
Глава V	
ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ	
1. Теория Онзагера	152
2. Влияние внешних сил	154
1*	3

3. Диффузия в однокомпонентных и бинарных системах (самодиффузия, диффузия в твердых растворах, эффект Киркендалла)	156
4. Многокомпонентная диффузия	172
5. Термодиффузия в твердых растворах	173

Глава VI

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ДИФфуЗИЯ

1. Диффузия в аномальных о. ц. к. металлах	187
2. Объемный и электронный эффекты при диффузии примесей в разбавленных растворах	192
3. Связь между электронной структурой и диффузионными характеристиками	198
4. Межузельная диффузия в твердых растворах замещения	203

Глава VII

РОЛЬ ДИФфуЗИИ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ

1. Диффузия и движение дислокаций (деформация)	207
Переползание дислокаций	207
Полигонизация и диффузия	211
Получесть и диффузия	217
Движение большеугловых границ зерен	222
Проскальзывание по границам зерен	228
Диффузия и сверхпластичность	231
2. Диффузия и фазовые превращения	236
3. Диффузия и старение	242
4. Диффузия и испарение	261
Список литературы	274

ПРЕДИСЛОВИЕ

Диффузия в твердых телах является сложным процессом, который допускает множество толкований, относящихся к различным его аспектам. В последние годы собран большой экспериментальный материал по диффузии в металлах и сформулирован ряд новых теоретических концепций. Кроме общего развития физики металлов и, в частности, теории несовершенств кристаллической решетки, этому несомненно способствовало появление тонких физических методов исследования, позволивших получить новую и значительно более точную информацию о диффузионном процессе.

Цель книги — отразить различные концепции и по возможности охарактеризовать ситуацию в теории диффузии, сложившуюся в настоящее время. При этом авторы считали, что сочетание термодинамического анализа с рассмотрением кинетических факторов является наиболее рациональным способом обсуждения основных идей физики диффузии и наиболее важных опытов.

Основное внимание уделено механизмам диффузии, ее описанию на основе термодинамики необратимых процессов, связи диффузионной подвижности со структурой и электронными состояниями и кинетическим толкованиям.

Следует также отметить один важный аспект, объясняющий «заинтересованность» в диффузии. Диффузия дает ключ к описанию сложных

процессов и пониманию причин изменения свойств материалов в результате внутренних превращений и воздействия внешних полей (температурного, силового и т. д.). В последней главе сделана попытка оценить роль диффузии в различных процессах, особенно в процессах пластической деформации, т. е. движении дислокаций, старении и коагуляции фаз, испарении и т. д.

Охватить все вопросы теории диффузии в одной книге не представляется возможным. Поэтому не рассмотрены диффузии в многофазных системах, электроперенос, диффузия в многокомпонентных растворах и др.

Авторы благодарны Л. С. Швиндлерману за обсуждение раздела «Движение большеугловых границ зерен» и некоторых других, а также Я. Е. Гегузину за ценные советы, которые были даны при рецензировании рукописи.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ФИЗИКИ ДИФфуЗИИ

1. ОПИСАНИЕ ДИФфуЗИОННОГО ОПЫТА

Уравнения, формально описывающие диффузионное перемещение атомов, были написаны более 100 лет назад в 1855 г. Фиком. Никаких экспериментальных данных по диффузии в твердых телах тогда не существовало, и уравнения Фика были написаны применительно к молекулярной диффузии в жидких растворах и, вероятнее всего, по аналогии с законами Фурье и Ома, описывающими соответственно теплопроводность и электропроводность. Во всех этих случаях предполагается, что поток пропорционален некоторому градиенту. Так, согласно закону Фурье, поток тепла через единичную площадку (j_T) пропорционален градиенту температуры: $j_T = -\lambda \nabla T$, где λ — теплопроводность, а, согласно закону Ома, плотность потока заряда (j_e , электрический ток) пропорциональна напряженности электрического поля, т. е. градиенту потенциала: $j_e = -\sigma \nabla \phi$ (σ — электропроводность).

Соответственно первый закон Фика имеет вид:

$$\vec{j}_i = -D_i \nabla c_i, \quad (1)$$

где \vec{j}_i — плотность потока i -того компонента раствора;
 ∇c_i — градиент его концентрации;
 D_i — коэффициент диффузии.

Если $[c]$ -частиц (молей)/м³, то $[j]$ -частиц (молей)/с. Размерность коэффициента диффузии всегда L^2/t , т. е. м²/с. В большинстве справочников коэффициенты диффузии приведены в см²/с.

Классический диффузионный опыт заключается в том, что приводятся в контакт два металла, A и B , неограниченно растворимые друг в друге. Ограниченная растворимость и образование промежуточных фаз усложняют картину; в отсутствие растворимости диффузия, естественно, не происходит.

Несмотря на простоту этого опыта, он был впервые осуществлен лишь в конце прошлого века Робертс-Аустином, опубликовавшим в 1896 г. результаты исследования взаимной диффузии золота и свинца в твердом состоянии. С этого момента начались экспериментальные исследования процесса диффузии в металлах, развивавшиеся вначале очень медленно, а затем все быстрее. Как исторический курьез можно отметить, что первая система, в которой была исследована диффузия, является исключением из общих правил:

Параметры самодиффузии в Fe_{α}

$t, ^{\circ}C$	$D_0, \text{см}^2/\text{с}$	$E, \text{ккал/моль}^*$	Автор
650—850	530	67,1	Голиков, Борисов (1955 г.)
705—900	3,2	56,5	Боровский, Миллер, Щербак (1957 г.)
775—885	18	64,1	Леймони, Лакомб, Либанати (1957 г.)
706—895	118	67,2	Борг, Бирченал (1960 г.)
700—750	2,0	60,0	Буффингтон, Хирано, Коэн (1961 г.)
746—886	5,4	59,3	Ланге, Хесснер, Дан (1961 г.)
863—899	2,0	57,3	Грехем, Томлин (1963 г.)
700—900	12,0	66,3	Борисов, Голиков, Щербединский (1964 г.)
—	27,5	60,5	Джеймс, Лик (1965 г.)

* 1 ккал/моль = 4,2 КДж/моль.

много позднее было показано, что взаимная диффузия золота и свинца осуществляется значительно быстрее, чем в абсолютном большинстве других диффузионных пар. Учитывая технику тогдашнего эксперимента, эта случайность безусловно оказалась счастливой.

Заметный прогресс в экспериментальном изучении диффузии связан с применением радиоактивных изотопов. Впервые они были использованы Хевеши и др., а также Загрубским еще в 20-х годах, однако по настоящему широко метод «меченых атомов» стал применяться для исследования диффузии уже после второй мировой войны. Этому способствовало использование материалов высокой чистоты, открытие большого числа новых изотопов и усовершенствование методов работы с ними (нанесение изотопов, снятие слоев, методы детектирования, автордиография и т. д.). Было опубликовано также много способов расчета коэффициентов диффузии. Наряду с методами исследования объемной диффузии появилась возможность выделения диффузионных потоков вдоль поверхности кристалла, по границам зерен и фаз, а впоследствии и по дислокационным трубкам, и определения соответствующих коэффициентов.

В результате, как показано в обзоре [1], удалось при измерении коэффициентов диффузии добиться точности около 2% для $D \geq 10^{-11} \text{см}^2/\text{с}$. Однако это — уровень лучших мировых стандартов. Практически точность определения коэффициентов диффузии в большинстве случаев хуже. Следует с осторожностью относиться к утверждениям многих авторов, что ошибка в определении энергии активации диффузии (E) составляет \pm несколько сот малых калорий. Расхождение данных разных авторов даже за последние 10—15 лет достаточно велико, причем расхождение в абсолютных значениях D , как правило, меньше, чем в E и особенно в D_0 .

В качестве иллюстрации в табл. 1 приведены результаты исследования параметров самодиффузии Fe_{α} несколькими авторами¹.

Энергии активации различаются на 10 ккал/моль; а предэкспоненциальные факторы на два порядка.

Позднее возможности исследования взаимной диффузии расширились весьма заметно в связи с появлением и относительно широким распространением микрорентгеновских анализаторов.

Следует также упомянуть появившуюся возможность получения информации с помощью других резонансных методов: ядерного магнитного резонанса, ядерного гамма-резонанса — эффекта Мессбауэра, рассеяния тепловых нейтронов и т. д.

К концу пятидесятых годов исследования диффузии в твердых телах развивались по трем основным направлениям:

1. Разработка методов измерения и измерение коэффициентов диффузии в различных системах;
2. Развитие теории диффузии, т. е. улучшение способов описания и разработка моделей, трактующих физику процессов, происходящих при элементарном акте диффузионного скачка;

¹ Все работы выполнены после 1955 года; данные взяты из [2], всюду метод радиоактивных изотопов.

3. Изучение и анализ различных процессов, протекающих по диффузионной кинетике, и влияния структурных дефектов на кинетику диффузионного перемещения.

В этой главе мы коротко рассмотрим основные этапы развития и современное состояние физики диффузии.

2. ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ФИЗИКИ ДИФФУЗИИ

В развитии физики диффузии в кристаллах было несколько моментов, когда формулировались новые фундаментальные представления.

Перечень фундаментальных представлений бесспорно следует начинать с применения к процессу диффузии модели случайных блужданий. Впервые это было сделано в 1905 г. Эйнштейном; позднее проблема многократно обсуждалась разными исследователями. Перемещаясь совершенно случайным образом, частица удаляется от своего первоначального положения так, что средний квадрат смещения пропорционален времени:

$$\langle R^2 \rangle \approx Dt. \quad (2)$$

В первоначальном рассмотрении принимали, что радиус — вектор движущейся частицы может принимать любые значения и изменяться произвольно (континуальная теория). В дальнейшем был рассмотрен случай, когда координата частицы принимает ряд дискретных значений — в этом варианте теории диффузия представляет собой последовательность скачков определенной длины, причем вероятность и направление каждого последующего скачка не зависят от предыдущего. На основе этой модели можно связать коэффициент самодиффузии с длиной и частотой атомных скачков.

Однако в большинстве ситуаций, реально осуществляющихся в кристаллах, последовательные скачки атомов связаны между собой, так что атом совершает не вполне случайные, а скоррелированные блуждания, при которых каждый последующий скачок зависит от того, каким был предыдущий. Это приводит к уменьшению коэффициента диффузии на корреляционный множитель или фактор корреляции. Представление о факторе корреляции было введено Бардином и Херрингом [3] и явилось основным развитием модели случайных блужданий, а также послужило началом целого потока исследований.

Следующим важным шагом в развитии физики диффузии можно считать применение теории переходного состояния к элементарному акту диффузионного скачка [4]. Этот подход оказался чрезвычайно плодотворным. Введя представление о диффузионном скачке как активированном процессе, связанном с преодолением барьера, теория переходного состояния допускает, что в каждый момент существует равновесие между атомами в узлах решетки и атомами на вершине барьера (в переходном состоянии). Благодаря этому допущению стало возможным применение мощного аппарата статистической термодинамики к диффузионному скачку. В результате оказалось, что частота диффузионных скачков пропорциональна больцмановскому множителю $\exp(-E/kT)$, где E — высота барьера, т. е. вероятности перехода через барьер, которая может быть в принципе рассчитана статистическими методами, если задаться какой либо моделью переходного состояния.

Теория переходного состояния подтвердила, что для температурной зависимости коэффициента диффузии справедливо уравнение Аррениуса, ранее установленное для скорости химической реакции:

$$D = D_0 \exp(-E/kT), \quad (3)$$

где D_0 — предэкспоненциальный фактор;
 E — энергия активации, рассчитанная на один атом.

Обе величины не зависят от температуры. Важнейший результат теории переходного состояния заключается в том, что частота атомных скачков выражается не через энергию, а через гиббсову свободную энергию барьера, причем энергия активации диффузии равна изменению теплосодержания системы, в которой происходит диффузионный скачок, а предэкспоненциальный фактор содержит энтропийный член.

Связь между энергией активации и высотой потенциального барьера, преодолеваемого атомом при скачке, служит качественным основанием многих полезных корреляций. Наиболее ценной среди них для оценок оказалась корреляция между энергией активации самодиффузии и температурой плавления:

$$\frac{E}{kT_{пл}} \approx 18.$$

Как видно из рис. 1, значения энергии активации для подавляющего большинства металлов удовлетворительно укладываются в корреляционную полосу шириной $\pm 20\%$.

Теория переходного состояния позволила оценить порядок величины коэффициента самодиффузии вблизи температуры плавления. Для большинства металлов (и не только металлов) он составляет 10^{-8} , реже 10^{-7} см²/с. Для металлов с г. ц. к. решеткой коэффициент самодиффузии несколько меньше, чем для о. ц. к. Коэффициент диффузии примесей (в разбавленном растворе), как правило, несколько больше коэффициента самодиффузии растворителя, отличаясь от него в пределах одного порядка. От этого правила возможны очень яркие отклонения, речь о которых пойдет ниже.

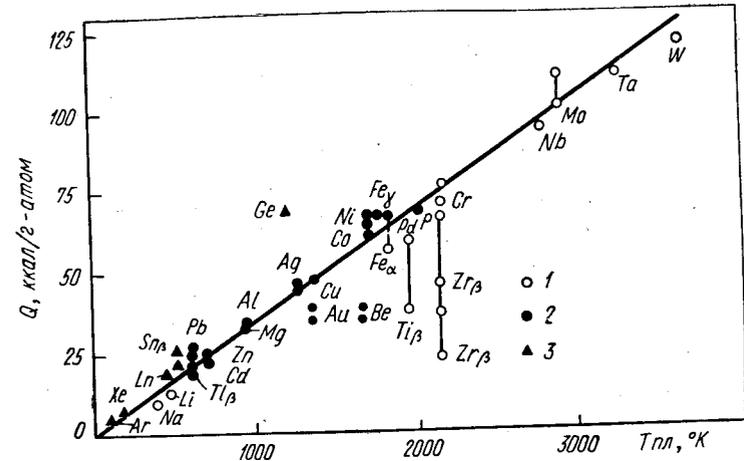


Рис. 1. Зависимость энергии активации самодиффузии от температуры плавления: для металлов, имеющих о. ц. к. (1), г. ц. к. и г. п. (2), а также другие решетки (3)

Величины, входящие в выражение для диффузионных параметров, приобретают конкретное физическое содержание в том случае, если известен механизм диффузии или по крайней мере о нем высказаны какие-то предположения. Следует отметить, что вопрос о том, каким способом перемещаются атомы в плотноупакованных кристаллических решетках, — не прост, а ответ на него — не тривиален. Основной тип движения, которое совершают атомы в кристаллах, — малые колебания около положения равновесия. Такие колебания не приводят к диффузии.

Прогресс в этом направлении является следующим крупным шагом в развитии физики диффузии и связан в основном с идеями Френкеля [5] относительно роли дефектов решетки, в особенности вакансий, в процессе диффузионного перемещения атомов. Рассмотрение роли вакансий оказалось весьма плодотворным. Оно позволило, во-первых, понять наиболее распространенный механизм диффузионного переноса, заключающийся в обмене местами между атомом и вакансией. Во-вторых, оказалось возможным связать параметры диффузии с характеристиками вакансий. В частности, коэффициент самодиффузии пропорционален равновесной концен-

трации вакансий, а энергия активации диффузии (E) равна сумме энергий образования (H_v^i) и перемещения (H_v^m) вакансий $E^- = H_v^i + H_v^m$.

Основным аргументом в пользу вакансионного механизма диффузии принято считать эффект Киркендалла. Открытие этого эффекта положило начало целому направлению работ, связанных с исследованием процессов, развивающихся в «диффузионной зоне», т. е. области, где возникают интенсивные диффузионные потоки. Эти работы привели к обнаружению эффектов порообразования (эффект Френкеля) и залечивания пор, различных эффектов диффузионного спекания и разбухания [6], сегрегации примесей и т. д.

Более детальный анализ обнаруженных явлений показал, что необходимы сведения о направлении вакансионных потоков в кристаллах, следовательно, об источниках и стоках вакансий в диффузионной зоне и их относительной эффективности. Исследование этой проблемы позволило сформулировать условия, при которых в кристаллах возникает и в течение более или менее длительного времени сохраняется неравновесная концентрация вакансий. Исследование связи между скоростью диффузионного перемещения атомов и характеристиками дефектов является в настоящее время одним из важнейших направлений физики диффузии.

Наряду с исследованием механизмов диффузии развивались способы описания процесса, улучшалась «феноменология» диффузии. Продвижение в этом направлении связано в основном с применением термодинамики необратимых стационарных процессов — теории Онзагера. Важнейший вклад, который внесла термодинамика необратимых процессов в теорию диффузии, связан, во-первых, с обоснованием представления о том, что движущей силой диффузионного перемещения атомов в растворе является не градиент концентрации, а градиент химического потенциала ($\nabla\mu$), т. е. $J_i \approx L_i \nabla\mu$. Анализ коэффициента пропорциональности (кинетического коэффициента, L_i) явился развитием концепции подвижности. Согласно этой концепции коэффициент диффузии i -того компонента в разбавленном растворе $D_i = U_i kT$ (U_i — подвижность, т. е. скорость, которую приобретает частица i -того сорта под действием единичной силы).

Во-вторых, из теории Онзагера следует, что поток i -того компонента зависит от всех имеющихся в системе градиентов (той же размерности), т. е. в изотермической многокомпонентной системе не только от градиента химического потенциала атомов i -того сорта ($\nabla\mu_i$), но и от градиентов химических потенциалов частиц всех остальных сортов ($\nabla\mu_k$, где $k \neq i$), включая вакансии. В неизотермической системе следует также учитывать непосредственное влияние на поток вещества градиента температуры; в электрическом поле — градиента потенциала и т. д.

Среди различных результатов, полученных с помощью термодинамики необратимых процессов, следует отметить анализ процесса диффузии в бинарных системах. Уравнения Онзагера позволили наиболее полно описать диффузию в многокомпонентных системах,

хотя физический смысл появляющихся при этом коэффициентов остается невыясненным. Наконец, метод Онзагера оказался чрезвычайно (и может быть наиболее) плодотворным для описания перекрестных эффектов, связанных с действием двух или более градиентов, по крайней мере один из которых не является градиентом концентрации или химического потенциала. Наибольшие успехи здесь связаны с исследованием термодиффузии (одновременное действие ∇c и ∇T) и электропереноса (∇c и $\nabla \varphi$; φ — электрический потенциал).

Таким образом, процесс развития физики диффузии в XX в. был весьма интенсивным и достаточно плодотворным как в смысле идей, так и приложений. В результате этого к концу пятидесятих годов были сформулированы многие важные закономерности диффузии в форме правил, по крайней мере частично априорных. Эти правила приобрели постепенно статус законов, так что заметное отклонение от них воспринималось как криминал и ставило под сомнение достоверность экспериментальных данных.

В результате у многих исследователей возникло ощущение, что «в физике диффузии делать нечего», хотя конечно оставалось еще много важных прикладных задач, связанных с применением известных закономерностей к сложным процессам в «реальных» материалах, с разработкой оптимальной технологии: режимов термической обработки, легирования и т. д.

Однако в конце пятидесятих и начале шестидесятих годов один за другим стали появляться вполне надежные экспериментальные факты, которые нанесли сильный удар по этим представлениям. Наряду с увеличением точности диффузионного эксперимента решающую роль здесь сыграло расширение числа исследуемых объектов и диапазона условий опыта (давления, температуры), а также появление достаточно тонких методов исследования дефектов решетки и электронного строения. Надо полагать, что у каждого исследователя имеются свои представления относительно географии «больных точек». Нам кажется, что к наиболее ярким «диффузионным аномалиям» следует отнести результаты исследования самодиффузии и диффузии примесей в некоторых металлах с о. ц. к. решеткой [7]. К их числу первоначально относили Ti_B , Zr_B , U_γ а впоследствии и другие. Для них не выполняется уравнение Аррениуса: энергия активации диффузии растет с температурой и в низкотемпературной области составляет около 60% от $18 kT_{пл}$. Предэкспоненциальный фактор низок: $D_0 \leq 10^{-3}$ см²/с. Наконец, некоторые примеси диффундируют в аномальных о. ц. к. металлах очень быстро, на два порядка быстрее, чем атомы при самодиффузии (в «нормальных» металлах эта разница находится в пределах одного порядка). Так ведет себя, например, кобальт в Ti_B и U_γ , хотя коэффициент самодиффузии урана в сплаве U_γ с кобальтом почти не отличается от чистого U_γ .

Вторая крупная аномалия касается результатов исследования диффузии некоторых благородных и переходных элементов (Cu, Au, Ag, Fe, Co) в многовалентных растворителях III и IV групп

периодической системы (Pb, Sn, In, Tl). Во всех случаях коэффициент диффузии примеси по крайней мере на три порядка больше коэффициента самодиффузии, а энергия активации составляет от $1/3$ до $1/2$ от энергии активации самодиффузии.

Появились и другие результаты, причины которых остаются пока непонятными. К ним можно причислить, в частности, распределение концентрации примеси в окрестности границы зерна, которое не подчиняется закону $\exp(-\alpha x^2)$, следующему из решения диффузионной задачи (x — координата, нормальная линии границы). Непонятными остаются некоторые результаты, полученные при исследовании эффекта Киркендалла, — в отдельных случаях расчет приводит к отрицательным значениям одного из парциальных коэффициентов диффузии, что, естественно, лишено физического смысла. Вызывают удивление большие времена установления равновесной концентрации вакансий, которые наблюдаются при некоторых условиях в чистых металлах и особенно в сплавах. Ниже мы рассмотрим эти результаты более подробно.

В настоящее время надежно установлено довольно большое число экспериментальных фактов, которые являются «аномальными», поскольку не укладываются в существующие представления. Таким образом, положение дел в области физики диффузии совсем не так благополучно, как казалось лет 10—15 назад. Во многих случаях истинное понимание сути явлений еще отсутствует и его заменяет совокупность аналогий, эмпирических правил и приближенных оценок.

В такой ситуации представляется полезным обсудить основные идеи, на которых зиждется сегодняшнее описание процесса диффузионного перескока, свод диффузионных законов, и выделить те ограничения, которые в этих правилах заложены. Ввиду сложности диффузионных процессов в твердых телах целесообразно попытаться совместить термодинамический анализ с рассмотрением кинетических факторов, связанных со структурным состоянием материала. Такой подход к проблеме диффузионной подвижности в твердых телах является, по-видимому, наиболее рациональным.

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ ДИФфуЗИОННОГО ПЕРЕМЕЩЕНИЯ АТОМОВ

На первый взгляд кажется, что привлечь термодинамику для описания диффузии невозможно из принципиальных соображений. Действительно, термодинамика — наука о равновесии. Законы термодинамики применимы к макроскопическим системам, находящимся в состоянии равновесия. Определение понятия «термодинамическое равновесие» включает, в частности, требование, чтобы через систему не проходили никакие потоки. А диффузия связана с переносом массы и является процессом, существенно необратимым. В состоянии равновесия диффузионные потоки должны исчезать.

Тем не менее термодинамическое описание — как способы подхода к явлению, так и способы расчета параметров — оказалось

чрезвычайно полезным для рассмотрения диффузионного перемещения атомов, а связи между термодинамикой и теорией диффузии — достаточно многообразными. Это многообразие диктуется несколькими обстоятельствами:

1. Диффузионное перемещение тесно связано с наличием в кристалле дефектов, в первую очередь вакансий. Как было отмечено в п. 2, коэффициент диффузии пропорционален концентрации вакансий. Расчет равновесной концентрации вакансий — типичная задача термодинамики, поскольку эту концентрацию находят из условия минимума гиббсовой свободной энергии кристалла. Аналогично можно оценить концентрацию более сложных дефектов: бивакансий, комплексов вакансия—атом (или атомы), примеси и т. д.

Даже если в кристалле имеются неравновесные вакансии, термодинамика весьма облегчает анализ ситуации, ибо помогает оценить их количество, если известна предыстория образца, и разобратся в направлении возникающих вакансионных потоков. Термодинамика утверждает, что вакансии перемещаются в участки, где их химический потенциал (парциальная молярная свободная энергия) имеет наименьшее значение. Построив соответствующие модели (например, учитывая энергию упругих напряжений), можно оценить работу перемещения вакансий и мощность возникающих вакансионных потоков.

2. Связь между диффузионными характеристиками и термодинамическими свойствами системы предлагает теория абсолютных скоростей реакций. Согласно этой теории диффузионный скачок соответствует переходу через некоторый барьер (переходное состояние), в котором перескакивающий атом находится в равновесии с остальной решеткой. Благодаря такому подходу оказывается возможным применение и термодинамических, и статистических методов расчета. На этих же предположениях основаны все попытки учета кооперативного характера диффузионного скачка. Последовательное развитие модели переходного состояния позволяет искать связи между диффузионными параметрами (энергия активации предэкспонента) и термодинамическими свойствами системы (температура испарения, температура плавления, различные термодинамические температуры, упругие модули и т. д.). Удовлетворительное (в большинстве случаев) совпадение предсказаний теории с экспериментом оправдывает предположения, лежащие в основе теории, хотя априорно они кажутся недостаточно обоснованными.

3. Теория Онзагера позволила построить весьма общую феноменологическую схему, включающую многокомпонентные системы перемещение неравновесных дефектов, диффузию в поле сил, диффузию при наличии иных градиентов, кроме градиента концентрации, и т. п. Столь общий подход создал основу для анализа граничности применимости некоторых существующих описаний (например, уравнений Фика, Даркена и других).

Таким образом, термодинамика представляет прочный каркас на котором строится современная теория диффузии. Вместе с тем такое описание, будучи чрезвычайно общим, не позволяет достаточно

четко выяснить физический смысл возникающих параметров (энтальпии или энергии активации, энтропийных множителей, теплот переноса и т. д.). В некоторых случаях (многокомпонентные системы, совокупное действие нескольких полей) для определения всех коэффициентов даже не удается указать достаточного количества практических осуществимых экспериментов.

Это вообще характерно для термодинамического описания; конкретные механизмы лежат за его пределами. Задача расчета коэффициентов, определяющих диффузионный поток, в рамках конкретных моделей — задача кинетики. Статистические методы позволяют связать диффузионные параметры с характеристиками атомов и молекул, а теория строения вещества — рассчитать эти характеристики. Диффузионные параметры можно также найти из опыта путем непосредственного измерения скорости процесса при различных температурах.

Вместе с тем такого статистико-термодинамического описания недостаточно. Хотя диффузионное перемещение в той или иной форме включает в себя полный или частичный разрыв связей между перескакивающим атомом и соседями, однако опыт показывает, что для анализа диффузионной подвижности в реальных сплавах и в реальных условиях знания равновесных характеристик, т. е. величин энергий связей, мало. Необходима более детальная информация о характере связей, возникающих между различными атомами и между атомами и дефектами, их пространственном распределении — «направленности». Физически ясно, что «жесткие», направленные связи менее благоприятны для диффузии, чем «гибкие», ненаправленные. Тип и свойства возникающих связей определяются в первую очередь электронной структурой атомов и дефектов, тесно связанной с их расположением в кристалле — структурой реального кристалла.

Недостаточно также знать равновесную концентрацию дефектов в системе. Необходимо иметь сведения о пространственном распределении дефектов (например, вакансий), которые могут быть локализованы в тех или иных областях кристалла. Необходимо иметь информацию о влиянии на диффузионную подвижность неравновесных дефектов, следовательно, и о причинах их возникновения, их устойчивости (релаксационных свойствах), взаимодействии с источниками и стоками, возможности возникновения различных ассоциаций дефектов и т. д.

Иначе говоря, диффузионное перемещение тесно связано со структурой твердого тела, с наличием в нем дефектов и весьма существенно зависит от их типа, количества, расположения и перемещения.

Простейшей и убедительной иллюстрацией является самодиффузия. Отношение энергии активации самодиффузии к теплоте испарения для металлов с данным типом решетки является величиной приблизительно постоянной. В этом соотношении проявляется термодинамический фактор. Однако во многих случаях энергия активации меняется значительно сильнее, чем теплота испарения. Так, при

плавлении энергия активации самодиффузии меняется более чем на порядок, а теплота испарения — очень мало.

Еще более ярким является влияние малых количеств примесей на самодиффузию растворителя. Это влияние — следствие кинетического фактора, так как термодинамические свойства растворителя практически остаются постоянными. Подвижность атомов растворителя изменяется в результате того, что в окрестности их возникают искажения решетки (если атомные объемы примеси и растворителя заметно отличаются) или искажения электронной плотности (при заметном отличии электронного распределения) или же по каким-либо другим «структурным» причинам. Как следствие, самодиффузия происходит в неоднородной среде, содержащей области разной подвижности, и эффективный коэффициент диффузии может существенно измениться.

Точно так же нельзя понять быструю диффузию по границам зерен на основе термодинамики, не привлекая кинетических факторов, структурных аргументов. Отличие энергии атомов в границе от их энергии в теле зерна¹ недостаточно велико, чтобы объяснить огромное отличие коэффициентов диффузии (на несколько порядков при температурах около $0,6-0,7 T_{пл}$ и больше — при более низких температурах).

Таким образом, скорость диффузии подвержена воздействию как термодинамического (изменение энергии связи, активности и других термодинамических свойств), так и кинетического (изменение подвижности за счет изменения атомной и электронной структуры) факторов. Поэтому совместное привлечение обоих подходов представляется наиболее рациональным способом обсуждения основных идей теории диффузии, результатов диффузионных измерений, связей между диффузионными характеристиками и свойствами материалов.

Вместе с тем следует иметь в виду, что указанные связи весьма сложны для анализа, и к полученным при таком анализе результатам (основные из них были перечислены в п. 2) следует относиться с известной осторожностью. Термодинамические соотношения, которыми мы пользуемся для описания диффузии, всегда носят макроскопический характер. Элементарный же акт диффузии развивается в микроскопических пространственно-временных масштабах. Многие предположения, которые делаются при анализе (например, о равновесии между перескакивающим атомом и решеткой), недостаточно обоснованы. Что же касается моделей, применяемых для расчета кинетических коэффициентов, то область их применимости, естественно, ограничена, поскольку многие факторы, особенно структурные, не поддаются детальному учету.

Поэтому, хотя теоретический анализ приводит в большинстве случаев к результатам, согласующимся с экспериментами и даже

¹ Приближенно о нем можно судить по величине поверхностного натяжения, значение которого для границ зерен в типичных металлах составляет несколько сот эрг/см².

позволяющим делать некоторые предсказания, однако всегда можно ждать, что появится экспериментальный факт, противоречащий этим результатам. И не следует, по-видимому, особенно удивляться, если такие экспериментальные факты действительно появляются.

ГЛАВА II ДИФфуЗИЯ КАК ПЕРЕХОД ЧЕРЕЗ БАРЬЕР

1. ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФфуЗИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Многочисленные эксперименты показали, что температурная зависимость коэффициента диффузии описывается законом Аррениуса:

$$D = D_0 \exp(-E/kT), \quad (3)$$

где предэкспоненциальный фактор (D_0) и энергия активации (E) не зависят от температуры. Таким образом, формально коэффициент диффузии меняется с температурой, как скорость химической реакции, для которой и было первоначально получено уравнение типа (3). Обычно экспериментальную зависимость $D(T)$ спрямляют в координатах $\ln D$ против обратной температуры (T^{-1}) и определяют параметры D_0 и E .

Все привыкли к тому, что зависимость должна спрямляться. Фраза «точки удовлетворяют уравнению Аррениуса» стала настолько обиходной, что само уравнение рассматривается как некий постулат теории, или во всяком случае нечто, имеющее фундаментальное теоретическое обоснование. Мы специально обсудим степень этой фундаментальности, однако не следует забывать, что исторически уравнение Аррениуса было получено не для диффузии, а для константы скорости химической реакции.

Важно отметить, что измерения, о которых шла речь выше, обычно (во всяком случае до недавнего времени) проводили при высоких температурах и в довольно узком интервале температур. Расширение интервала температур привело к многочисленным отклонениям от закона Аррениуса.

Причины этих отклонений можно разделить на три группы. Первая из них связана с наложением на объемную диффузию потоков по дефектным областям (путям ускоренной диффузии или путям «коротких циркуляций», как их называют, по аналогии с задачей электропроводности в неоднородном образце). Главными из них являются границы зерен, затем — одиночные дислокации и различные более сложные дислокационные образования, границы фаз и т. д. Энергия активации диффузии по дефектным областям значительно меньше, чем в объеме, поэтому при низких температурах вклад соответствующих диффузионных потоков становится заметным или даже преобладает. Наложение на объемную диффузию

диффузии по дефектам приводит к заметным отклонениям от закона Аррениуса, прямая ($\lg D - T^{-1}$) загибается кверху в области низких температур (рис. 2). Для измерения собственно объемной диффузии остается сравнительно узкий интервал, примерно от $0,7T_{пл}$ до $T_{пл}$, либо следует пользоваться очень чистыми и хорошо отожженными монокристаллами.

Однако и в этом случае наблюдаются отклонения от закона Аррениуса (рис. 3). Вторая группа причин отклонений относится к вполне конкретному объекту, так называемым «аномальным»

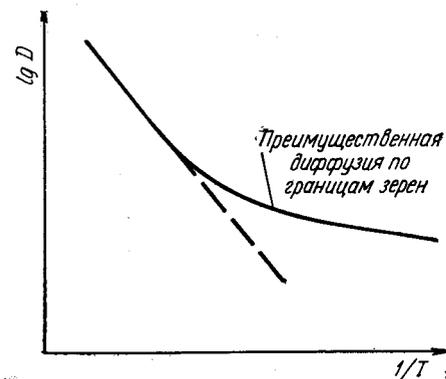


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии в объеме и по границам зерен

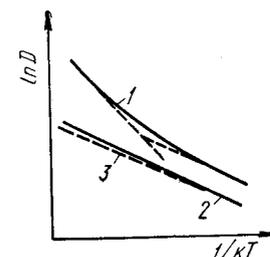


Рис. 3. Отклонения от закона Аррениуса:

- 1 — аномальные металлы;
- 2 — нормальные металлы;
- 3 — моновакансионный вклад

металлам с о. ц. к. решеткой. Третья группа, вызывающая слабую кривизну аррениусовской прямой, наблюдается для многих (возможно для большинства) нормальных металлов, например для никеля. Она связана, по-видимому, с наложением на моновакансионный других механизмов, например диффузии по бивакансиям. Подробнее об этом будет сказано в гл. III.

Ирония судьбы заключается в том, что все три группы причин действуют на прямую ($\lg D - T^{-1}$) сходным образом, делая ее вогнутой. И хотя влияние их весьма отлично по величине, все же выделить одну от другой не всегда просто. Тем более что нет гарантии, что перечень возможных причин исчерпан.

Несмотря на вышесказанное, следует констатировать, что для большого числа систем, как при самодиффузии, так и при диффузии в разбавленных растворах, закон Аррениуса выполняется, иногда в довольно широком интервале температур (например, для примесей внедрения азота или углерода в Fe_α от комнатной температуры до $700^\circ C$, с вполне удовлетворительной, во всяком случае по современным стандартам, точностью. Можно, по-видимому, утверждать, что если доминирует единственный механизм объемной диффузии и в исследуемом интервале температур не происходит фазовых превращений, то температурная зависимость коэффициента диффузии подчиняется закону Аррениуса.

Каковы же теоретические основания этого закона?

Мы будем исходить из того, что при любом механизме диффузии коэффициент диффузии пропорционален среднему числу скачков, совершенных атомом в единицу времени (Γ):

$$D = ga^2\Gamma,$$

где g — геометрический множитель, зависящий от типа решетки; a — длина перескока.

В этом случае задача сводится к обсуждению температурной зависимости частоты диффузионных скачков.

Общий подход к решению поставленной задачи заключается в том, что диффузионный переход атома в кристалле рассматривают как мономолекулярную реакцию разрыва одной связи в многоатомной молекуле. Такой подход широко используют в теории скоростей химических реакций. Поскольку в кристалле почти все степени свободы являются колебательными¹, естественно, что определяющую роль в диффузии играют колебания атомов, колебательный спектр кристалла.

Следует отметить, что диффузионное перемещение атомов в кристалле — очень сложное явление. Корректное описание диффузионного перемещения находится на стыке крайней мере трех трудных вопросов физики кристаллов: теории связи, теории колебаний кристаллов с дефектами и теории ангармонизма.

Действительно, диффузионный скачок означает ослабление большого числа связей. Современная теория твердого тела не дает возможности количественно рассчитывать связи в металлах, особенно переходных, даже в простой модели парных взаимодействий с центральными силами.

При диффузионном скачке смещение атомов из положения равновесия очень велико, оно достигает значений, сопоставимых с периодом решетки. Между тем колебания атомов носят гармонический характер лишь при малых отклонениях от положения равновесия, вблизи дна потенциальной ямы. Следовательно, колебание, приводящее к диффузионному скачку, содержит большой ангармонический вклад. Кроме того, диффузионный скачок всегда происходит в области решетки, содержащей дефект. Между тем даже гармоническая теория колебаний для решеток с дефектами разработана только для простых случаев и большая часть расчетов выполнена для модельных систем.

Многие из этих трудностей только сформулированы, и строгой теории пока не существует. Однако уже достигнутый прогресс дает основания для известного оптимизма.

В развитии теории, описывающей зависимость $D(T)$, можно выделить три этапа: приближение ячеек (модель Эйнштейна), теорию переходного состояния и динамические теории.

В простейшем варианте задача решается средствами элементарной статистики. Рассмотрим кристаллическую решетку в модели

¹ В N атомном кристалле из общего числа $3N$ степеней свободы ($3N - 6$) колебательных; $N = 6,03 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро.

Эйнштейна как набор независимых гармонических осцилляторов, колеблющихся с одинаковой частотой $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\gamma}{m}}$ (γ — силовая постоянная, вторая производная потенциала по смещению; m — масса атома).

Зависимость потенциальной энергии от координаты имеет вид, изображенный на рис. 4, т. е. представляет собой потенциальный барьер. Точки x_1 и x_2 на этом рисунке соответствуют стабильным положениям атома (в узле кристаллической решетки для твердых растворов замещения или в междоузлиях — для твердых растворов внедрения). В этих положениях атом совершает гармонические колебания с частотой $\nu \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Очевидно, что значительное смещение атома из положения равновесия требует затраты потенциальной энергии, поэтому оно мало вероятно. Однако эта вероятность отлична от нуля. Если предположить, что атомные осцилляторы подчиняются статистике Больцмана, то вероятность набрать энергию, большую высоты барьера (E), равна $\exp(-E/kT)$. В такой модели среднее число переходов из точки x_1 в точку x_2 в единицу времени, т. е. частота диффузионных скачков, равна произведению частоты колебаний на вероятность перехода через барьер. Таким образом:

$$\Gamma = \nu \exp(-E/kT). \quad (5)$$

Подставляя (5) в (4), получим уравнение Аррениуса:

$$D = D_0 \exp(-E/kT), \quad (6)$$

в котором энергия активации совпадает с высотой потенциального барьера, а предэкспоненциальный множитель (D_0) пропорционален частоте колебаний ($D_0 = ga^2\nu$). Энергия активации является параметром теории и ее берут из опыта. Что касается D_0 , то оценка ($a \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$) дает разумное значение $10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ или $10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$.

Разумеется, такой подход является чрезмерно упрощенным. Помимо того, что вся модель основана на гармоническом приближении, в ней рассматривается набор независимо колеблющихся осцилляторов. Между тем для того, чтобы колеблющийся атом совершил диффузионный скачок, его смещение, как отмечалось выше, должно вырасти до величины, соизмеримой с периодом решетки. Немыслимо представить, чтобы при таком смещении атома (и последующем переходе в соседний узел) его соседи остались безучастны к происходящему.

Наконец, в приведенном выводе потенциальный барьер вводят априорно, как опытный факт. Теория не дает никаких оснований для его оценки; следовательно, нет надежды найти в рамках теории связь между энергией активации и другими физическими величинами.

Потенциальная энергия

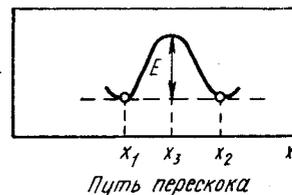


Рис. 4. Схема потенциального барьера

Эти трудности были в значительной мере преодолены благодаря применению к акту диффузионного скачка теории абсолютных скоростей реакций или представления о переходном состоянии. Теория переходного состояния остается пока единственной, дающей возможность проводить количественные оценки параметров диффузионного скачка.

2. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ АБСОЛЮТНЫХ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ

Эта теория была первоначально предложена Эйрингом [4] для расчета скорости химической реакции. Согласно этой концепции химическая реакция или какой-либо другой протекающий во времени процесс заключается в переходе от начального состояния (начальной конфигурации атомов) к конечному при непрерывном изменении соответствующих координат. Лондон еще в 1928 году предположил, что почти все химические превращения являются «адиабатическими» в том смысле, что они не сопровождаются изменением квантового состояния электронов ($\psi = \text{const}$, волновая функция постоянна), и в любой момент расстояния между ядрами отвечает минимуму энергии. Тогда потенциальная энергия взаимодействующих частиц зависит только от межатомных расстояний, и задача в принципе может быть решена методами квантовой механики. Если вычислить энергетическую карту реакции, т. е. потенциальную энергию для всех возможных конфигураций, то превращение должно протекать по некоторому пути вдоль этой поверхности. Всегда существует промежуточная критическая конфигурация, по достижении которой система имеет равную единице вероятность дойти до конца превращения. Эта критическая конфигурация называется, как известно, активированным комплексом или переходным состоянием и соответствует верхней точке перевала на пути реакции.

Активированный комплекс можно рассматривать как обыкновенную молекулу с обычными термодинамическими свойствами, за исключением одного: она обладает особой поступательной степенью свободы — поступательное движение вдоль координаты реакции приводит к распаду, т. е. к исчезновению переходного состояния. Сделаем такие допущения, т. е. предположим что в каждый момент существует равновесие между исходными веществами и переходными состояниями (п. с.), а движение через барьер приводит к распаду (следовательно, равновесия между переходными состояниями и продуктами превращения не существует):

исходные вещества \rightleftharpoons п. с. (*) \rightarrow продукты превращения.

Тогда можно с помощью статистических методов найти концентрацию активированных комплексов (n^*) и скорость их перехода через перевальную точку. Этого достаточно для расчета скорости превращения.

Простейший способ применения такой схемы к атомным перескокам был предложен Вертом [8] и Зинером [9]. В их модели атом, имеющий три колебательные степени свободы в исходном (x_1) и конечном (x_2) состояниях, в переходном представляет собой

также осциллятор, но уже с двумя степенями свободы, колеблющийся в плоскости yz , перпендикулярной к направлению перескока. Изменение потенциальной энергии вдоль пути превращения показано на рис. 4. Однако атом не представляет собой изолированную систему, поскольку он взаимодействует со всеми остальными атомами кристалла. Поэтому следует ввести потенциальную энергию зависящую как от координат перескакивающего (x, y, z), так и все остальных атомов: ($q_1, q_2, q_3 \dots$) — $\Phi(x, y, z, q_i)$.

Рассмотрим ансамбль атомов в кристалле, которые могут находиться в потенциальном поле типа, изображенного на рис. 4. Эти атомы могут быть межузельные атомы или атомы, расположенные около вакансий. В каждый момент есть равновесие между n^* в переходном состоянии и n_1 в стабильном состоянии x_1 :

$$n_1 \rightleftharpoons n^* \rightarrow n_2.$$

Скорость реакции, ω , т. е. суммарное число перескоков всех атомов в единицу времени, можно записать, как

$$\omega = \alpha n^* \frac{\langle v_x \rangle}{\delta},$$

а частоту (или вероятность) перескока одного атома

$$\omega = \frac{\omega}{n_1} = \alpha \frac{n^*}{n_1} \frac{\langle v_x \rangle}{\delta},$$

где n^* — число активированных комплексов в единице объема на отрезке длиной δ , соответствующем переходному состоянию;

n_1 — число атомов в единице объема в исходном состоянии, до перескока (в окрестности x_1);

α — коэффициент прозрачности барьера ($\alpha \approx 1$ в классическом случае и $\alpha > 1$ из-за туннельного эффекта; в дальнейшем считаем $\alpha = 1$);

$\langle v_x \rangle$ — средняя скорость на отрезке δ в направлении x_1, x_2 .

В соответствии с распределением Больцмана

$$\langle v_x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} v_x \exp(-mv_x^2/2kT) dv_x}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-mv_x^2/2kT) dv_x} = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2},$$

где m — масса атома.

Вводя поверхностную концентрацию переходных состояний $n_3 = n^*/\delta$, получим

$$\omega = \frac{n_3}{n_1} \langle v_x \rangle.$$

Теперь вычислим n_3/n_1 .

Среднее число частиц (отображающих точек) в некоторой области фазового пространства пропорционально сумме состояний Z или функции распределения P . Поскольку атомы в переходном состоянии и в исходном находятся в равновесии, то

$$\frac{n_3}{n_1} = \frac{P_3^{(2)}}{P_1^{(3)}}, \quad (12)$$

где $P_3^{(2)}$ и $P_1^{(3)}$ — функции распределения для колеблющегося атома в активированном состоянии 3 и стабильном 1 (нижние индексы).

Верхние индексы показывают, что число степеней свободы в этих состояниях различно: 2 и 3 соответственно; в переходном состоянии одна колебательная степень свободы заменена поступательной.

Полагая, что кинетическая энергия частиц в точках x_1 и x_3 одинакова, оставим в P только потенциальную энергию φ , тогда

$$\frac{n_3}{n_1} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\varphi(x_3, y, z, q_i)/kT] dy dz dq_i}{\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\varphi(x_1, y, z, q_i)/kT] dx dy dz dq_i}. \quad (13)$$

В гармоническом приближении можно разложить $\varphi(x, y, z, q_i)$ в ряд в окрестности $x = x_1$ и ограничиться двумя членами:

$$\varphi(x, y, z, q_i) = \varphi(x_1, y, z, q_i) + \frac{\gamma}{2} (x - x_1)^2. \quad (14)$$

Здесь

$$\gamma = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right)_{x=x_1}, \quad \text{а} \quad \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_{x=x_1} = 0.$$

После интегрирования

$$\frac{n_3}{n_1} = \left(\frac{\gamma}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cdot \frac{P_3^{(2)}}{P_1^{(2)}}. \quad (15)$$

Так как гиббсова свободная энергия

$$G = -kT \ln P \quad (16)$$

и частота колебаний

$$\gamma = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\gamma}{m} \right)^{1/2}, \quad (17)$$

то

$$\omega = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G^m}{kT}\right), \quad (18)$$

где ΔG^m (рис. 5) — разница свободных энергий осциллятора, колеблющегося в плоскости yz соответственно при абсциссах x_3 и x_1 ,

или работа обратимого изотермического и изобарического перевода атома, свободно колеблющегося в плоскости yz , из x_1 в x_3 . Таким образом, частота скачков определяется не просто энергией (точнее энтальпией или теплотой) активации, как в теории Аррениуса, а свободной энергией активации перемещения (migration). Предэкспоненциальный множитель в частоте скачков в формуле (15) непосредственно содержит энтропию активации перемещения:

$$\omega = \nu \exp\left(\frac{S^m}{k}\right) \exp\left(-\frac{H^m}{kT}\right) \quad (19)$$

[в дальнейшем значок разности (Δ) будем опускать и писать S вместо ΔS , H вместо ΔH и т. д.].

До конца пятидесятых годов все расчеты частоты перескоков были основаны на теории переходного состояния. В результате применения этих представлений удалось добиться значительного прогресса в описании диффузионного перемещения, в частности, получить ряд полезных полуэмпирических корреляций между диффузионными характеристиками (D_0 , E) и другими свойствами кристалла — мы рассмотрим их ниже. Однако и в самой модели, и в полученном результате содержится значительное число ограничений, в том числе фундаментального характера.

Основное возражение против всех моделей, основанных на теории абсолютных скоростей реакций, следующее: для того чтобы имел смысл определение термодинамических свойств переходного (активированного) состояния (его энергии, энтропии, объема и т. д.) оно должно существовать достаточно долго по сравнению со временем полной термической релаксации решетки в некотором объеме вокруг перевальной точки. Иначе говоря, атом должен забираться на барьер достаточно медленно, так чтобы каждое промежуточное состояние (включая состояние на вершине барьера) было равновесным.

Помимо этого, основного, при выводе формулы (19) сделан целый ряд других допущений. Перечислим их:

1. Используется гармоническое приближение. Это — общий недостаток всех диффузионных расчетов; всюду задача считается линейной. Учет ангармонизма приближает нас к реальной картине колеблющегося кристалла. Ангармонические поправки могут быть весьма существенны для диффузии, поскольку n -й член в разложении потенциальной энергии $\sim hv(u/a)^{n-2}$ (u — амплитуда смещения, a — длина перескока). В перевальной точке $u \approx a/2$ критическая амплитуда смещения далеко выходит за пределы действия гармонического закона. Как показано в работе [10], наибольшее влияние должны оказывать 4-й и 6-й члены в разложении потенциальной энергии (все нечетные члены исчезают): они — одного порядка вели-

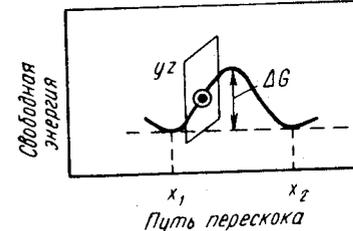


Рис. 5. Изменение свободной энергии системы с осциллятором, совершающим диффузионный скачок.

чины и в приближении больших смещений их вклад доходит до 75% от вклада второго члена разложения [см. (14)]. Однако пока попытки учета ангармоничности не привели к осязаемым результатам.

2. Используется адиабатическое приближение, следовательно, подразумевается, что электронная конфигурация атома в основном и переходном состоянии одна и та же. Для переходных металлов с незаполненной *d*-оболочкой это не очевидно. Известно, например, что при комнатной температуре титан, цирконий и уран испытывают при сжатии кристаллографическое превращение: решетка превращается в более плотноупакованную. Изменение расстояния между соседними атомами соизмеримо с происходящим при диффузионном перескоке.

3. Не учитываются квантовые эффекты. Впрочем, вероятно, они существенны при более низких температурах [11] или для диффузии легких примесей.

4. По существу рассматривается индивидуальный перескок, несмотря на то, что потенциальное поле, в котором осуществляется перескок в модели Верта—Зинера, включает координаты других атомов, кроме перескакивающего.

Попытку учета кооперативности перескока предпринимали последователи Верта—Зинера и авторы динамических теорий. Однако, как мы увидим, полученные ими результаты громоздки и практически исключают возможность простого физического анализа.

Между тем учет коллективного характера элементарного акта диффузионного скачка хотя бы в простой форме бесспорно представляет большой интерес.

Обычно считают, что избыточная энергия, которую имел атом в перевальной точке, диссипирует, не влияя на поведение соседних атомов. Можно, однако, рассмотреть ситуацию, когда эта энергия (*H*) идет на нагрев некоторого окружающего объема (*V'*) кристалла, содержащего *N'* атомов, сообщая каждому из них дополнительную вероятность перескока:

$$\alpha \approx \exp\left(-\frac{H}{k(T+\Delta T)}\right) - \exp\left(-\frac{H}{kT}\right). \quad (20)$$

Величину ΔT можно оценить макроскопически:

$$\Delta T = \beta \frac{Q}{c_v N'}, \quad (21)$$

где $Q = Hn^*$ — энтальпия активации *n* перескакивающих частиц в объеме, для которого вводится теплоемкость c_v ; β — коэффициент порядка единицы.

Поскольку *N'*-соседей перескакивающего атома приобретают дополнительную вероятность перескока, то в выражении для частоты перескоков появится дополнительный множитель, равный

$$1 + N'\alpha + N'^2\alpha^2 + \dots = \frac{1}{1-N'\alpha} \quad (22)$$

при условии, что $N'\alpha < 1$.

Соответственно относительное изменение коэффициента диффузии составит

$$\frac{D' - D}{D'} = N'\alpha. \quad (23)$$

Эффект возрастает с увеличением энергии *Q* и уменьшается с ростом теплоемкости кристалла и числа атомов (*N'*), вовлекаемых в перескок (с увеличением $N'\alpha$ убывает быстрее, чем N' растет). Поскольку N' — дискретная величина, максимум эффекта отвечает $N' = 1$, т. е. прямой передаче энергии одному атому. Возникающая ситуация физически эквивалентна неразветвленной цепи в теории цепных процессов. Эффект сказывается на величине D_0 , она растет. Условия, при которых реализовывался бы аналог разветвленной цепи, могли бы привести к уменьшению энергии активации диффузии.

Рассмотренная модель — не более чем грубый, качественный подход к проблеме. В ней не учтена конечная скорость распространения энергии, вероятность ее диссипации без возбуждения атома (обрыв цепи), число атомов N' остается величиной неопределенной и т. д. Нам хотелось главным образом обратить внимание на важность проблемы учета изменения состояния частиц, окружающей среду, которая совершает диффузионный скачок.

В работе [12] была сделана оценка средней длительности ($\langle \tau \rangle$) случайного «всплеска» энергии (большее энергии активации) на одной из взаимодействующих между собой частиц твердого тела в зависимости от структурных (координационное число *Z*, объем Ω и число степеней свободы элементарной ячейки *n*) характеристик и дебаевской длины волны (λ_D). Колебания частиц описывали в рамках статистической теории с непрерывным спектром, обрывающимся на дебаевской частоте. По $\langle \tau \rangle$ и средней скорости переноса энергии в системе оценивался средний объем (*V*) области, из которой на протяжении этого времени подводится энергия к атому, преодолевающему потенциальный барьер. Оценки показали, что этот объем намного превосходит объем элементарной ячейки и обладает большим числом степеней свободы.

Оказалось, что в рассмотренной модели выполняется закон Аррениуса, причем

$$D_0 = D_{00} \exp(\alpha E^p); \quad (24)$$

$$D_{00} = \frac{\gamma Z^2 \lambda}{16\pi\beta n \lambda_D^3} \left(\frac{k\theta_D}{E}\right)^2 \frac{\langle x^2 \rangle k\theta_D}{h}, \quad (25)$$

где $p \approx 1$;

α, γ — численные коэффициенты, зависящие от типа решетки (α зависит также от *Z*, Ω и λ_D);

β — безразмерный коэффициент (порядка единицы) — по существу все четыре величины являются подгоночными параметрами теории. Остальные величины имеют простой физический смысл: $\langle x^2 \rangle$ — средний квадрат смещения атома при элементарном скачке, его можно принять равным квадрату периода решетки, и θ_D — дебаевская температура.

Теория правильно описывает линейную связь между $\ln D_0$ и E (см. ниже) и позволяет делать некоторые полезные оценки (например, объяснить большое различие D_0 для Fe_γ и Fe_α при сравнительно малой разнице E). Однако большое число параметров, не соответствующее простоте модели, значительно снижает ценность полученного результата.

В дальнейшем были развиты более строгие подходы, свободные от многих ограничений теории переходного состояния. Однако все они являются развитием теории переходного состояния в том смысле, что каждый из них вводит промежуточное (критическое) состояние; предполагается, что, когда система находится в этом состоянии, вероятность завершения скачка равна единице. Поэтому расчет частоты скачков при данной температуре сводится к оценке скорости достижения этого промежуточного состояния.

Наибольшую известность получила работа Виньярда [13], в которой вместо модели изолированного атома достаточно строго вводится приближение многих тел с использованием равновесной статистики.

В кристалле, имеющем N степеней свободы, рассматривается совокупность n атомов, которую перескакивающий атом возмущает (принимается, что $n = \frac{1}{3} N$, т. е. возмущаются все атомы).

Согласно Эйрингу, для этого случая частоту перескоков атома, находящегося по соседству с вакансией или в междоузлии, можно записать следующим образом:

$$\omega = \frac{P_3^{*(N-1)}}{P_1^{(N)}} \cdot \frac{kT}{h} \exp(-E/kT), \quad (26)$$

где k — постоянная Больцмана;
 h — постоянная Планка.

Как и раньше, нижний индекс характеризует состояние, а верхний — число степеней свободы, так что в знаменателе (26) стоит функция распределения системы в исходном (стабильном, устойчивом) состоянии с N степенями свободы, а в числителе — в переходном (активированном), с $(N-1)$ степенями свободы колебательного движения. Одна колебательная степень свободы заменена поступательной вдоль пути реакции, так что

$$P^{*(N)} = P^{*(N-1)} \cdot P_{\text{пост}}. \quad (27)$$

Знак * показывает, что уровни отсчета энергии в стабильном и активированном состоянии различны: $P^* = P \exp(-E/kT)$. Таким образом, E — разница нулевых уровней колебательной энергии (энергии невозмущенных уровней) в исходном и переходном состоянии.

Мы видим, что предлагается модель, по существу эквивалентная модели Верта—Зинера, и к ней применяют классическую статистику. Однако объектом статистического рассмотрения являются не отдельные атомы, каждый из которых может совершить перескок, если флуктуация колебательной энергии станет достаточно велика,

а все n атомов кристалла, имеющего N колебательных степеней свободы ($n = \frac{1}{3} N$).

Если энергия каждого колебания $\varepsilon_i = nh\nu_i$, то функция распределения для одной i -той степени свободы колебательного движения запишется в виде

$$P_i^{(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{nh\nu_i}{kT}\right) = \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)\right]^{-1} \quad (28)$$

($n = \infty$ соответствует непрерывному спектру свободного атома). Поскольку колебания независимы,

$$P^{(N)} = \prod_{i=1}^N P_i^{(1)} \quad (29)$$

и для стабильного состояния

$$P_1^{(N)} = \prod_{i=1}^N [1 - \exp(-h\nu_i/kT)]^{-1}. \quad (30)$$

Для переходного состояния Виньярд вводит новые частоты колебаний ν_i^* , так что

$$P_3^{*(N-1)} = \prod_{i=1}^{N-1} [1 - \exp(-h\nu_i^*/kT)]^{-1}. \quad (31)$$

Подставляя (30) и (31) в (26), получим

$$\omega = \frac{\prod_{i=1}^{N-1} [1 - \exp(-h\nu_i^*/kT)]^{-1}}{\prod_{i=1}^N [1 - \exp(-h\nu_i/kT)]^{-1}} \cdot \frac{kT}{h} \exp(-E/kT). \quad (32)$$

При достаточно высоких температурах ($kT \gg h\nu$) выражения в квадратных скобках можно разложить в ряд и, ограничиваясь линейными членами разложения, получить

$$\omega = \frac{\prod_{i=1}^{N-1} (kT/h\nu_i^*)}{\prod_{i=1}^N (kT/h\nu_i)} \cdot \frac{kT}{h} \exp(-E/kT) \quad (33)$$

$$\text{или} \quad \omega = \nu^{**} \exp(-E/kT), \quad (34)$$

где

$$\nu^{**} = \frac{\prod_{i=1}^N \nu_i}{\prod_{i=1}^N \nu_i^*}. \quad (35)$$

Эту формулу несколько иным путем¹ получил Виньярд. Частота перескоков экспоненциально растет с температурой. Энергия активации равна разнице потенциальных энергий системы в переходном и стабильном состоянии. Это — принципиальное отличие (34) от результата Верта—Зинера, в который входила разница свободных энергий.

Частота ν^{**} в выражении (34) — величина весьма сложная и весьма отличная (в принципе), например, от частоты колебаний гармонического осциллятора (сходство ограничивается одинаковой размерностью);

ν^{**} — это отношение произведения N частот нормальных колебаний равновесной решетки к произведению $(N - 1)$ частоты нормальных колебаний решетки в состоянии, когда ее потенциальная энергия имеет критическое значение (на вершине барьера).

В теории Виньярда не используются термодинамические аргументы [типы формул (7), (12), (16)], поэтому нет необходимости требовать, чтобы на всех стадиях скачка сохранялось равновесие. Переходное состояние, которое было верхней точкой на кривой свободной энергии системы, теперь представляет собой особую конфигурацию атомов в кристалле, такую, для которой скачок сопровождается наименьшим увеличением потенциальной энергии. Энергия активации как раз равна этому увеличению потенциальной энергии. Однако для кристалла, в котором атомы занимают эту особую конфигурацию, Виньярд ввел новый набор частот, что собственно и привело к появлению ν^{**} . Хотя эти частоты математически определены, однако они не осуществляются в реальном кристалле, поскольку соответствующая им конфигурация неустойчива. Поскольку такого набора частот в кристалле не бывает, их нельзя определить из опыта, поэтому величина частотного множителя (ν^{**}) и его зависимость от свойств решетки остаются неопределенными.

3. ДИНАМИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ

Новый элемент в расчет температурной зависимости частоты перескоков был внесен Райсом [14] и Манли [15], разработавшими так называемые динамические теории диффузии, которые подчеркивают микроскопический характер процесса перескока. Этот подход, как и предыдущие, также вводит представление о критическом состоянии и основан на теории мономолекулярных реакций Слетера.

В динамических моделях смещение каждого атома из стабильного положения рассматривается как результат суперпозиции большого числа независимых нормальных колебаний (бегущих волн). Поскольку в каждом нормальном колебании принимают участие все атомы решетки, кооперативность скачка вводится автоматически.

Усреднение смещения i -го атома по всем нормальным колебаниям, т. е. учет влияния всех бегущих волн, не даст в результате нулевого смещения, если атом расположен по соседству с дефектом.

¹ Используемый нами способ был предложен в работе [2].

Для усреднения можно использовать и классическую, и квантовую статистику. В последнем случае диффузия окажется результатом флуктуации числа фононов, имеющих определенным образом ориентированные волновые векторы.

С помощью статистики, применяемой уже не к атомам, а к нормальным координатам (или фононам), оценивается вероятность того, что мигрирующий атом и атомы, его окружающие, получат такие амплитуды смещения, которые позволят мигрирующему атому совершить скачок. Так, в плоской квадратной модели (рис. 6) атом 1 перескочит в вакансию, если амплитуда его колебания вдоль оси x будет достаточно большой (достигнет критического значения q), скачок будет направленным, и остальные атомы (2, 3) расступятся также в нужном направлении.

Математически это можно записать так. Смещение (x_i) атома i из стабильного положения равно (в гармоническом приближении)

$$x_i = \sum_k \alpha_{ik} \sqrt{\varepsilon_k} \cos 2\pi (\nu_k t + \delta_k), \quad (36)$$

где ε_k , ν_k и δ_k — энергия, частота и сдвиг фазы k -ой колебательной моды (сдвиги по фазам распределены случайны);

α_{ik} — весовой множитель;
 $\alpha_{ik} \sqrt{\varepsilon_k}$ — амплитуда смещения i -того атома под действием k -ой моды.

Внутренняя энергия системы

$$U = \sum_k \varepsilon_k. \quad (37)$$

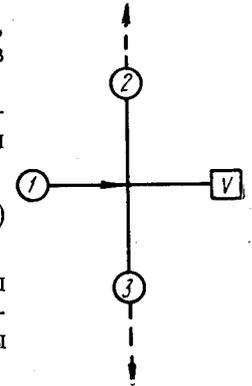


Рис. 6. Схема (плоская модель) иллюстрирующая конфигурацию атомов (1-3) при перескоке (v-вакансия). Пунктирными стрелками показаны направления смещения атомов)

Скачок произойдет при совпадении двух событий: амплитуда колебаний (смещение) рассматриваемого атома (дадим ему № 1) достигнет критического значения ($x_1 \geq q_1$) и одновременно соседи образуют «дыру», т. е. займут положения, благоприятствующие скачку. Обозначим вероятность первого события W_1 , а второго — P' . Райс подчеркнул, что при этом амплитуды смещения соседей, даже ближайших n , должны быть значительно меньше, чем у атома, совершающего перескок. Соответственно вероятность иметь такие амплитуды гораздо больше, чем атому 1 достигнуть $x_1 \geq q_1$; другими словами, «дыра» образуется чаще, чем атом этим пользуется. Следовательно, отмеченные два явления можно считать независимыми, поэтому средняя частота скачков

$$\omega = \omega_1 P'. \quad (38)$$

Оценка ω_1 приводит к следующему результату:

$$\omega_1 = \sqrt{\nu^2} \exp(-q_1^2 / \sum \alpha_{1k}^2 \varepsilon_k), \quad (39)$$

где

$$\bar{v}^2 = \frac{\sum_k \alpha_{1k}^2 \bar{v}_k^2}{\sum_k \alpha_{1k}^2 \bar{v}_k}, \quad (40)$$

т. е. $\sqrt{\bar{v}^2}$ — частота, усредненная по амплитудам нормальных колебаний (или фононов), а член в круглых скобках определяется критическим смещением и, очевидно, связан с энергией активации скачка.

При достаточно высоких температурах средняя энергия колебаний равна kT и выражение (39) можно записать в виде

$$\omega_1 = \bar{v} \exp(-E_0/kT), \quad (41)$$

где E_0 — одна из составных частей энергии активации скачка;

$$E_0 = q_1^2 / \sum_k (\alpha_{1k})^2.$$

Вместо выражения (40), очевидно, получим

$$\bar{v}^2 = \sum_k (\alpha_{1k}^2 \bar{v}_k^2) / \sum_k \alpha_{1k}^2.$$

Таким образом, можно сказать, что в рамках динамических теорий скачков — результат такой флуктуации в равновесной решетке, при которой один атом приобретает большую амплитуду смещения в нужном направлении, а окружающие атомы раздвигаются и дают ему дорогу, так что он может перескочить в соседнюю вакансию, не вызывая очень большого увеличения потенциальной энергии решетки.

Никаких ограничений на время перескока такой подход не накладывает.

Мы рассмотрим динамические расчеты несколько подробнее, хотя следует отметить, что результирующие выражения имеют довольно сложный вид и не слишком полезны для расчета частоты перескоков.

Согласно работе [13] оценим P' , т. е. вероятность благоприятного смещения n -соседей.

Согласно статистической механике, вероятность найти частицу 2 в элементе объема $d\tau_2$ в окрестности x_2 (x_2 — смещение), частицу 3 в $d\tau_3$ в окрестности x_3 и т. д. до частицы n равна

$$P' = P^{(n)}(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{\int \dots \int \exp(-\varphi/kT) d\tau_{n+1} \dots d\tau_N}{\int \dots \int \exp(-\varphi/kT) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N}. \quad (42)$$

Здесь $\varphi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ — потенциальная энергия. Следует помнить, что смещение каждого атома зависит от всех нормальных координат.

Удобно разложить выражение (42) на члены, относящиеся к каждой частице в отдельности. Вероятность того, что атом k сместится

на x_k и одновременно атом l сместится на x_l — $P^{(2)}(x_k, x_l)$, можно записать в виде

$$P^{(2)}(x_k, x_l) = P^{(1)}(x_k) P^{(1)}(x_l) g_{kl}^{(2)}, \quad (43)$$

где $P^{(1)}$ — вероятность для одного атома, но $g_{kl}^{(2)}$ — функция парной корреляции.

При полностью независимых смещениях $g_{kl}^{(2)} = 1$.

Выражение типа (43) можно записать для любой пары атомов. Аналогичным образом для смещения трех атомов

$$P^{(3)}(x_k, x_l, x_m) = P^{(1)}(x_k) P^{(1)}(x_l) P^{(1)}(x_m) \times g_{kl}^{(2)} g_{lm}^{(2)} g_{km}^{(2)}. \quad (44)$$

Окончательно

$$P^{(n)}(x_1, x_2, \dots, x_n) = \prod_{j=1}^n P^{(1)}(x_j) \prod_{k=l}^n g_{kl}^{(2)}(x_k, x_l). \quad (45)$$

Любая из вероятностей $P^{(1)}(x_j)$ относится уже к одному атому, и с точностью до постоянного коэффициента ее можно по аналогии с выражением (41) написать в виде

$$P^{(1)}(x_j) = \exp(-E_j/kT), \quad (46)$$

где

$$E_j = \frac{q_j^2}{\sum_k \alpha_{jk}^2}. \quad (47)$$

Теория не позволяет написать выражение для функции парной корреляции в явном виде. Чисто формально Райс пишет:

$$g_{kl}^{(2)} = \exp(-G_{kl}^2/kT), \quad (48)$$

сопоставляя функции g некоторое (неизвестное) изменение свободной энергии системы, связанное с одновременной флуктуацией смещений (x_k, x_l) .

Объединяя (38), (41), (45) и (46), получим

$$\omega = \bar{v} \exp(-E_0/kT) \prod_j \exp(-E_j/kT) \prod_{k>l} g_{kl}^{(2)} \quad (49)$$

или с учетом (48)

$$\omega = \bar{v} \exp\left(-\frac{E_0 + \sum_j E_j + \sum_{k>l} G_{kl}^2}{kT}\right). \quad (50)$$

Результат (50) по форме напоминает привычное выражение для частоты перескоков (19):

$$\omega = v \exp\left(\frac{S^m}{k}\right) \exp\left(-\frac{H^m}{kT}\right),$$

где, учитывая, что $G = H - TS$,

$$H^m = E_0 + \sum_j E_j + \sum_{k>l} H_{kl}^{(2)}, \quad (51)$$

$$S^m = S_{kl}^{(2)}. \quad (52)$$

Чисто формальное сходство (50) с результатом теории переходного состояния не должно вводить в заблуждение. У Верта—Зинера ΔG^m имеет ясный (хотя и не простой для оценки) смысл работы изотермического и изобарического перевода атома в перевальную точку против сил связи. Уравнение (50) не имеет ясного физического смысла, и его применение для количественного описания диффузии, если и возможно, то во всяком случае чрезвычайно затруднено.

В работе [14] вычислено сразу число скачков в единицу времени (ρ) для распределения с заданными энергиями нормальных колебаний, соответствующими благоприятной конфигурации; затем вычисляли среднее значение ρ для всех распределений энергий по N колебательным модам — это и есть искомая частота скачков:

$$\omega = \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \rho \exp\left(-\sum_1^N \varepsilon_i/kT\right) \prod_1^N d\left(\frac{\varepsilon_i}{kT}\right). \quad (53)$$

Получается трудно обозримый результат:

$$\omega = \bar{v} \xi \exp\left[-\frac{1}{kT} \sum_{i,k}^n (A^{-1})_{ik} x_i x_k\right], \quad (54)$$

где по-прежнему

$$\bar{v}^2 = \sum (\alpha_{1k} v_k)^2 / \sum \alpha_{1k}^2 \quad (55)$$

и ξ зависит от α_{1k} , детерминанта A_{ij} и средних смещений $\langle x_j \rangle$:

$$\xi = \left(\frac{\sum_1^N \alpha_{1k}^2}{\det A_{ij}}\right)^{1/2} \prod_{j=2}^n \frac{\langle x_j \rangle}{\sqrt{\pi kT}}. \quad (56)$$

Мы не будем обсуждать выражений (53)—(56). Только отметим, что в гармоническом приближении

$$(A^{-1})_{ij} \approx \frac{1}{2} \gamma_{ij}, \quad (57)$$

где γ_{ij} — тензор упругих сил, действующих между атомами, так что потенциальная энергия $\varphi = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \gamma_{ij} x_i x_j$. Поэтому энергия активации перемещения, фигурирующая в формуле (54), — выражение под знаком суммы в квадратных скобках — имеет порядок величины изменения упругой энергии, связанного со смещением n атомов вокруг перескакивающего, и может быть вычислена, если известны силовые постоянные γ_{ij} .

В работе [16] скорость скачков оценивали в динамическом при приближении Райса и Манли, а также с помощью равновесной статистики (по Виньярду). Автор приходит к выводу, что, несмотря на отличие в трактовке конфигурации атомов решетки во время скачка, соответствующей минимуму потенциальной энергии, результаты в обоих случаях совпадают.

Оценивая ситуацию в целом, отметим, что постановка задачи в динамических теориях кажется целесообразной благодаря введению более рациональных координат. Однако развитие общей теории дошло до стадии, когда количественные результаты стали плохо обозримыми, а физическая интерпретация чрезвычайно затруднена.

Лишь в последнее время появились некоторые основания для сдержанного оптимизма. Оказалось, что можно упростить ситуацию, сохранив при этом основное достоинство динамических теорий — возможность расчета частоты атомных скачков из фононного спектра — точного, если он известен, или приближенного, например, дебаевского. Наиболее яркой иллюстрацией являются две работы, одну из которых [17] мы рассмотрим здесь, а вторую в гл. V.

Автор работы [17] основывается на обычных представлениях динамических теорий, описанных выше. Для расчета частоты перескоков он использует формулу типа (39):

$$\omega = \left(\frac{\sum_{v,\lambda} v^2 |x_{v,\lambda}^0|^2}{\sum_{v,\lambda} |x_{v,\lambda}^0|^2}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{q^2}{\sum_{v,\lambda} |x_{v,\lambda}^0|^2}\right). \quad (58)$$

В данном случае использовано гармоническое приближение. Каждая гармоническая мода с частотой v , длиной волны λ и амплитудой $x_{v,\lambda}^0$ дает вклад в перемещение рассматриваемого атома вдоль координаты x :

$$x(t) = \sum_{v,\lambda} x_{v,\lambda} = \sum_{v,\lambda} x_{v,\lambda}^0 \exp(2\pi i v t). \quad (59)$$

В гармоническом приближении величина x испытывает флуктуации в огромном диапазоне, с максимальной амплитудой до $10^{10} a$ в кристалле, содержащем $N \approx 10^{24}$ узлов (a — период решетки). Флуктуации с $x \approx a$, достаточные (априорно) для диффузионного скачка, будут происходить, естественно, более часто.

Как обычно, считается, что диффузионный скачок происходит тогда, когда смещение превосходит критическое значение q . Таким образом, критерием скачка является наличие у функции $\{x(t) - q\}$ так называемого «положительного нуля» (функция проходит через нуль и производная в нуле положительна, т. е. смещение продолжает расти за критическое значение). Поскольку для большого числа колебательных мод

$$q \approx N^{1/2} x_{v,\lambda}^0 \ll \sum_{v,\lambda} x_{v,\lambda}^0, \quad (60)$$

можно принять, что смещения подчиняются гауссову распределению. Тогда частота «положительных нулей», рассчитанная в предположе-

нии, что все $x_{v, \lambda}^0$ одинаковы, совпадает со значением частоты, полученной по формуле (58).

По сравнению с более ранними расчетами, в работе [17] из простых физических соображений выбрана новая, оказавшаяся весьма удачной координата скачка (x):

$$x = \left(\vec{u}_d - \frac{1}{n} \sum_n \vec{u}_n \right) \vec{x}_1, \quad (61)$$

где \vec{u}_d — положение (радиус—вектор) диффундирующего атома; \vec{u}_n — положение n -ного соседа, препятствующего скачку, так что $\frac{1}{n} \sum \vec{u}_n$ фактически определяет положение перевальной точки. Скалярное произведение отбирает только смещения, параллельные единичному вектору \vec{x}_1 , расположенному вдоль направления скачка.

Физическое основание для такого выбора координаты смещения заключается в том, что, по мнению автора, именно короткодействующие силы отталкивания между мигрирующим атомом и некоторым количеством (n) его ближайших соседей определяют динамику сжатой переходной конфигурации. Роль этих n соседей — атомов, непосредственно окружающих перевальную точку, является решающей, а остальными пренебрегают. Благодаря введению координат соседних атомов (\vec{u}_n) в x отпала необходимость оценки P' [вероятности образования дыры, см. уравнение (38)], вызывавшая основные трудности в теории Райса.

В формуле (61) не учтена также релаксация решетки (после диффузионного скачка), которая должна существенно уменьшать энергию, необходимую для флуктуации. Однако все эти неучтенные параметры входят в q , которое является мерой необходимой энергии перемещения, а по существу — подгоночным параметром теории.

Легко видеть, что по содержанию теория [17] представляет простое сочетание динамического подхода с представлениями о переходном состоянии. Несмотря на простоту и кажущийся эклектизм, а может быть именно благодаря этому, теория добилась многого: на основе дебаевского приближения для фононного спектра удалось выразить свободную энергию перемещения через упругие постоянные, сравнительно точно вычислить энергию перемещения и получить ряд других интересных результатов. При оценке величины $x_{v, \lambda}^0$ автор пользовался фононным спектром невозмущенного кристалла, поскольку теоретические расчеты динамики решетки с дефектом еще не достигли такого состояния, чтобы из этих расчетов можно было брать амплитуды, частоты и пр.

Конкретный расчет проведен для г. ц. к. решетки. Решеточный потенциал представлен на рис. 7. Потенциал — гармонический до $x = q$; при любом смещении, большем q , скачок доходит до конца. Четыре атома, препятствующие перескоку, расположены на плоскости, перпендикулярной направлению скачка, посередине между

начальным (d) и конечным (v) положениями. Каждый удален от вектора перескока на расстояние $\rho = \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \right) a$ (рис. 8).

Для изотропного дебаевского кристалла при высоких температурах ($\epsilon_{\text{кол}} = kT$):

$$\omega = \left(\frac{3}{5} \right)^{1/2} \nu_D \exp \left(- \frac{C \Omega \delta^2}{kT} \right), \quad (62)$$

где ν_D — дебаевская частота;
 $\Omega = \frac{M}{\rho}$ — атомный объем,

$$\delta^2 = q^2 / s^2 \quad (63)$$

и $s = \frac{a}{2}$ (расстояние диффундирующего атома от перевальной точки); C — средняя упругая постоянная для перемещения:

$$C = \frac{15\mu(\lambda + 2\mu)}{2(2\lambda + 7\mu)}, \quad (64)$$

где λ и μ — коэффициенты Ламэ.

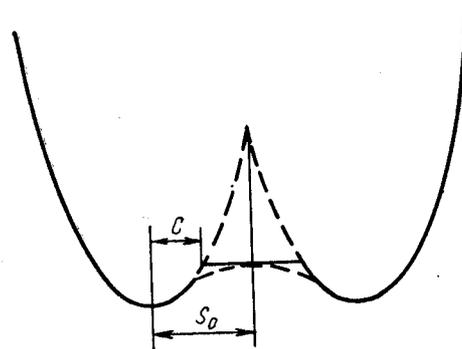


Рис. 7. Схема изменения потенциальной энергии диффундирующего атома (модель Флинна) [17]

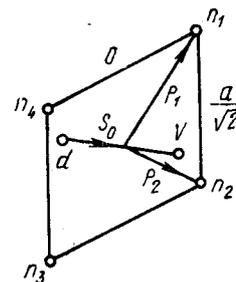


Рис. 8. Геометрия скачка в г. ц. к. решетке: d — атом в исходном положении, v — вакансия, [17]

Поскольку даже кубические кристаллы анизотропны, вместо выражения (64) лучше написать среднее значение обратного модуля:

$$\frac{15}{2C} = \frac{3}{C_{11}} + \frac{2}{C_{11} - C_{12}} + \frac{1}{C_{44}}. \quad (65)$$

Величина $G = C\lambda\delta^2$ в формуле (62) играет роль гиббсовой свободной энергии перемещения. Для оценки E^m — энергии активации перемещения нужно знать упругие постоянные. В табл. 2 приведено сопоставление расчетных значений E^m с экспериментальными для г. ц. к. металлов, а в табл. 3 — для о. ц. к. металлов. Для о. ц. к. металлов величину E^m оценивали (если это было возможно) по разности энергии активации самодиффузии [2] и энергии образования вакансий [18]. Для компактности значения энергии приведены

Таблица 2

Применение теории [17] к г. ц. к. металлам

Металлы	C_{11}	$C_{11} - C_{12}$	C_{44}	$E^m_{\text{расчет}}$ эВ	$E^m_{\text{опыт}}$ эВ
	10^{12} дин/см ² *				
Медь	1,762	0,256	0,818	0,84	0,80—1,10
Серебро	1,315	0,171	0,511	0,83	0,83—0,88
Золото	2,016	0,159	0,454	0,82	0,68—0,87
Никель	2,612	0,552	1,317	1,42	1,25—1,50
Алюминий	1,143	0,262	0,316	0,83	0,40—0,65
Свинец	0,555	0,050	0,194	0,48	0,56

* 1 дин = 10^{-8} Н.

Таблица 3

Применение теории [17] к о. ц. к. металлам

Металл	C_{11}	$\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$, 10^{12} дин/см ²	C_{44}	$E^m_{\text{расчет}}$ эВ	$E^m_{\text{эВ}}$	$E^f_{\text{экспер}}$ эВ	$E_{\text{экспер}}$ эВ
Натрий	0,062	0,008	0,059	0,039	0,29	0,15	0,44
Калий	0,046	0,0042	0,038	0,042	—	—	—
Хром	3,50	1,41	1,01	0,85	—	—	—
Ванадий	2,325	0,565	0,460	0,62	—	—	—
Железо	2,43	0,606	1,381	0,70	1,40	1,08	2,48
Молибден	4,80	1,58	1,087	1,73	1,76	2,24	4,0
Тантал	2,665	0,541	0,873	0,95	1,48	2,91	4,39
Ниобий	2,46	0,56	0,287	0,68	2,52	2,04	4,56
Вольфрам	5,326	1,616	1,631	2,80	2,09	3,14	5,23

в электронвольтах¹; разброс значений, приведенных в табл. 2, соответствует данным разных авторов.

Совпадение для г. ц. к. металлов очень хорошее, для о. ц. к. — намного хуже. Это могло произойти по двум причинам. Во-первых, неясно, можно ли для о. ц. к. металлов рассчитывать E^m как $E - Ef$. Во-вторых, теория, в которой вся энергия, необходимая для диффузионного скачка, определяется работой против упругих сил, может быть хуже применима к о. ц. к. металлам, имеющим «открытую» решетку. Во всяком случае низкое значение E^m для щелочных металлов в этой модели — есть следствие малости упругого модуля.

Интересно то обстоятельство, что для всех г. ц. к. металлов расчет сделан с одним и тем же значением $\delta^2 = 0,104$ (для о. ц. к. $\delta^2 = 0,067$). Таким образом, для всех кристаллов с одинаковой решет-

¹ 1 эВ = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж.

кой критическое смещение оказывается постоянной долей длины перескока (около 30% пути до перевальной точки).

По-видимому, можно ожидать дальнейшего прогресса, если научиться учитывать вклад ангармоничности при высоких температурах, количественно описывать динамику колебаний кристаллов с дефектами и — в идеале — рассчитывать силы сцепления.

Как было отмечено, именно эти трудные вопросы физики кристаллов ограничивают развитие теории диффузии.

4. КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ САМОДИФФУЗИИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ МЕТАЛЛА

Поскольку термодинамические свойства¹ системы отражают степень ее устойчивости, а высота барьера (E) для диффузии определяется в основном теми же факторами, то представляется вполне естественным существование корреляций между термодинамическими и диффузионными характеристиками кристаллов.

Следует отметить, что эти связи носят полуэмпирический характер и, как правило, не являются однозначными, а допускают исключение, что и видно из рис. 9. На рисунке сплошной линией схематически изображена зависимость потенциальной энергии кристалла от координат (x_1 , x_3 — стабильные положения атомов; x_2 — перевальная точка). Кривую можно охарактеризовать тремя параметрами: глубиной ямы (энергия связи, теплота сублимации, H_s), положением минимумов (стабильные положения атомов в решетке, координаты узлов; период решетки $a = x_1 - x_3$) и кривизной ($\partial^2\varphi/\partial x^2$) в окрестности минимума (упругие модули). Учитывая сказанное выше, максимумы на кривой соответствуют перевальным точкам².

Как видно из рис. 9, энергия активации диффузии представляет собой разницу между энергиями основного и переходного состояний: $E = H^* - H_s$. (66)

Таким образом, она не должна однозначно определяться ни одним из термодинамических параметров (теплотой сублимации, периодом решетки, упругими модулями), которые относятся к основному состоянию, а не к переходному.

Отметим также, что наилучшим образом объемное состояние кристалла отражают его свойства при высоких температурах (вблизи

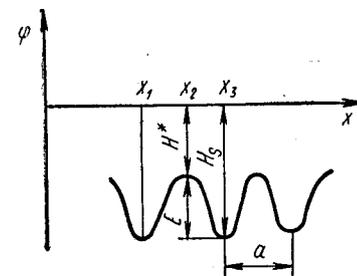
¹ Свободная энергия, теплосодержание, теплоты плавления, испарения, силовые постоянные — модули и т. д.² Разумеется, на схеме не отражена релаксация системы при переходе атома в перевальную точку.

Рис. 9. Схема, иллюстрирующая связь между диффузионными и термодинамическими характеристиками

$T_{пл}$), когда можно с наибольшим основанием пренебречь влиянием на диффузию границ зерен и прочих дефектных областей.

Безусловно, одной из самых важных является связь между энергией активации диффузии и энергиями образования и перемещения вакансий $E = H_v^i + H_v^m \approx E_v^i + E_v^m$, справедливая для вакансионного механизма. Это важно отметить потому, что в основе всех оценок лежит результат, впервые полученный Вертом и Зинером: изменение свободной энергии перемещения равно работе обратимого (изотермического и изобарического) перемещения атома, совершаемого против сил сцепления (чаще всего предполагается, что это — чисто упругие силы). Таким образом, речь идет только об энергии перемещения. Для твердых растворов внедрения $E = E^m$, но для твердых растворов замещения образование дефекта (вакансии) не учитывается и это делает оценки еще более приближенными.

Энергия активации самодиффузии

В главе первой уже упоминалось о связи между энергией активации самодиффузии и теплотой испарения; для большинства металлов с г. ц. к. решеткой первая составляет 0,6—0,7 от второй.

Однако наибольшее распространение получили корреляционные соотношения между E и параметрами плавления.

Самым популярным из них является правило, обнаруженное Бугаковым и Ван-Лимптом:

$$E = 32T_{пл}, \quad (67)$$

где $[E] = \text{кал/моль}$; $[T_{пл}] = \text{°К}$.

Это соотношение очень похоже по форме на известное правило Трутона в термохимии.

По содержанию близко к (67) правило, связывающее E с $L_{пл}$ теплотой плавления:

$$E = 16,5L_{пл}. \quad (68)$$

Поскольку энтропия плавления для большинства металлов $S_{пл} = L_{пл}/T_{пл} \approx 2,3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, коэффициенты в формулах (67) и (68) противоречат друг другу. Статистический анализ данных для большого числа элементов (табл. 4, см. также рис. 1) позволил привести их в соответствие; оказалось, что точнее писать

$$E = 35T_{пл} \quad (69)$$

$$E = 15,2L_{пл}. \quad (70)$$

Формулу (69) иногда пишут в виде

$$E = 18kT_{пл}, \quad (71)$$

что позволяет не думать о размерности.

Расчетные значения совпадают с экспериментальными с точностью $\pm 20\%$, почти не выходящей за пределы воспроизводимости экспериментов.

Эмпирические правила для самодиффузии

Элемент	$T_{пл}$, °К	$L_{пл}$, ккал/моль	$35T_{пл}$	$15,2L_{пл}$	$E_{эксп}$, ккал/моль [2]
Al	932	2,5	32,6	35	34,6—36,5
Ag	1234	2,73	43,2	41,5	44,1
Ar	84	0,28	2,9	4,25	4,15
Au	1336	3,06	46,8	46,5	41,7
Be	1557	2,8	54,5	42,6	37,6—39,4
Cd	594	1,53	20,8	23,3	18,2—19,7
Co	1763	—	60,8	—	67,7
Cr	2171	5,0	76	76	73,2
Cu	1357	3,11	47,5	47,2	47,1
Fe $_{\alpha}$	1809	3,29	63,3	50	56,5—67,2
Fe $_{\gamma}$	1794	4,3	62,8	65,4	64,5
Ge	1207	7,7	42,2	117	68,5
In	429	0,78	15	11,8	18,7
Li	452	0,715	15,8	10,9	13,5
Mg	923	2,08	32,3	31,6	32,2
Mo	2890	6,65	101	101	101—115
Na	371	0,62	13	9,45	10,3
Nb	2770	6,4	97	97,2	95
Ni	1727	4,23	60,4	64,2	66,8
Pb	600	1,19	21	18,1	24,2
Pd	1825	—	63,9	—	63,6
Pt	2042	4,7	71,4	71,4	67,5
Sn $_{\beta}$	505	1,69	17,7	25,7	24,3—25,0
Ta	3250	7,5	114	114	110
Ti $_{\beta}$	1933	—	67,6	—	32,8
Tl $_{\beta}$	577	1,02	20,2	15,5	22,6—22,9
U $_{\gamma}$	1406	3,25	49,2	49,5	27,5
W	3650	8,42	128	128	120,5
Xe	161,2	0,55	5,65	8,35	7,4
Zr $_{\beta}$	2130	4,9	74,5	74,4	24—38
Zn	692	1,72	24,2	26,1	21,8—24,3

Существенно выпадают данные для германия ($S_{пл} = 6,4 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$), а также «аномальных» металлов U_{γ} , Ti_{β} и Zr_{β} ; в табл. 4 для них приведены «низкотемпературные» значения энергии активации.

Как было указано в гл. I, при температуре плавления коэффициент диффузии приблизительно постоянен для всех металлов с одинаковой решеткой¹: для о. ц. к. металлов $D \approx 10^{-7}$, а г. ц. к. — $10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$. Это следует и из выражения (71), так как $\exp\left(-\frac{E}{kT_{пл}}\right) = \exp(-18) \approx 2,5 \cdot 10^{-8}$, а $D_0 = 1 \text{ см}^2/\text{с}$, так что $10^{-8} \leq D \leq 10^{-7}$.

Шербай и Симнад (1961 г.) отложили $\lg D$ против $\frac{1}{T/T_{пл}} = \frac{T_{пл}}{T}$ и нашли, что точки группируются около трех прямых, соответственно

¹ На это впервые обратил внимание Герцрикен.

для металлов с решетками о. ц. к., плотноупакованной (г. ц. к., г. п. у.) и алмаза. Они пришли к выводу, что можно написать $D \approx \exp\left(-\frac{\alpha T_{пл}}{T}\right)$ и $\alpha = \alpha_0 + Z$, где Z — валентность, а α_0 зависит от типа решетки (14 для о. ц. к., 17 для плотноупакованных и 21 для алмаза). Для переходных металлов приходится принимать $Z = 3$. Таким образом, в этой формуле три параметра: $T_{пл}$, Z и структура. Записанная в виде $E = k(\alpha_0 + Z) T_{пл}$, она опять похожа на формулу (71).

Одним из обоснований связи между E и параметрами плавления является точка зрения, что плавление происходит по достижении определенной концентрации вакансий. Наиболее четко такую точку зрения сформулировал Осипов, считающий, что диффузия сводится к образованию очагов локального плавления. Согласно этой концепции, свободная энергия активации диффузии равна работе перехода от температуры опыта (T) к температуре плавления. Соответственно

$$\Delta G = G(T_{пл}) - G(T) = \frac{H(T_{пл}) - H(298)}{T_{пл} - 298} \times \\ \times [T_{пл}(6,7 - \ln T_{пл}) - T(6,7 - \ln T)] - (T_{пл} - T)S(298). \quad (72)$$

Здесь $G = H - TS$; при выводе формулы (72) принято, что теплоемкость кристалла равна 6,7 кал/моль·град и не зависит от температуры.

В соответствии с формулой (72) энергия активации диффузии равна

$$E' = -T_{пл} \left[\frac{H(T_{пл}) - H(298)}{T_{пл} - 298} (6,7 - \ln T_{пл}) - S(298) \right], \quad (73)$$

а энтропия активации

$$S = -\frac{H(T_{пл}) - H(298)}{T_{пл} - 298} (6,7 - \ln T) + S(298). \quad (74)$$

Для совпадения с опытом приходится принимать, что истинная энергия активации $E = nE'$, причем $n = 3$ (для г. ц. к. металлов) и $n = 4$ (для натрия и возможно других о. ц. к. металлов), т. е. в элементарном акте диффузионного скачка участвует группа из n атомов. Так как в г. ц. к. решетках $n = 3$, что на единицу меньше числа атомов в ячейке, то активированная группа включает три атома и одну вакансию, которая является центром очага локального плавления. У натрия в ячейке 2 атома, а $n = 4$, поэтому «плавятся», как минимум, 2 ячейки.

Исходя из необходимости достижения критической концентрации вакансий для плавления, Гиббс (1964 г.) предположил, что свободная энергия образования вакансий при $T_{пл}$ пропорциональна $T_{пл}$:

$$(G^f)_{T_{пл}} = C'T_{пл}, \quad (75)$$

а свободная энергия активации диффузии $(G^*)_{T_{пл}} \approx (G^f)_{T_{пл}}$, тогда

$$(G^*)_{T_{пл}} = CT_{пл}, \quad (76)$$

и так как $G = E - TS$, то энергия активации диффузии

$$E = (C + S^*) T_{пл}. \quad (77)$$

Результат (77) опять по существу сводится к формуле (69). В выражении (77) $C = 27,9$ кал/(моль·град) для г. ц. к. металлов и 22,6 для о. ц. к. (в более поздней работе Волфа и Пэкстона второй коэффициент уточнен: $C = 21$).

Ван-ден-Бекел (1967 г.) сформулировал близкую точку зрения: плавление происходит, когда коэффициент диффузии достигает критического значения. Он показал, что этот результат не зависит от внешнего давления. Исходным для анализа является соотношение, полученное Нахтрибом (1959 г.), между активационным объемом самодиффузии (V^*) и изменением объема при плавлении ($\Delta V_{пл}$):

$$\frac{V^*}{\Delta V_{пл}} = \frac{E_0}{L_{пл}}, \quad (78)$$

где E_0 — энергия активации при нормальном давлении; предполагается линейная зависимость $E(p)$:

$$E = E_0 + pV^*. \quad (79)$$

Поскольку (уравнение Клапейрона—Клаузиуса)

$$\rho = \frac{dT_{пл}}{dp} = T_{пл}^{(0)} \frac{\Delta V_{пл}}{L_{пл}}, \quad (80)$$

то

$$V^* = \rho \frac{E_0}{T_{пл}^{(0)}} \quad (81)$$

или

$$E = \frac{V^*}{\rho} T_{пл}^{(0)}. \quad (82)$$

Полученная формула также похожа на (67), но более полезным оказывается уравнение (81), позволяющее рассчитать активационный объем самодиффузии. Приведем некоторые цифры (в скобках экспериментальное значение, см³): Au — 7,7 (7,2); Ag — 8,9 (9,2); Pb — 12,9 (13,0).

Для не слишком высоких давлений можно принять

$$T_{пл} = T_{пл}^{(0)} + \rho p. \quad (83)$$

Из выражений (79), (81) и (83) следует, что коэффициент самодиффузии при $T_{пл}$ приблизительно постоянен независимо от давления:

$$D(T_{пл}) = D_0 \exp\left[-\frac{E_0 + \rho p \cdot E_0/T_{пл}^{(0)}}{k(T_{пл}^{(0)} + \rho p)}\right] = D_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT_{пл}^{(0)}}\right). \quad (84)$$

Ощерин (1963 г.) нашел связь между E и $T_{пл}$, исходя из упругой модели, т. е. на основе оценок работы, совершаемой против упругих сил. Эти оценки привели его к соотношению между E , силовой постоянной γ и атомным радиусом r :

$$E = \frac{r^3 \gamma}{\eta^{2/3}}. \quad (85)$$

Здесь η — коэффициент плотности упаковки (0,74 для г. ц. к. решеток; 0,68 для о. ц. к.; 0,34 для алмаза и т. д.).

Учитывая связь между γ и дебаевской температурой (θ_D), можно написать, что

$$E [\text{кал/моль}] = \frac{3,4 \cdot 10^{-3}}{\eta^{2/3}} r^2 M \theta_D^2, \quad (86)$$

где M — атомный вес.

Формула (86) имеет вполне самостоятельное значение, однако, связывая θ_D с $T_{пл}$, можно получить еще

$$E = \frac{31,5}{\eta^{2/3}} T_{пл}. \quad (87)$$

В частности, для г. ц. к. решеток это даст $E = 38 T_{пл}$.

Рассмотрение упругих моделей, как правило, приводит к связи между E , E^m , E^f , с одной стороны, и θ_D — с другой. Во всех известных нам случаях полученные соотношения содержат эмпирические коэффициенты.

Глайд (1967 г.) показал, что из динамических теорий прямо следует, что энергия перехода атома в вакансию

$$E^m = k_1 \left(\frac{k}{\hbar} \right)^2 m a^2 \theta_D^2. \quad (88)$$

Для г. ц. к. металлов $k_1 = 1/24$, $\hbar = h/2\pi$.

Схема рассуждений — следующая: E^m выражается через критическое среднеквадратичное смещение (см. п. 3), смещения — через нормальные координаты и частоты, а те, в свою очередь, через θ_D .

Аналогичным образом

$$E^f = k_2 \left(\frac{k}{\hbar} \right)^2 m a^2 \theta_D^2. \quad (89)$$

Однако k_2 уже зависит от выбора потенциала. При этом важно, чтобы потенциал решетки можно было представить как сумму потенциалов парных взаимодействий:

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{ij} \varphi(\vec{r}_i - \vec{r}_j), \quad (90)$$

а те в свою очередь зависели только от отношения r/a , т. е. $\varphi(r) = \varphi f(r/a)$. Таким требованиям удовлетворяют многие потенциалы (Борна—Майера, Леннарда—Джонса и т. д.). Эти два требования важны потому, что θ_D зависит только от кривизны потенциала, а E^m и особенно E^f — от глубины потенциальной ямы, поэтому

иначе нельзя добиться соответствия между θ_D , с одной стороны, и энергиями — с другой.

В цитируемой работе также отмечено, что при оценках следует пользоваться характеристической температурой, определяемой фактором Дебая—Валлера (этот фактор определяет интенсивность малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, ядерного γ -резонансного поглощения без отдачи и т. д.), а не из теплоемкости.

Аналогичные зависимости были получены и в других работах:

Зависимость	Автор	Модель
$E^m \approx \theta_D^2$	Гуров, 1958 г.	Упругая
$E^f \approx \theta_D^2$	Мукерджи, 1965 г. Марч, 1966 г.	Упругая Экранирование электронами с энергией, близкой энергии Ферми
$E = (E^f + E^m) \approx \theta_D^2$	Гиббс, 1967 г.	Упругая

Гиббс (1965 г.) не рассчитывал энергию упругих искажений решетки, связанную со скачком, а прямо воспользовался зависимостью потенциальной энергии кристалла (U) от межатомного расстояния (r) (по Грюнейзену и Ми: $U = Ar^{-m} - Br^{-n}$) и показал, что E обратно пропорциональна сжимаемости.

Наконец, на основе оценки флуктуации объема, достаточной для диффузионного скачка, получилось, что (Фейзел и Армстронг)

$$E = \xi \frac{\Delta V}{V_0}, \quad (91)$$

где ξ — параметр, зависящий от структуры решетки и механизма скачка;

$\Delta V/V_0$ — относительное увеличение объема от 0° К до рассматриваемой температуры.

Предэкспоненциальный фактор. Теория Зинера.

В отличие от энергии активации, величина которой зависит от высоты барьера, преодолеваемого диффундирующей частицей при скачке, предэкспоненциальный фактор непосредственно связан с числом частиц, вовлекаемых в этот скачок, или числом путей, по которым такие скачки происходят. Как показывают оценки, при нормальных условиях $D_0 \approx 1-10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$. Однако часто величина D_0 оказывается меньше. Типичным примером является диффузия по границам зерен или другим путям ускоренной диффузии, число мест в которых мало по сравнению с таковым в объеме кристалла. Значительно реже реализуются ситуации, когда $D_0 \geq 1$. Физически они могут быть только следствием кооперативного характера диффузионного скачка, когда в него вовлекается целая группа атомов.

Первые связи между предэкспоненциальным фактором и другими характеристиками кристалла были предложены еще Френкелем ($D_0 = \frac{a^2}{\tau_0}$; a — период решетки, τ_0 — среднее время одного колебания; $D_0 = 2 \frac{a^2 \nu E}{kT}$; ν — средняя частота колебаний атома,

E — энергия активации; $D_0 = \frac{a^2 \nu E}{Nh}$; h — постоянная Планка, N — число Авогадро), Бугаковым, Эйрингом и др. Обзор этих представлений можно найти в монографии [19]. Большинство из них дает удовлетворительное согласие с опытом — см. табл. в работе [20].

Зинер [9] предложил метод расчета D_0 , основанный на упругой модели. Расчет требует знания энергии активации, поэтому он является полуэмпирическим. Первоначально метод был развит Зинером для диффузии по междоузлиям (т. е. для твердых растворов внедрения).

Как известно, в этом случае

$$D_0 = ga^2 \nu \exp(S^m/k). \quad (92)$$

Так как $\Delta S = -(\partial \Delta G / \partial T)_p$, то

$$S^m = -G_0 \frac{\partial (G^m/G_0)}{\partial T}, \quad (93)$$

Здесь $\Delta G_0 \equiv G_0$ представляет собой изменение свободной энергии перемещения при температуре, равной абсолютному нулю ($T = 0$). Так как при $T = 0$ член TS обращается в нуль, то G_0 в формуле (93) просто совпадает с энергией активации процесса.

Зинер предположил, что G^m точно совпадает с работой упругой деформации решетки при перескоке. Тогда зависимость G^m от T определяется зависимостью от T модуля сдвига $\mu = \mu_0 + T \frac{d\mu}{dT}$.

Следовательно:

$$\frac{\partial (G^m/G_0)}{\partial T} = \frac{\partial (\mu/\mu_0)}{\partial T}, \quad (94)$$

откуда

$$S^m = -E \frac{d(\mu/\mu_0)}{dT}. \quad (95)$$

Модуль μ падает с ростом температуры, поэтому теория Зинера предсказывает, что энтропия активации перемещения $S^m > 0$.

Учитывая, что $\frac{d\mu}{dT} \approx \frac{1}{T_{пл}}$, удобно ввести коэффициент

$$\lambda = -d(\mu/\mu_0) / d(T/T_{пл}).$$

Теперь

$$S^m = \lambda \frac{E}{T_{пл}}. \quad (96)$$

Для большинства металлов $\lambda = 0,25-0,45$. Следующая табл. 5 приведена Зинером на основе измерений Кёстера.

Таким образом:

$$D_0 = ga^2 \nu \exp\left(\frac{\lambda E}{kT_{пл}}\right) \quad (97)$$

и между $\lg D_0$ и E должна быть линейная связь.

Значения коэффициента λ

Металл	λ	Металл	λ	Металл	λ
Титан	1,1	Молибден	0,36	Кадмий	0,27
Торий	0,9	Алюминий	0,35	Кальций	0,25
Свинец	0,50	Медь	0,35	Лантан	0,25
Серебро	0,45	Вольфрам	0,35	Платина	0,25
Железо	0,43	Золото	0,31	Бериллий	0,22
Тантал	0,40	Магний	0,31	Палладий	0,18
Барий	0,39	Цинк	0,31		

На рис. 10, по данным Верта и Зинера, отложена зависимость $(S/k)_{\text{экс}}$ против $(S/k)_{\text{теор}} = \lambda E / kT_{пл}$ для углерода и азота в Fe_α ; кислорода, углерода и азота в тантале. Интересно, что согласие с теорией Зинера можно рассматривать как некоторый критерий правдоподобия результатов эксперимента. Стрелками на рис. 10 показано, как хронологически изменялись значения D_0 у разных авторов. Например, для углерода в Fe_α от $5 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-3}$ и $0,02 \text{ см}^2/\text{с}$ (по Зинеру $0,026$).

Для твердых растворов замещения теория Зинера, естественно, хуже, поскольку в ней не учитывается образование дефекта. Зинер просто обобщил результат, который дала теория упругости для S^m , и написал

$$S = \beta \lambda \frac{E}{T_{пл}} \quad (98)$$

и

$$D_0 = ga^2 \nu \exp\left(\frac{\beta \lambda E}{kT_{пл}}\right). \quad (99)$$

Соответствие с опытом тем не менее осталось удовлетворительным (см. табл. 6 [1, 2]). Для г. ц. к. металлов $\beta = 0,55$; для о. ц. к. $\beta \approx 1$; для кадмия, магния и цинка первая цифра относится к направлению, параллельному, а вторая — перпендикулярному оси c . Не очевидно, какое значение D_0 следует считать более точным: экспериментальное или расчетное.

Исключение составляют «аномальные» о. ц. к. металлы; для них $D_0 \ll 1$ и соответственно $S < 0$. Интересно, что и для них выполняется полуэмпирическое соотношение Гиббса (77), связывающее энергию активации и температуру плавления $E/T_{пл} = 21 + S$. Хотя энергия активации и низка, но $S < 0$.

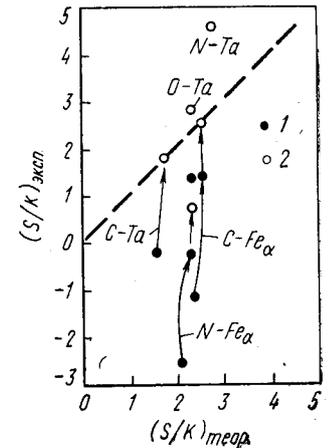


Рис. 10. Сопоставление теории Зинера с экспериментом: 1 — ранние данные; 2 — поздние данные

Сопоставление D_0 с теорией Зинера (самодиффузия)

Металл	D_0 , см ² /с		Металл	D_0 , см ² /с	
	Экспериментальное	Расчетное		Экспериментальное	Расчетное
Серебро	0,40	0,63	Молибден	0,38	5
Алюминий	1,71	0,5	Никель	1,3	9,3
Золото	0,091	0,084	Свинец	0,28	1,1
Кадмий	0,05—0,10	0,03—0,13	Платина	0,33	0,07
Медь	0,20	0,24	Тантал	2,0	4,7
Германий	7,8	0,27	Вольфрам	0,54	2,55
Fe _α	1,9	8	Цинк	0,13—0,58	0,05—0,25
Магний	1,0—1,5	0,12—0,26			

Большое количество экспериментальных данных, подтверждающих линейную связь между $\lg D$ и E , было получено в [21] и [22].

В работе [23] было показано, что линейная связь между $\lg D$ и E сохраняется при изменении структурного состояния материала: опыты проводили на массивных монокристаллах, микропроводах с бамбуковой структурой и нитевидных кристаллах меди диаметром от 5 до 20 мкм.

Различные попытки улучшения теории Зинера привели к введению новых параметров и особого распространения не получили. Некоторым обоснованием эмпирической теории Зинера можно, по-видимому, считать цитированную выше работу [17], в которой свободная энергия перемещения выражена через упругую постоянную (C), атомный объем (Ω) и отношение критического смещения к половине длины скачка (δ): $G = C\Omega\delta^2$.

Можно оценить энтропию перемещения, записав $G(T) = G(0) + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ с $E^m = G(0)$ и

$$S^m = - \frac{1}{G(0)} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p E^m. \quad (100)$$

Последнее соотношение фактически совпадает с Зинеровским (95), так как $(\partial G/\partial T) \approx (\partial C/\partial T)$, а в C главную роль играет модуль сдвига.

Энергия активации и коэффициент гетеродиффузии в твердых растворах

Для диффузии в твердых растворах установлено гораздо меньше надежных закономерностей, чем для самодиффузии. Если ограничиться разбавленными растворами, то наиболее общие «правила» сведутся к следующему:

1. Коэффициент гетеродиффузии примеси в таком растворе отличается от коэффициента самодиффузии не более чем на порядок, а обычно даже меньше.

2. Предэкспоненциальные факторы также близки.

3. Энергии активации отличаются не более чем на 15%.

В общем хорошей теории нет, особенно для переходных растворителей. Кроме того, даже существующие теории дают не энергию активации, а разницу энергий активации гетеродиффузии примеси (E_B) и самодиффузии растворителя (E_A). По-видимому, пока развитие теории сдерживается также недостатком корректных экспериментов.

Указанная разница энергий активации $\alpha r_0 \sigma$ может определяться тремя эффектами: 1) эффектом корреляции, особенно существенным для примесей; 2) изотопным эффектом — зависимостью частоты пере-скоков от массы атома; 3) размерным и электронным эффектом (или эффектом валентности). Последние два обычно называют отдельно, однако в конечном счете размеры атомов определяются их электронной структурой.

Обзор некоторых корреляционных соотношений между термодинамическими свойствами и характеристиками переноса был дан Сволиным [24].

Он отмечает, в частности, работу Тэрнбалла и Гофмана (1959 г.), которые предположили, что парциальные молярные энтальпии компонентов в растворе можно использовать для оценки изменения энергии активации. В квазихимическом приближении, т. е. учитывая взаимодействие только между ближайшими соседями, они получили (для г. ц. к. растворителей), что разница между энергиями активации самодиффузии (E_A) и диффузии примеси (E_B)

$$E_A - E_B = \frac{E_A}{4} \left(\frac{H_s^A - H_s^B + \Delta \bar{H}_B}{H_s^A} \right), \quad (101)$$

где H_s — теплота сублимации чистых компонентов;

$\Delta \bar{H}_B$ — парциальная молярная теплота растворения B в A .

Расчет по формуле (101) позволил получить хорошее совпадение с опытом для различных примесей в меди, серебре, золоте, кобальте и никеле. Возможен и обратный путь: по ΔE оценивать теплоту растворения в системах, где непосредственные измерения затруднены.

Интересная связь была обнаружена между температурой плавления примеси ($T_B^{(0)}$) и коэффициентом диффузии этой примеси (D_B) в разбавленном растворе при $T = T_{пл}$ растворителя (анализировали диффузию радиоактивных примесей в серебре, никеле и меди):

$$D_B = \gamma_0 \exp(-\alpha T_B^{(0)^2}), \quad (102)$$

где γ_0 и α — постоянные.

Никакого обоснования соотношению (102) не было дано.

Для твердых растворов внедрения полезными оказались оценки, основанные на теории упругости. Из рис. 11 видно, что, когда внедренный атом (диаметр d) совершает скачок, он должен раздвинуть два атома решетки A и B , находящиеся на расстоянии a , в результате чего возникает деформация

$$\epsilon = \frac{d-h}{a},$$

где $h = a - 2r = 0,134a$; r — радиус атома A или B .

Данные по гетеродиффузии в разбавленном растворе

Диффундирующий элемент	Эксперименты до 1950 г.		Расчет по теории Новика		Эксперименты после 1951 г.	
	D_0 , см ² /с	E , ккал/моль	D_0	E	D_0	E
Серебро (самодиффузия)	0,40	44,1	—	—	—	—
Медь	$5,95 \cdot 10^{-5}$	24,8	1,2	49	1,2	46,1
Кадмий	$7,3 \cdot 10^{-5}$	24,8	0,51	41	0,44	41,7
Индий	$4,85 \cdot 10^{-5}$	22,4	0,46	40	0,41	40,6
Сурьма	$5,3 \cdot 10^{-5}$	21,7	0,73	44	0,17	38,3
Олово	$7,8 \cdot 10^{-5}$	21,4	0,63	42,5	0,25	39,3

Таблица 7

Сравнение теоретических и экспериментальных значений E

Растворитель	Примесь	$\frac{d-h}{h}$	E , ккал/моль	
			расчетное	опытное
Fe α	H	0,077	1,3	3
	C	0,406	25	20,1
	N	0,364	22	18,6
	B	0,406	25	—
Ta	C	0,338	42	38,5
	N	0,298	35	33
	O	0,267	29	25,5
V	N	0,334	22	34
	O	0,302	19	29
Nb	N	0,298	20	34,19
	O	0,267	17	26,9

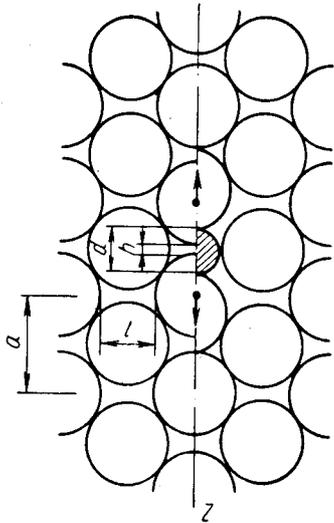


Рис. 11. Искажение о. ц. к. решетки при перескоке внедренного атома

тале. В остальных случаях соответствие хуже. Однако результаты не опровергают точку зрения, что основной вклад в E дает работа упругой деформации решетки: энергия возрастает с увеличением диаметра внедренного атома.

Новик (1951) впервые предложил рассматривать приблизительное совпадение коэффициентов гетеро- и самодиффузии как критерий для отбора «правильных» экспериментов. Он заметил, что, как правило, низким D_0 соответствуют низкие E (данные до 1950 г.). Это было особенно заметно при сравнении параметров гетеродиффузии различных элементов в одном растворителе, в разбавленном растворе, с параметрами самодиффузии. Новик предположил, что в большинстве случаев виновны пути «короткой циркуляции» (например, границы зерен), которые появляются вследствие пластической деформации образцов.

При тщательно выполненном опыте этого не наблюдается. Выбрав наиболее надежные данные, полученные к тому же при высоких

¹ Использовался упругий модуль растворителя вдоль [110] в плоскости (100).

температурах, Новик убедился, что они удовлетворяют формуле Зинера:

$$D = ga^2v \exp\left(\frac{\beta\lambda E}{kT_{пл}}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (103)$$

Все «отобранные» данные давали $S > 0$ и E , отличное от самодиффузии, не более чем на 15%. При низких температурах расхождение увеличилось. Новик «исправил» некоторые данные, и последующие эксперименты подтвердили его правоту (табл. 8).

Подтверждение этой точки зрения было получено и в ряде других работ [7].

* * *

В заключение следует отметить, что почти все имеющиеся корреляции являются эмпирическими либо полуэмпирическими, хотя и основаны в большинстве своем на представлениях теории переходного состояния. Их значение определяется в основном двумя обстоятельствами: они позволяют оценить диффузионные характеристики по термодинамическим и являются некоторым критерием достоверности экспериментальных результатов, а также указывают на появляющиеся экспериментальные «аномалии».

ГЛАВА III

МЕХАНИЗМЫ ДИФфуЗИИ И ДЕФЕКТЫ

1. МЕХАНИЗМЫ ДИФфуЗИИ

Успешное развитие теории и экспериментальных исследований диффузии в твердых телах тесно связано с развитием теории и методов изучения дефектов в кристаллах.

С одной стороны, дефекты определяют механизм и скорость диффузионного перемещения вещества; с другой (и именно поэтому) —

изучение диффузии является одним из наиболее универсальных и чувствительных инструментов исследования характеристик дефектов.

Реальный кристалл содержит множество разнообразных дефектов, которые могут быть различным образом классифицированы. Зейтц [25] выделил в кристалле следующие первичные типы дефектов: термические (фононы), электронные (электроны на возбужденных уровнях и дырки, экситоны) и дефекты решетки или атомные: точечные — вакансии, межузельные атомы, примесные атомы (в позициях внедрения или замещения), а также линейные — дислокации. К ним следует добавить двумерные дефекты — границы зерен, фаз, дефекты упаковки и поверхность кристалла¹. Для диффузии, во всяком случае в металлах и при достаточно высоких температурах, основное значение имеют дефекты последней группы — атомные, а среди них — точечные (рис. 12) и возможные их ассоциации: бивакансии и тривакансии, спаренные междоузлия, комплексы вакансии — атом примеси и т. д. При более низких температурах возрастает роль диффузии по дислокациям и двумерным дефектам. Кроме того, нельзя забывать об их значении в качестве источников точечных дефектов и их стоков.

Несомненно, что среди различных дефектов структуры вакансии играют наиболее выдающуюся роль в диффузии. Эта плодотворная и совершенно в то время нетривиальная идея была впервые высказана Я. И. Френкелем более 40 лет назад в статье «О тепловом движении в твердых и жидких телах». Теперь общепринято, что вакансионный механизм является основным механизмом диффузии в чистых металлах и твердых растворах замещения.

Элементарные механизмы диффузии в твердых растворах замещения представлены на рис. 13. Из этого рисунка ясен характер атомных перемещений, происходящих при простом и циклическом обменах (механизм обмена), а также при обмене с вакансией (вакансионный механизм) и движении по междоузлиям (простой межузельный механизм). Отметим только, что в сложных соединениях обмен между атомом и вакансией может носить сложный характер. Так, для диффузии в интерметаллиде с упорядоченной о. ц. к. решеткой типа CsCl был предложен цикл из шести последовательных обменов вакансии с атомами.

Остановимся несколько подробнее на межузельном механизме вытеснения, который был придуман еще Кохом и Вагнером и до сих пор не имеет общепринятого названия (также «щелевой» [20] или по Зейтцу — interstitialcy). При движении по механизму вытеснения атом попадает в междоузлие (*i*), затем выталкивает ближайшего соседа из узла (*s*) и становится на его место и т. д., так что осуществляется последовательность положений: (*s*) → (*i*) → (*s*) → (*i*)... (см. рис. 13).

Характерно, что при движении по механизму вытеснения в отличие от прямого межузельного в элементарном акте участвуют не

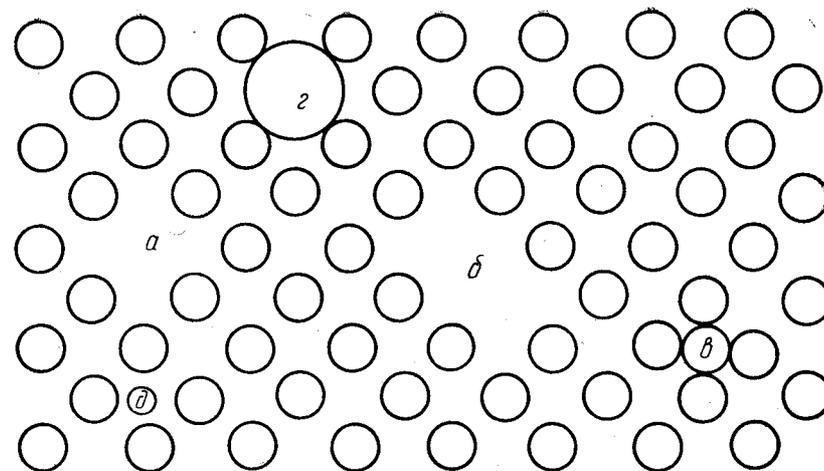


Рис. 12. Точечные дефекты:

а — вакансия, б — бивакансия, в — собственный межузельный атом, г — примесный атом замещения (в узле решетки), д — примесный атом внедрения (в междоузлии)

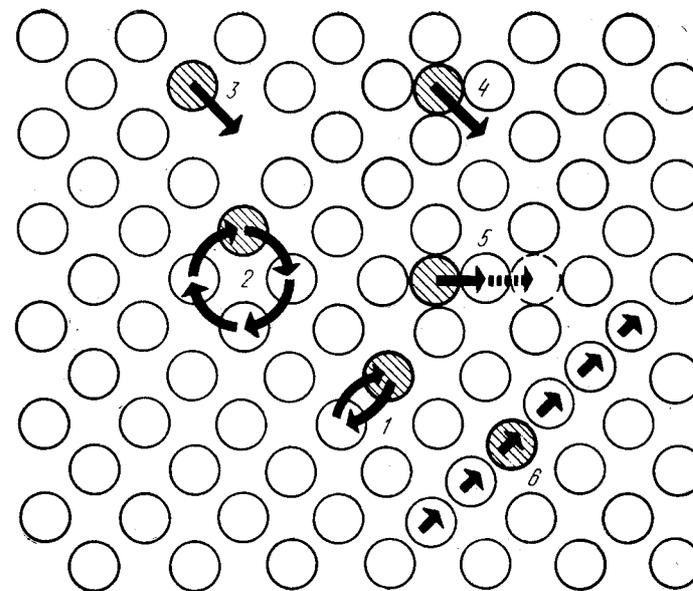


Рис. 13. Возможные механизмы диффузии в твердых растворах замещения:

1 — простой обменный; 2 — циклический обменный; 3 — вакансионный; 4 — простой межузельный; 5 — межузельный механизм вытеснения; 6 — краудинный

¹ Вопросы поверхностной диффузии, диффузии вдоль границ зерен, фаз и влияния дислокаций на диффузию подробно изложены в монографии [100].

один, а два атома, каждый из которых смещается на расстояние a . Однако суммарное смещение межузельного атома составляет $2a$. После каждого элементарного акта в междоузлии оказывается новый атом. Искажение решетки при таком перемещении и, следовательно, энергия активации диффузии существенно меньше, чем при прямом движении по междоузлиям. Фриоф показал, что вытеснение — основной механизм диффузии серебра в AgBr (ион серебра меньше иона брома). Для самодиффузии чистых металлов с плотноупакованной решеткой этот механизм, естественно, невозможен, вообще он имеет значение только при диффузии катиона или аниона в собственной подрешетке в ионном кристалле. Этот механизм можно использовать и для описания движения так называемого «расщепленного» или спаренного междоузлия (пара атомов, симметрично смещенных из узла решетки, рис. 14, а). Один из атомов пары перемещается к узлу, а другой уходит (рис. 14, б) и образует новую пару с третьим, выталкивая его из узла (рис. 14, в). В элементарном процессе участвуют три атома. Энергия перемещения мала.

На рис. 13 представлен также краудионный¹ механизм. Краудион — это группа атомов, сжатая (обычно вдоль направления плотной упаковки) за счет наличия в ряду одного или нескольких лишних атомов, причем смещение линейно падает по мере удаления от

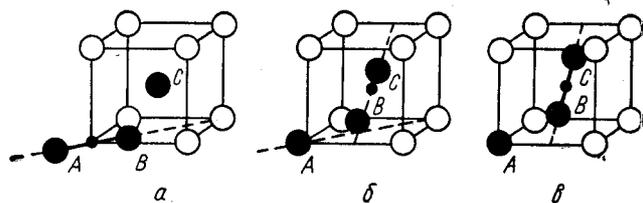


Рис. 14. Движение расщепленного междоузлия (AB слева и BC справа) по механизму вытеснения

центра. Диффузия происходит благодаря небольшим смещениям каждого из атомов краудиона вдоль этого направления, так что скорость перемещения велика, а энергия активации мала. Краудионный механизм не приводит к самодиффузии, зато он может играть существенную роль при отжиге радиационных дефектов. Краудионы были введены именно в радиационной физике. В работе [26] авторы наблюдали перенос вещества при локальной деформации в нитевидных кристаллах корунда по механизму, близкому краудионному. Межузельные атомы выносили из-под индентора значительную часть материала, и их вклад был достаточно надежно выявлен на фоне движения дислокаций по возникновению межузельных петель вдали от дислокационной розетки. В работе [27] сформулирован термодинамический критерий перехода от вакансионного механизма переноса к краудионному: переход возникает, если химический потен-

¹ Crowdion — скопление, толпа.

циал вакансий вблизи стока достаточно понижен за счет напряжений (а межузельных атомов повышен), так что поток межузельных атомов начинает превышать вакансионный.

Оценка величины коэффициента диффузии требует ответа на вопрос, какие дефекты ответственны за перенос, т. е. знания механизма диффузии, умения рассчитать концентрацию этих дефектов и их подвижность.

Мы ограничимся расчетами параметров вакансий и различных комплексов, содержащих вакансии, исходя из того, что концентрация собственных межузельных атомов пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией вакансий во всех металлах.

2. РАВНОВЕСНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ВАКАНСИЙ

По Френкелю [5], образование вакансий есть процесс «внутреннего» испарения, вследствие которого в решетке появляется свободный узел. При этом ни общее число атомов, ни число атомов на поверхности не изменяется. Что же касается общего числа узлов (и объема кристалла), то возможны два случая: 1) собственно «внутрен-

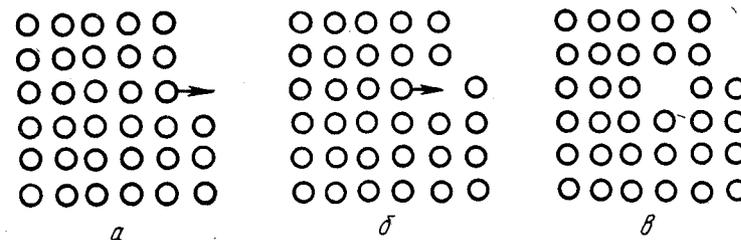


Рис. 15. Образование вакансий по Френкелю: кристалл не содержит вакансий (а), «внутреннее» испарение (б) и «неполное» испарение (в)

нее» испарение с образованием пары вакансии и межузельный атом — объем при этом не растет; 2) «неполное» испарение, при котором атом с поверхности переходит в «еще более поверхностное» положение, а освободившийся узел (вакансия) мигрирует внутрь (рис. 15) — объем, естественно, растет. Другими словами, в окрестности вакансии объем содержит атомов меньше, чем узлов.

Таким образом, с термодинамической точки зрения образование вакансии — это процесс растворения «пустоты» в кристалле, при этом ничего не меняется, только растет число узлов. Выражаясь языком континуальной теории упругости, вакансии создаются простым вырезанием сферы в объеме, причем окружающий материал совершенно свободен от напряжений.

В этой модели энергия (точнее энтальпия) образования вакансии должна совпадать с теплотой испарения — первоначально Френкель и пришел к такому выводу. На самом деле это не так, поскольку атомы, окружающие вакансию, смещаются из своих стабильных

положений, решетка «релаксирует». Поэтому в реальном случае вакансии стремится растянуть решетку и, следовательно, является центром всестороннего сжатия. В континуальной модели это выглядит как шар, вставленный в отверстие большего диаметра без нарушения сплошности, так что окружающий материал растягивается до совпадения с поверхностью шара. Энергия релаксации сильно понижает энергию образования вакансии, делая ее в три—четыре раза меньше теплоты сублимации.

В отличие от многих других дефектов вакансии понижают свободную энергию кристалла до тех пор, пока их концентрация не достигнет равновесного значения. Атомная доля вакансий, находящихся в термодинамическом равновесии с решеткой, при температуре T равна [28]

$$N_v^p = \exp(-G_v^f/kT), \quad (104)$$

где $G_v^f \equiv \Delta G_v^f$ — изменение гиббсовой свободной энергии кристалла, связанное с образованием одной вакансии.

Для вывода формулы (104) рассмотрим кристалл, содержащий n узлов, в том числе n_v — свободных, не занятых атомами. Будем считать, что $n = \text{const}$. Физически ясно, что образование в бездефектном кристалле первой вакансии связано с затратой энергии (H_v^f — энергия, точнее энтальпия образования вакансии; $H_v^f > 0$), вследствие чего свободная энергия кристалла растет. При этом сильно растет и энтропия кристалла: появляется конфигурационная энтропия или энтропия смешения ($S_{\text{см}}$), поскольку вакансии можно рассматривать как атомы второго сорта, которые могут обмениваться местами с атомами матрицы.

Как известно из теории растворов:

$$S_{\text{см}} = k \ln \frac{n!}{(n - n_v)! n_v!}. \quad (105)$$

Величина $S_{\text{см}} > 0$, производная $dS_{\text{см}}/dn_v$ также положительна, максимальна при $n_v = 0$ и уменьшается с ростом n_v .

При увеличении концентраций вакансий энтальпийный проигрыш растет пропорционально их числу (пустых узлов мало по сравнению с общим их числом), а энтропийный выигрыш постепенно уменьшается. Когда выигрыш равен проигрышу, концентрация вакансий равна термодинамически равновесной.

Изменение свободной энергии кристалла, содержащего n_v вакансий, по сравнению с безвакансионным, составляет

$$\Delta G = n_v H_v^f - kT \ln \frac{n!}{(n - n_v)! n_v!}. \quad (106)$$

Приравняем $d\Delta G/dn_v$ нулю, используя при этом формулу Стирлинга ($\ln M! = M \ln M - M$, если $M \gg 1$) и условия $n = \text{const}$, $H_v^f = \text{const}$ и $n_v \ll n$. Получим

$$\frac{n_v}{n} = N_v = \exp(-H_v^f/kT). \quad (107)$$

При выводе формулы (107) мы не учитывали никаких изменений энтропии системы, кроме энтропии смешения. Если ввести другие изменения, например связанные с изменением частот колебаний атомов, соседних с вакансией, то в формуле (106) появится в правой части еще член ($-TS_v^f$, S_v^f — энтропия образования вакансии, включающая все члены, кроме конфигурационного, так называемая энтропия положения). Тогда вместо (107) получим

$$N_v^p = \exp\left(\frac{S_v^f}{k}\right) \exp\left(-\frac{H_v^f}{kT}\right), \quad (108)$$

что совпадает с выражением (104), поскольку $G = H - TS$.

Как следует из формулы (108), равновесная концентрация вакансий экспоненциально растет с температурой. Вблизи температуры плавления она достигает значения 10^{-4} или 0,01% (т. е. примерно одна вакансия на 10 000 атомов). Так, в меди равновесная концентрация вакансий при комнатной температуре (300° К) равна 10^{-17} , а при 1300° К (50° С до плавления) — уже $1,3 \cdot 10^{-4}$.

Если на кристалл действует внешнее (или внутреннее) напряжение с составляющей всестороннего сжатия p , то концентрация равновесных вакансий изменится:

$$N_v(p) = N_v(0) \exp\left(\mp \frac{p\Omega}{kT}\right). \quad (109)$$

Здесь знак — относится к сжатию. Результат (109) прямо следует из зависимости свободной энергии от давления $(dG/dp)_T = V$; в формуле (109) $V = \Omega$ — атомному объему.

Важная особенность вакансий, отличающая их от атомов, состоит в том, что для вакансий не выполняется закон сохранения: они могут появляться и исчезать. Так, при увеличении температуры концентрация вакансий в соответствии с формулой (104) возрастает, следовательно, при нагреве кристалла должны возникать новые вакансии. Термодинамика не дает сведений о конкретных механизмах возникновения (или исчезновения) вакансий. Обсуждение соответствующих механизмов требует рассмотрения конкретных источников (и стоков) вакансий и их эффективности.

В различное время было рассмотрено несколько типов источников и стоков вакансий в кристаллах. К ним относятся свободная поверхность, границы зерен и фаз [29], отдельные дислокации с краевой компонентой и плоские вакансионные диски, расположенные вдоль плотноупакованных плоскостей [30], поры [31] и т. д.

Для каждого источника может быть своя энергия образования вакансии (т. е. перевода атома из объема к поверхности дефекта), более того, она может быть различной для различных участков дефекта. Чему же равна равновесная концентрация вакансий в кристалле?

Точный, в термодинамическом смысле, ответ на этот вопрос уже был дан выше. Равновесная концентрация вакансий определяется энергией (точнее — энтальпией) обратимого перевода (изотермического и изобарического) вакансий из пара вакансий (из вакуума)

в кристалл, т. е. растворением «пустоты» в кристалле. Как происходят эти процессы, с термодинамической точки зрения не имеет значения. Важно только, что в состоянии истинного термодинамического равновесия существует одна энергия образований вакансий и одинаковая для всего кристалла равновесная концентрация вакансий. В кристалле, находящемся в состоянии истинного термодинамического равновесия, концентрации вакансий около всех источников (стоков) совпадают. Только в этом случае в кристалле отсутствуют диффузионные потоки вакансий.

Однако реальный кристалл обычно не находится в состоянии термодинамического равновесия хотя бы потому, что в нем имеются различные дефекты (дислокации, границы зерен и т. д.), повышающие его свободную энергию. Все эти дефекты могут быть источниками и стоками вакансий, причем их конфигурация может изменяться при поглощении или испускании вакансий (например, дислокации могут переползать, поры — расти и т. д.).

В принципе оценка концентрации вакансий в таком кристалле — задача не чисто термодинамическая, но и кинетическая. Однако часто реализуется ситуация, когда дефекты зафиксированы, они не могут перемещаться, изменять форму, либо делают это крайне медленно. Это может быть, например, при низких температурах или когда дефекты заблокированы примесями, а напряжения отсутствуют или невелики, и т. д. Кристалл находится в «квазиравновесном» состоянии.

В таком состоянии существует квазиравновесная для данного источника (стока) или для его участка концентрация вакансий, определяемая условием равенства химических потенциалов вакансий в этом источнике (стоке) и в объеме кристалла вблизи источника. Таким образом, изменение свободной энергии кристалла при переводе вакансии из источника в близлежащую позицию в объеме (или из объема на сток) равно нулю. Однако важно отметить, что химические потенциалы вакансий вблизи источников (стоков) разного типа (и соответствующие локальные концентрации) могут не совпадать. Тогда в «квазиравновесном» кристалле возникнут диффузионные потоки вакансий и будут протекать до тех пор, пока химические потенциалы вакансий не выравняются по всему кристаллу.

Таким образом, распределение дефектов, являющихся возможными источниками или стоками вакансий, и их относительная эффективность существенно влияют на величину и направление возникающих вакансионных потоков. В этой связи представляет интерес более подробное рассмотрение эффективности различных источников и стоков вакансий в разных условиях.

В настоящее время эта проблема является предметом многих исследований, и единой или даже общепринятой точки зрения не существует. Мы покажем, что в различных условиях роль различных источников (стоков) в процессе установления равновесной концентрации вакансий может быть различной, и попытаемся сформулировать некоторые критерии оценки их относительной эффективности.

3. ИСТОЧНИКИ И СТОКИ ВАКАНСИЙ

Впервые на важную роль поверхности как источника вакансий указал Френкель [5]. В отличие от всех остальных поверхность является источником (и стоком) бесконечной мощности.

Поверхность реального кристалла неоднородна. По Косселю и Странскому, можно выделить несколько различных мест, характеризующих положение молекулы на поверхности (рис. 16). Это — положения на заполненном ребре (1), заполненном углу (2), заполненной поверхности (3), незаполненном ребре (4), незаполненном углу (5),

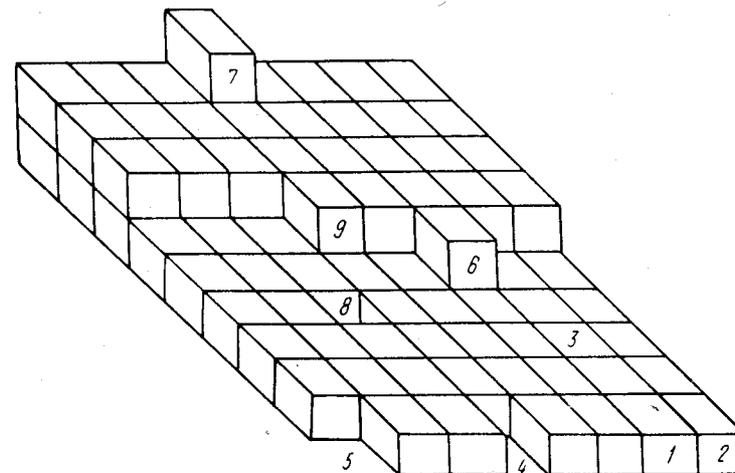


Рис. 16. Различные положения атома на поверхности кристалла [32]:
1 — заполненное ребро; 2 — заполненный угол; 3 — заполненная поверхность; 4 — незаполненное ребро; 5 — незаполненный угол; 6 — ступенька; 7 — адсорбированное; 8 — вакантное; 9 — полукристаллическое

у ступеньки (6), адсорбированное (7), вакантное (8) и полукристаллическое (9). Все эти положения отличаются разным числом соседей и, следовательно, разной энергией связи.

По-видимому, наиболее важным, как для процесса образования вакансии, так и для процесса испарения, является последнее положение, которое было названо полукристаллическим. Дело в том, что это положение самовоспроизводится, т. е. возобновляется каждый раз, когда к нему присоединяется или от него отрывается (неважно, в пар или в объеме кристалла) атом. Таким образом, это — единственное место, при подходе к которому атома (образование вакансии) ничего не меняется («пустота» растворяется в кристалле по Френкелю).

В общем случае можно полагать, что энергия образования вакансии складывается из разности энергий атома в объеме и около i -того места на поверхности (E_i), а также энергии, необходимой для того, чтобы устранить все остальные изменения, которые при этом произошли (E' — назовем ее энергией воспроизводства), поскольку после

образования вакансий поверхность должна иметь те же характеристики, что и до образования вакансии. Таким образом:

$$E_v^f = E_i + E'. \quad (110)$$

Полукристаллическое положение отличается от всех остальных тем, что оно самовоспроизводится, т. е. при переходе атома в полукристаллическое положение $E' = 0$.

Можно возразить, что эти положения в конце концов исчезнут в результате поглощения или испускания вакансий. Легко, однако, показать, что они будут гораздо быстрее возникать благодаря термическим флуктуациям. Кинетически это связано с наличием в кристалле несовершенств — полукристаллические положения возникают в местах выхода на поверхность винтовых дислокаций. Соответствующая оценка [32] показала, что при $T = 0,5T_{пл}$ должна быть очень сильная шероховатость. Таким образом, на поверхности всегда имеется равновесная концентрация таких полукристаллических положений.

Исключение, по-видимому, составляют нитевидные кристаллы. Вопрос о структурном состоянии и состоянии поверхности тонких нитевидных кристаллов недостаточно ясен, однако наиболее общепринятая точка зрения, по-видимому, состоит в следующем [33]. Нитевидные кристаллы (н. к.), вероятно, содержат одну или несколько пар аксиальных винтовых дислокаций, не выходящих на боковую поверхность. Под оптическим микроскопом поверхность кажется гладкой и имеет постоянное поперечное сечение по всей длине. Электронномикроскопические данные практически отсутствуют, однако в ряде работ на поверхности медных н. к. диаметром 15—20 мкм были обнаружены ступени. Не исключена возможность, что они возникли в точках выхода винтовых дислокаций. Отметим, что н. к., имеющие диаметры 15—20 мкм, относятся к «толстым». В тонких н. к. при отсутствии или малой концентрации изломов на ступенях можно ожидать резкого замедления скорости образования вакансий.

В работе [23] была разработана методика исследования диффузии в н. к. и получены результаты по диффузии цинка в н. к. меди.

Коэффициенты диффузии цинка в н. к. меди меньше, чем в макромонокристаллах в среднем на порядок. Преэкспоненциальный фактор при этом уменьшился на восемь порядков (10^{-9} и 10^{-1} см²/с), а энергия активации — почти в три раза (16,4 и 45,6 ккал/моль).

В работе [34] было рассмотрено возможное объяснение этих результатов, основанное на предположении о совершенстве поверхности н. к.

Если образование вакансий на поверхности н. к. меди затруднено и скорость его мала, то их концентрация гораздо меньше равновесной и слабо зависит (а в пределе не зависит) от температуры. Это приводит к тому, что в уравнении $D = D_0 \exp(-E/kT)$ можно выделить D_0 и E следующим образом:

$$D_0 = ga^2v \exp\left(-\frac{Sm}{k}\right) N_v \quad (111)$$

и

$$E = E^m, \quad (112)$$

что, естественно, резко уменьшает D_0 ($N_v \ll 1$) и E . Оценки показали, что средняя концентрация вакансий при 700°С составляет около 10% равновесного значения.

Сделанные оценки приводят к предположению, что истинное равновесие устанавливается очень медленно, а быстро возникает метастабильное равновесие между какими-то неизвестными источниками на поверхности и объемом. Для этого процесса можно написать «реакцию»:

Источники (x) → вакансии в объеме (v),

а для медленного процесса установления равновесной концентрации вакансий (N_v^0)

Источники (s) → (v).

Согласно вышесказанному, « s » относится к полукристаллическим положениям. Пусть $\langle N_v \rangle$ — средняя концентрация вакансий, тогда

$$\frac{\langle N_v \rangle}{N_v^0} = \exp\left(-\frac{\delta E}{kT}\right), \quad (113)$$

где δE — разность энергии образования вакансии (E_v^f) и энергии перевода атома в неизвестное положение « x » на поверхности н. к. (E_x).

Оценка в соответствии с $\langle N_v \rangle / N_v^0 \approx 0,1$ дает для δE значение около 0,18 эВ и, следовательно, $E_x \approx 1,26$ эВ/атом.

В работе [35] был предложен удобный метод оценки энергии образования вакансий на основе других опытных данных. Предполагается, что энергия связи зависит от числа соседей. Пусть ϵ_n — энергия разрыва связи между атомом и одним из ближайших соседей. Если, например, $Z = 12$, то $12\epsilon_{12}$ — энергия, необходимая для удаления атома из кристалла. Легко связать ϵ_n с экспериментально определяемыми характеристиками кристалла. Например, разделим кристалл с г. ц. к. решеткой вдоль плоскости (100), тогда каждый атом, оказавшийся на поверхности раздела, изменит Z с 12 до 8. Если изменение поверхностной энергии $\sigma_{(100)}$ связано только с этим, то

$$12\epsilon_{12} - 8\epsilon_8 = \sigma_{(100)} \frac{a^2}{2}, \quad (114)$$

где a — период решетки;

$a^2/2$ — поверхность, приходящаяся на один атом на плоскости (100).

В соответствии со сказанным выше энергия образования вакансии

$$E_v^f = 12\epsilon_{12} - 6\epsilon_6. \quad (115)$$

Наконец, теплота сублимации

$$H_s = 6\epsilon_6. \quad (116)$$

Задаваясь значениями $\sigma_{(100)}$, E_v^I и H_s , можно аппроксимировать ϵ_n каким-либо полиномом и рассчитывать изменение энергии, связанное с изменением числа соседей.

Для г. ц. к. кристаллов меди $\sigma_{100} \frac{a^2}{2} = 0,65$ эВ, $E_v^I = 1,08$ эВ и $H_s = 3,16$ эВ, откуда $\epsilon_n = 0,881 - 0,074n + 0,0025n^2$, (117)

если ее аппроксимировать полиномом второго порядка.

Оценка энергии образования вакансии при переходе атома из объема (число соседей $Z = 12$) на поверхность, в места с различным числом соседей показывает, что найденное выше значение $E_x = 1,26$ эВ находится между значениями $1,08$ эВ ($Z = 6$, полукристаллическое положение) и $1,38$ эВ ($Z = 7$, положение у застроенной ступеньки).

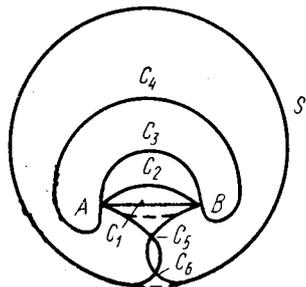


Рис. 17. Образование дислокационной петли при восхождении краевой дислокации в условиях избытка вакансий

Разумеется, полученный результат является в значительной степени качественным. Однако предположению о том, что в н. к. истинное равновесие не достигается в связи с совершенством их поверхности, он не противоречит.

Эффективность поверхности, как стока вакансий, может быть существенно понижена химическим воздействием, например окислением. Так, в серии экспериментов [36] изучали рост и устойчивость дислокационных петель в магнии, цинке, алюминии и их сплавах между собой в условиях, когда поверхность образца была окислена.

Дислокационные петли могут возникать и расти при малых пересыщениях решетки вакансиями по механизму Бардина—Херринга. Этот эффект есть следствие противоположного действия двух сил: диффузионной, которая стремится изогнуть закрепленный на концах отрезок краевой дислокации, и силы линейного натяжения, которая стремится его выпрямить. Если диффузионная сила больше, то петля растет; при этом два участка петли могут рекомбинировать — образуется замкнутая петля большего размера и отрезок краевой дислокации, способный к образованию новой петли (рис. 17).

Петля расширяется, если выполняется условие

$$\frac{F_{\text{диф}}}{L} \pi r dr \geq \sigma L dr, \quad (118)$$

где σ — линейное натяжение;

L — длина;

r — радиус кривизны дислокационного отрезка.

Подставляя в формулу (118) значение σ , получим условие роста [30]:

$$\frac{kTb}{\Omega} \ln \frac{N_v}{N_v^{(0)}} \geq \frac{\mu b^2}{4\pi r (1-\nu)} \ln \left(\frac{r}{b} + K \right), \quad (119)$$

где μ — модуль сдвига;

Ω — атомный объем;

ν — коэффициент Пуассона;

r — критический радиус петли, равный $\frac{L}{2}$;

K — коэффициент порядка единицы.

Если петля сравнительно велика ($r > 100b$), то для ее роста требуются небольшие пересыщения, еще уменьшающиеся с повышением температуры. Так, для устойчивости петли, имеющей размер 200 \AA , в алюминии при температуре 320°C требуется пересыщение на 140%, а 1500 \AA — на 17%. Поэтому источники Бардина—Херринга действуют практически всегда в процессе отжига закаленных металлах наблюдается неоднократно.

Авторы [36] проводили опыты на тонких образцах, так что избыточные вакансии должны были исчезнуть на поверхности приблизительно за секунду. Поскольку этого не происходило, авторы предположили, что плотная окисная пленка непроницаема для вакансий. Убедительным подтверждением роли окисной пленки являются также опыты [37], в которых эмалирование поверхности фольги (т. е. растворение пленки) приводило к быстрому сокращению и исчезновению петель. Именно результаты этих опытов привлекли внимание исследователей к роли дислокаций в общем балансе вакансий реального кристалла. По вопросу о роли и эффективности дислокационных источников (и стоков) точки зрения расходятся довольно далеко.

Анализируя результаты своих [38] и ряда других экспериментов, авторы работы [39] пришли к выводу, что дислокации являются хорошими высокотемпературными источниками и стоками вакансий. По крайней мере для чистых металлов с высокой энергией дефекта упаковки, например алюминия, эффективность дислокаций близка к единице в области пересыщений, больших 1%. За критерий эффективности было принято отношение скорости переползания дислокаций (которые авторы наблюдали или вычисляли) к максимально возможной, когда она контролируется диффузией, а не возникновением или исчезновением вакансий на дислокациях.

К аналогичным выводам приводит анализ результатов большинства опытов по отжигу избыточных вакансий после закалки [40].

Значение критического пересыщения (1%), полученное в работе [39], согласуется с единственными в литературе теоретическими оценками, сделанными Ломер. Она рассмотрела чисто краевую дислокацию, закрепленную на концах. При малом пересыщении дислокация будет только упруго изогнута, однако по мере увеличения пересыщения дислокация выгоднее поглощать вакансии и увеличивать длину. Критическое значение пересыщения, необходимого для работы дислокационного стока, определяется из условия

$$b^{-2} kT \ln \frac{N_v}{N_v^{(0)}} > \frac{W}{L}, \quad (120)$$

¹ 1 Å = 0,1 нм.

где $W = \mu b^2$ — энергия одиночной линии дислокации, рассчитанная на единицу длины;

μ — модуль сдвига;

b — вектор Бюргерса;

$2L$ — длина дислокационного отрезка.

Принимая $kT \approx 0,1$ эВ, $\mu b^3 \approx 4$ эВ, вместо формулы (120) получим

$$\ln \frac{N_v}{N_v^p} > 40 \frac{b}{L}. \quad (121)$$

Для дислокационного отрезка длиной 1 мкм это означает, что достаточно 1% пересыщения, для того чтобы вакансии стекали на дислокацию. При наличии на дислокации большого количества ступенек теория должна дать еще меньшую степень пересыщения.

Однако точка зрения о высокой эффективности дислокаций разделяется далеко не всеми исследователями. В работе [41] медь облучалась α -частицами с энергией 30 МэВ, проникавшими на глубину 0,12 см, что приводило к пересыщению решетки атомами гелия. При последующем нагреве они коагулировали в пузырьки (поры) вблизи мест, которые могли служить стоками вакансий, — это было хорошо видно на фотографиях. Оказалось, что трехмерная дислокационная сетка Франка вдоль большей части своей длины не испускала вакансий и не выявлялась на фотографиях, хотя плотность дислокаций составляла больше 10^6 , а пересыщение вакансиями гораздо больше 1%.

В работе [42] калориметрически определяли изменение теплосодержания (H_v^f) при образовании вакансий в алюминии. Эффект наблюдали через определенный промежуток времени (τ_0) после помещения образца (диаметр 5 мм, температура T_1) в калориметр (с температурой $T_1 + 50^\circ\text{C}$), причем величина τ_0 зависела от T_1 (рис. 18). Так, в интервале $600\text{--}650^\circ\text{C}$ $\tau_0 = 4,4$ мин, $550\text{--}600^\circ\text{C}$ — 6,5 мин, $450\text{--}500^\circ\text{C}$ — 12 мин и $300\text{--}350^\circ\text{C}$ — около 40 мин. Оценка τ_0^* по экспериментальным калориметрическим кривым (63% эффекта) дает соответственно 18, 21, 28 и 60 мин. Теоретическая оценка по формуле

$\tau_0 = \frac{L^2 N_v^p}{\pi^2 D}$ приводит при 650°C ($D = 1,7 \cdot 10^{-8}$ см²/с; $N_v^p = 2 \cdot 10^{-3}$; $L = 2,5$ мм) к значению $\tau_0 \approx 20$ мин и удовлетворительно согласуется с опытом.

Оценим отклонение концентрации вакансии от равновесного значения. Охарактеризуем его величиной пересыщения¹

$$S = \frac{|N_v - N_v^p|}{N_v^p}. \quad (122)$$

* τ_0 — время релаксации вакансий, т. е. время, за которое успевает установиться $(1 - e^{-1}) \approx 63\%$ равновесной концентрации вакансий.

¹ Если $N_v < N_v^p$, то S определяет «недосыщение» решетки вакансиями. В этом случае $S_{\max} = 1$.

При нагреве кристалла на ΔT , если вакансии не образуются, то $N_v = A \exp[-E_v^f/k(T - \Delta T)]$. (123)

Если $\Delta T \ll T$, то

$$S \approx \left| \exp\left(-\frac{E_v^f}{kT} \cdot \frac{\Delta T}{T}\right) - 1 \right|. \quad (124)$$

Таким образом, в опытах [42] «недосыщение» решетки составляло: при $T = 650^\circ\text{C}$ и $\Delta T = 50^\circ\text{C}$, $S \approx 0,46$, а при $T = 350^\circ\text{C}$ и $\Delta T =$

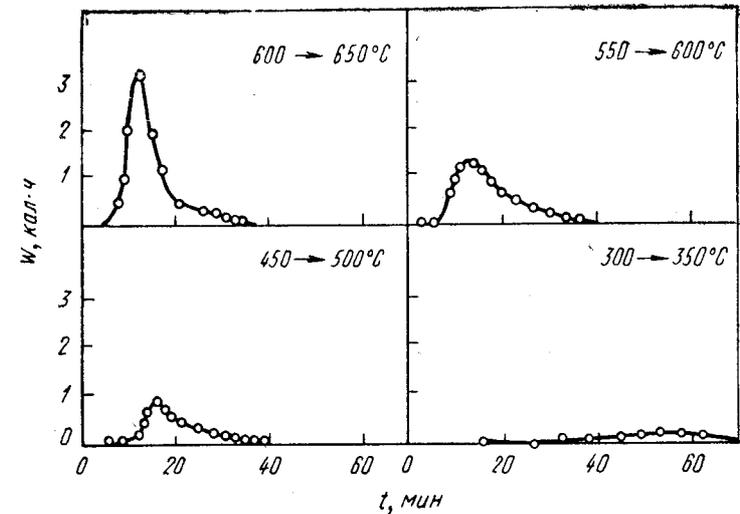


Рис. 18. Изменение энтальпии при образовании вакансий в алюминии [42]

$= 50^\circ\text{C}$, $S \approx 0,73$, тем не менее дислокации были мало эффективны и источником вакансий являлась свободная поверхность.

В серии работ [43, 44] проанализированы эффекты сегрегации примесей и упрочнения, развивающиеся в приповерхностной и приграничной зоне и связанные с потоками неравновесных вакансий к этим поверхностям или от них после охлаждения и нагрева. Так, в одном из опытов образцы цинка, свинца, олова закачивали на воздухе с температур 350, 300 и 200°C соответственно, а измерения микротвердости проводили при комнатной температуре. Оценить степень пересыщения трудно, поскольку значительная часть вакансий исчезала в процессе охлаждения, однако и в этом случае она была достаточно велика. Время релаксации вакансий при комнатной температуре составляло бы порядка 100 с, если бы они все стекали на дислокации, пересыщение же сохранялось часами.

Очень четко неэффективность дислокационных источников вакансий видна в опытах с металлами, содержащими примеси.

В работе [45, с. 1] изучали переползание дислокаций при нагреве в золоте, содержащем 0,1% Ag. Условия проведения опыта были

аналогичны [38]. Трудно ожидать, чтобы 0,1% (ат.) Ag заметно повлиял на подвижность вакансий. Однако $\tau_{1/2}$ * оказалось равным 2,9 с (при 650° С) против 0,08 с в чистом золоте. Объектом был поликристалл со средним размером зерна 10^{-2} см. Расчет для испускания вакансий границами зерен дает $\tau_{1/2} = 3,7$ с.

В работе [46] изучали релаксацию Зинера при отжиге избыточных вакансий в сплавах серебра с 24—33% Zn. Пересыщение составляло приблизительно 25%. Однако время релаксации было велико, хотя и значительно меньше (примерно в 15 раз), чем если бы вакансии исчезали только на границах зерен и свободной поверхности.

В работе [47] была рассмотрена роль внешних и внутренних стоков вакансий в диффузионной зоне применительно к ионным кристаллам. К внешним стокам относятся граница раздела (в опытах по взаимной диффузии и эффекту Киркендалла) или внешняя поверхность (в опытах по испарению из сплава летучего компонента); к внутренним — поры и дислокации.

Авторы пришли к естественному выводу, что на ранних стадиях процесса роль внутренних стоков пренебрежимо мала, а с увеличением времени (путь диффузии растет) увеличивается и при некотором $t_{\text{крит}}$ превосходит роль внешних стоков, после чего пересыщение решетки вакансиями быстро исчезает.

Оценка роли дислокаций, сделанная на основе сравнения объема вакансий, поглощенных разными стоками, в сопоставлении с экспериментальными данными показала, что коэффициент (α) «прилипания» вакансий к дислокации¹ мал. В условиях проведенного эксперимента² $\alpha < 7 \cdot 10^{-2}$.

В экспериментах, проведенных авторами работы [48] с помощью импульсного метода измерения высокотемпературной теплоемкости алюминия, время релаксации вакансий оказалось на два-три порядка больше, чем это следует из опытов, проведенных в закалочных условиях. Оценки показали, что средний путь, который проходят вакансии от источника, приблизительно составляет половину диаметра образца. Таким образом, основным поставщиком вакансий в ненасыщенной ими кристалл является свободная поверхность или границы зерен, поскольку размер образца был соизмерим с размерами зерен. Время релаксации вакансий в сплавах алюминия с медью по сравнению с чистым алюминием еще сильно увеличивается [29, с. 6]. Так, для образца толщиной 0,1 мм при $T/T_{\text{пл}} = 0,985$, τ_v растет с 0,14 с (в чистом алюминии) до 9,3 с [в сплаве с 4% (вес.) Cu], т. е. почти в 70 раз. Это обстоятельство увеличивает возможность существования долгоживущих вакансий в сплавах. Простая оценка показывает, что в образце алюминиевого сплава толщиной (или с размером зерна) в 1 см можно удержать вакансии (или безвакансионное со-

* $\tau_{1/2}$ — время, за которое появляется 50% N_v^p .

¹ Т. е. вероятность поглощения вакансий дислокацией всякий раз, когда вакансия достигает одного из узлов на дислокационной линии.

² Взаимная диффузия в образцах, составленных из монокристаллов KCl и KBr, отжиг при 680° С, $\rho_d > 10^6$ см⁻².

стояние) при высокой температуре в течение нескольких десятков часов.

По-видимому, с этой точки зрения можно понять парадоксальный результат опытов [49], в которых было обнаружено заметное уменьшение высокотемпературной «равновесной» концентрации вакансий при легировании свинца, таллием, индием, оловом и висмутом [от 0,5 до 5% (ат.)]. Суммарное время эксперимента (дилатометрические и рентгеновские измерения теплового расширения и периода решетки) составляло несколько часов (t_s); использовались крупнозернистые (около 1 см) образцы. По данным, полученным одним из авторов (с Ю. С. Нечаевым), τ_v в чистом свинце при 300° С (та же температура, что в обсуждаемом опыте) составляла около 1 с для образца толщиной 0,25 мм. Для образца толщиной около 1 см $\tau_v \approx 25$ мин, а для сплава — соответственно больше. Следовательно, могло выполняться соотношение τ_v (сплав) $> t_s > \tau_v$ (Pb), где τ_v (сплав) — время релаксации высокотемпературных вакансий в сплавах на основе свинца, а τ_v (Pb) — то же, в чистом свинце.

Легко видеть, что недосыщение решетки вакансиями в опытах [48] было достаточно велико. Оценки по формуле (124) показывают, что в чистом алюминии при $\Delta T \approx 3^\circ \text{C}$, $E_v^f = 0,81$ эВ и $T = 900^\circ \text{K}$ $S \approx 0,035$, а при $\Delta T \approx 30^\circ \text{C}$, $S \approx 0,30$. Таким образом, в области «недосыщений», достигающих 30% при температуре около 1000° К, дислокации в отожженном алюминии являются мало эффективными источниками вакансий.

К такому же выводу приводит анализ некоторых других работ, в том числе и результатов работы [38] по переполнению дислокаций при нагреве. Действительно, время возникновения вакансий в алюминии было мало: при нагреве с 436 до 653° С (в течение 10—20 мс, затем выдержка от 20 мс до 1,5 с и резкое охлаждение со скоростью $1-1,5 \cdot 10^4$ град/с до 4,2° К) $\tau_{1/2}$ при 653° С составило 80 мс, а при нагреве с 631 до 878° С — 9,5 мс. Это намного меньше, чем если бы вакансии возникали на поверхности образца или границах зерен (секунды или десятки секунд при 878 и 653° С соответственно), но и существенно больше, чем если бы они возникали на дислокациях ($\rho_d \approx 6 \cdot 10^7$ см⁻²): в восемь и пять раз соответственно. Сказанное иллюстрируется рис. 19, где изображены расчетные кривые изменения во времени концентрации вакансий, идущих от поверхности и границ зерен 2, дислокаций 3, и экспериментальная кривая 1. Видно, что скорость установления равновесной концентрации вакансий значительно меньше, чем при 100% эффективности дислокационных источников, хотя недосыщение решетки велико, максимально до 98 и 93% при 653 и 878° С соответственно¹. Аналогичные результаты получены на меди и алюминии, где величина нагрева составляла 500 и 150° С соответственно. Отметим, что эффективность дислокаций

¹ В опытах с циклами нагрев—охлаждение «недосыщение» на стадии нагрева вначале велико, затем уменьшается и скачком меняет знак при переходе к охлаждению. Поэтому фактическое недосыщение меньше (вакансии частично образуются в процессе сравнительно медленного нагрева), однако не ниже 13%.

при охлаждении (в качестве стоков) была в этих опытах близка к единице, но речь идет о жестких закалочных условиях (резкое охлаждение с высокой температуры до гелиевой, большие пересыщения).

Таким образом, в довольно широком диапазоне условий нагрева и охлаждения, вплоть до весьма значительных пересыщений (25%) и недосыщений (75%) решетки вакансиями, в кристалле может устойчиво существовать отклонение от равновесной концентрации вакансий. Вследствие малой эффективности дислокационных источников «долгоживущие» вакансии исчезают или рождаются на свободной поверхности, если она не «отравлена» окисной пленкой, или на границах зерен.

В качестве критерия эффективности дислокационных источников в работе [29, с. 19] было принято отношение времени релаксации (τ_d) вакансий на дислокациях (все вакансии исчезают или рождаются на дислокациях) к экспериментально наблюдаемому τ_v :

$$\eta = \frac{\tau_d}{\tau_v} \quad (125)$$

С точностью до геометрического множителя

$$\tau_v \approx \frac{\langle L^2 \rangle}{D_v},$$

Рис. 19. Кинетика установления равновесной концентрации вакансий в золоте при нагреве от 436 до 653°С [38]:

1 — экспериментальная кривая; 2 — расчетная кривая для максимального вклада поверхности и границ зерен; 3 — расчетная кривая для дислокационных источников

если принять распределение источников (стоков) случайным ($\langle L^2 \rangle^{1/2}$ — среднее значение пути вакансии от источника). Для оценки верхнего предела τ_d в случаях, когда плотность дислокаций ρ_d неизвестна, можно считать, что для хорошо отожженного материала $\rho_d \approx 10^6 - 10^7 \text{ см}^{-2}$.

Некоторые результаты представлены в табл. 9.

Нам, однако, кажется, что расхождения, во всяком случае качественного, между различными точками зрения на самом деле нет. Эффективность работы дислокаций в качестве источников и стоков вакансий определяется только условиями эксперимента. В работе [45, с. 267] высказано предположение, что «старые» дислокации, оставшиеся в металле после высокотемпературного отжига, не могут служить эффективными стоками для вакансий в отличие от «новых», возникающих, например, при деформации.

Чтобы пояснить это, рассмотрим действие дислокационных источников (стоков) более подробно.

Как известно, дислокации с краевой компонентой могут испускать и поглощать вакансии. Наиболее важными источниками вакансий являются ступеньки на краевых дислокациях (рис. 20), либо ступенька на винтовой дислокации, имеющей краевую компоненту в своей плоскости скольжения $z = 0$ (рис. 21). Такая ступенька мо-

жет двигаться в направлении z только в результате переползания, испуская вакансии в объем.

Тепловое возбуждение может привести к уходу дислокации из своей плоскости скольжения с образованием термических ступенек. Они образуются в результате удаления (или добавления) атомов с дислокации и подхода (или удаления) их к поверхности кристалла,

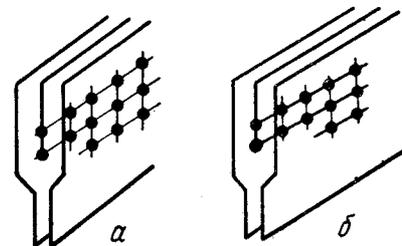


Рис. 20. Испускание вакансии (переход от а к б) ступенькой на краевой дислокации

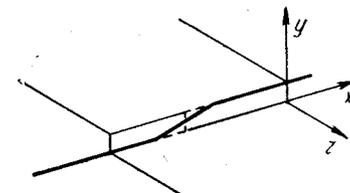


Рис. 21. Сглаженная (сплошная линия) и сжатая (пунктир) ступеньки на винтовой дислокации. Плоскость скольжения xz

так что термодинамический потенциал системы при этом не меняется [30].

Концентрацию термических ступенек на дислокации определяют так же, как точечных дефектов в объеме:

$$C = \frac{1}{l} \exp\left(-\frac{G_c}{kT}\right), \quad (126)$$

Таблица 9

Эффективность дислокационных источников

Материал	$t_{\text{исп}}^{\circ}\text{C}$	Измеряемое свойство	S, %	η	Литературный источник
Алюминий	630—650	Теплоемкость вакансий при нагреве	3,5—30	$5 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-3}$	[48]
Al + 4% Cu	515—565	То же	3,5	10^{-3}	[29]
Золото	650—880	Переползание дислокаций при нагреве	13	0,12—0,2	[38]
Алюминий	650—350	Энтальпия образования вакансий	46—73	$10^{-5} (5 \cdot 10^{-2})$	[42]
Медь	—	Рост гелиевых пузырей	—	10^{-3}	[41]
Au + 0,1% Ag	650	Переползание дислокаций при нагреве	13	$3 \cdot 10^{-3}$	[45]
Ag + 24% Zn	90—116	Релаксация Зинера при отжиге избыточных вакансий после закалки	25	$2 \cdot 10^{-2}$	[46]
Цинк, свинец, олово	20	Микротвердость в приграничной и приповерхностной зоне после закалки	—	10^{-2}	[43, 44]

где G_c — изменение гиббсовой свободной энергии кристалла, связанное с образованием одиночной ступеньки;

l — среднее расстояние между ступеньками.

Исследование эффективности дислокаций как источников и стоков вакансий непосредственно связано с изучением механизма переползания, поскольку оно происходит с помощью испускания или поглощения вакансий.

В соответствии с работой [30] рассмотрим краевую дислокацию (рис. 22), на ядро которой действует напряжение σ_{xx} . Если перемещение атомов с поверхности свободного от напряжения (внешнее давление отсутствует) кристалла к линии дислокации продвигает ее

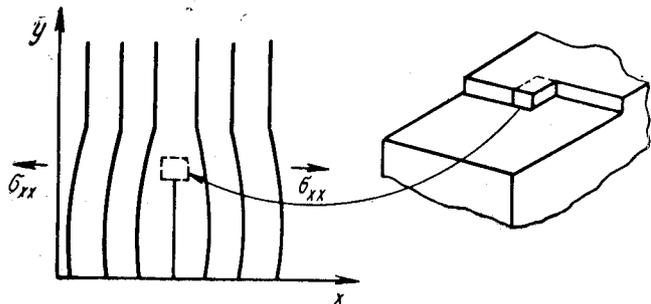


Рис. 22. Схема переползания дислокации путем переноса атома с поверхности свободного от напряжений кристалла на краевую дислокацию

вверх на одно межатомное расстояние a , то изменение энергии на единицу длины дислокационной линии составит

$$\frac{\delta E}{L} = -\sigma_{xx}ba \quad (127)$$

(b — вектор Бюргерса), а упругая сила, действующая в направлении y :

$$\frac{F_y^{\text{упр}}}{L} = \sigma_{xx}b. \quad (128)$$

К ней может добавиться диффузионная сила, если концентрация вакансий в объеме N_v^0 не совпадает с их концентрацией вблизи дислокации (N_v). Эта сила также может приводить к осаждению атомов вдоль дислокационной линии с образованием вакансий в объеме. Суммарная сила, действующая на дислокацию (Ω — атомный объем):

$$\frac{F_y}{L} = \frac{F_y^{\text{упр}} + F_y^{\text{диф}}}{L} = \sigma_{xx}b - \frac{kTb}{\Omega} \ln \frac{N_v}{N_v^0}. \quad (129)$$

В стационарном состоянии $F_y = 0$ и около дислокации поддерживается стационарная концентрация вакансий, равная

$$N_v = N_v^0 \exp\left(\frac{\sigma_{xx}\Omega}{kT}\right), \quad (130)$$

т. е. превышающая равновесную в $\exp(\sigma_{xx}\Omega/kT)$ раз.

Химический потенциал вакансий (μ_v) можно записать как частную производную свободной энергии по числу вакансий:

$$\mu_v = kT \ln(N_v/N_v^0). \quad (131)$$

Если $N_v = N_v^0$, то $\mu_v = 0$.

Подставляя (130) в (131), видим, что химический потенциал вакансий вблизи дислокации $\mu_v \neq 0$, а

$$\mu_v = \sigma_{xx}\Omega. \quad (132)$$

Если эта величина отлична от значения химического потенциала вакансий вдали от дислокации, то возникнет диффузионный поток

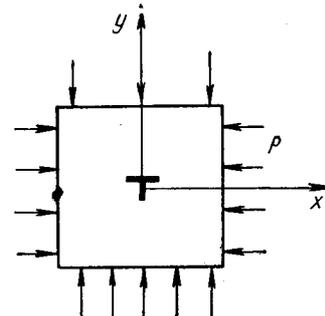


Рис. 23. Краевая дислокация в кристалле при всестороннем сжатии

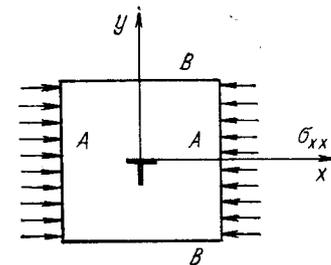


Рис. 24. Краевая дислокация в кристалле при одноосном сжатии

вакансий, пропорциональный $(-\nabla\mu_v)$, и дислокации будут переползать, испуская или поглощая вакансии.

Рассмотрим два примера [30].

Пусть кристалл находится под действием сил всестороннего сжатия и содержит одну краевую дислокацию (рис. 23). Химический потенциал вакансий около дислокации равен $\sigma_{xx}\Omega = -p\Omega$ в соответствии с формулой (132). Но концентрация вакансий у внешней поверхности, на которую действует напряжение p , также повышается:

$$N_v(p) = N_v(p=0) \exp\left(-\frac{p\Omega}{kT}\right),$$

так что и в этом случае $\mu_v = -p\Omega$, т. е. химический потенциал — такой же, как в ядре дислокации. Дислокация переползать не будет.

В случае, изображенном на рис. 24, давление приложено только к одной поверхности кристалла (A), а на поверхности B $\mu_v = 0$. Поэтому возникнет диффузионный поток вакансий от дислокации и от поверхности A к поверхности B .

Таким образом, пересыщение (или, наоборот, обеднение) вакансиями вызывает переползание дислокаций в кристалле, если к нему приложено напряжение. Скорость этого переползания в стационарном состоянии, т. е. в состоянии, когда диффузионный поток (I_d) уносит столько вакансий, сколько их производит движущаяся ступенька, рассмотрена в ряде работ [50].

Скорость движения ступеньки на краевой дислокации (v_j) с вектором b при небольших пересыщениях можно записать в виде

$$v_j = \frac{D}{kT} \frac{1}{b} \left[\sigma \Omega - kT \left(\frac{N_v}{N_v^0} - 1 \right) \right], \quad (133)$$

где σ — внешнее приложенное напряжение;

D — коэффициент самодиффузии;

N_v — концентрация вакансий вблизи дислокационной линии;

N_v^0 — то же, вдали от нее, в объеме (квазиравновесная концентрация).

Это выражение представляет собой произведение подвижности (D/kT) на силу. Из соображений размерности силу, рассчитанную на единицу длины дислокационной линии [см. формулу (129)], следует умножить на Ω/b^2 .

Если x — среднее расстояние между ступеньками, то число вакансий, производимых в единицу времени на единицу длины дислокационной линии, составит

$$I_j = \frac{v_j}{bx} = \frac{D}{b^2 x} \left[\frac{\sigma \Omega}{kT} - \left(\frac{N_v}{N_v^0} - 1 \right) \right]. \quad (134)$$

Решение уравнения Фика для стационарного процесса в простой модели (дислокация расположена на оси цилиндра радиуса R , предполагается, что на расстоянии $R^* N_v \approx N_v^0$) позволяет получить выражение для диффузионного потока вакансий:

$$I_d = \frac{D}{b^2 l} \left(\frac{N_v}{N_v^0} - 1 \right), \quad (135)$$

где l — характеристическая длина, зависящая от геометрии и проводимости ядра дислокации.

Если имеется изолированная дислокация с высокопроводящим ядром, то согласно работе [50]:

$$l = \frac{b}{2\pi} \ln \frac{R}{b}. \quad (136)$$

В противоположном случае — с низкопроводящим ядром:

$$l = \frac{b}{2\pi} \left(\frac{x}{2z} \ln \frac{2z}{b} + \ln \frac{R}{x} \right). \quad (137)$$

Здесь z — средняя длина свободного пробега вакансии в ядре дислокации (обычно $z \approx b$).

В стационарном состоянии:

$$I_j(N_v^*, \sigma) = I_d(N_v^*). \quad (138)$$

Это условие определяет N_v^* — стационарное значение концентрации вакансий.

* В экспериментах по отжигу после закалки или ползучести за R обычно принимают среднее расстояние между дислокациями. Типичное значение $R \approx 10^4 b$.

Если пересыщение вакансиями мало, то можно пренебречь зависимостью x от пересыщения, тогда

$$\frac{N_v^*}{N_v^0} - 1 = \frac{\sigma \Omega}{kT} \cdot \frac{l}{l+x} \quad (139)$$

и скорость переползания

$$v = b^2 I_d = \frac{D}{l+x} \cdot \frac{\sigma \Omega}{kT}. \quad (140)$$

Автор работы [51] обратил внимание на то, что если ввести параметр $\eta = \frac{1}{1+x/l}$, то все стационарные значения становятся функциями η :

пересыщение

$$\frac{N_v^*}{N_v^0} = 1 + \eta \frac{\sigma \Omega}{kT}, \quad (141)$$

скорость переползания

$$v = \eta \frac{D}{l} \frac{\sigma \Omega}{kT}, \quad (142)$$

и сила, действующая на ступеньку:

$$F = \sigma b^2 (1 - \eta). \quad (143)$$

Он рассмотрел два предельных случая.

1) $x \ll l$; $\eta \approx 1$;

$$N_v^* \approx N_v^0 \left(1 + \frac{\sigma \Omega}{kT} \right) \rightarrow \max, \quad (144)$$

$$v \approx \frac{D}{l} \frac{\sigma \Omega}{kT}, \quad (145)$$

$$F \div 0. \quad (146)$$

Таким образом, когда сила, действующая на ступеньку, мала, то пересыщение максимально.

Это — случай, когда ступенька насыщена вакансиями и скорость переползания контролируется диффузией.

2) $x \gg l$; $\eta \approx 0$:

$$N_v^* \approx N_v^0, \quad (147)$$

$$v \approx \frac{D}{x} \frac{\sigma \Omega}{kT}, \quad (148)$$

$$F = \sigma b^2. \quad (149)$$

Таким образом, когда сила, действующая на ступеньку, велика, пересыщение отсутствует.

Это — случай кинетического контроля: скорость переползания контролируется скоростью образования вакансий на ступеньках.

Следовательно, нельзя пренебрегать возможностью существования барьера, препятствующего образованию вакансии у ступеньки или ее эмиссии [52, с. 448].

Легко видеть, что параметр η равен отношению скорости переползания при кинетическом контроле к скорости переползания при диффузионном контроле (максимальной скорости), т. е. точно совпадает с критерием эффективности дислокаций [39].

Таким образом, $\eta = \eta \left(\frac{x}{l} \right)$, т. е. эффективность дислокаций зависит только от соотношения среднего расстояния между ступеньками на дислокационной линии и среднего диффузионного пути вакансий. Проводимость ядра дислокации не играет роли.

Рассмотрим два крайних случая:

1. Имеется изолированная дислокация с высокопроводящим ядром; $l = \frac{b}{2\pi} \ln \frac{R}{b}$. Пусть $R \approx 10^4 b$, $l \approx b$, тогда $l/x \approx b/x = C_j$. Таким образом, если концентрация ступенек мала ($C_j \ll 1$), то $\eta \rightarrow 0$ и эффективность дислокаций в качестве источника и стока вакансий низка.

2. Имеется изолированная дислокация с низкопроводящим ядром; тогда из формулы (137):

$$2\pi \frac{l}{x} = \frac{b}{2z} \ln \frac{2z}{b} + \frac{b}{x} \ln \frac{R}{x}.$$

Пусть $R \approx 10^4 b$; $z \approx b$, тогда

$$\frac{l}{x} \approx 0,05 + C_j (1 + 0,1 \ln C_j). \quad (150)$$

Если $C_j \ll 1$, то $\eta \rightarrow 0$.

Таким образом, эффективность дислокации в качестве источника или стока вакансий низка, если на ней мало ступенек (что и бывает после продолжительного отжига), либо они мало подвижны по другим причинам (например, из-за взаимодействия с примесями).

Все проведенное до сих пор рассмотрение справедливо в квазиравновесном случае, т. е. при сравнительно небольших отклонениях от равновесия, и неверно, если кристалл очень сильно пересыщен вакансиями. Такая ситуация возникает после закалки с высоких температур и в ряде других случаев (облучении, спекании, взаимной диффузии и т. д.).

После закалки возникают огромные термодинамические силы, намного превосходящие внешние напряжения. Так, закалка с $T_{пл}$ до $\frac{1}{2} T_{пл}$, если сохраняются все вакансии, приводит к пересыщению, эквивалентному действию на единицу длины дислокационной линии силы порядка $0,1\mu b$ или напряжению сжатия $\sigma \approx 0,1\mu$. Большие напряжения выдерживают только н. к.

Конечно, эта цифра несколько завышена: часть вакансий «стекает» в процессе охлаждения, часть коагулирует в скопления и поры, но все-таки силы возникают очень большие, и под их действием дисло-

кации могут преодолевать любые барьеры, чего не было при $N_v \approx N_v^p$. Например, первоначально прямолинейная дислокация при таких пересыщениях столь же эффективна в качестве стока, как и дислокация с высокой плотностью ступенек.

По мере уменьшения пересыщения эффективность дислокаций — источников и стоков вакансий падает и, по-видимому, становится низкой при пересыщениях, доходящих до 25—30%, и недосыщениях до 75%. Эта асимметрия показывает, что энергия отрыва вакансии от дислокации больше, чем присоединения к ней. Аналогичный результат был получен в расчетах, выполненных с помощью ЭВМ [53].

Для исследования многих процессов, связанных с диффузионным перемещением дефектов в кристаллах и протекающих по диффузионной кинетике, в частности миграции границ зерен, переползания дислокаций, роста окисных пленок на поверхности и т. д., важно анализировать кинетику обмена вакансиями между дефектами и кристаллом. Применительно к изучению тонкой структуры ядра и переползанию краевой дислокации указанная кинетика была подробно обсуждена в работе [54].

Авторы справедливо отмечают, что для точного решения задачи необходимо знать рельеф потенциального поля, в котором перемещается вакансия. Некоторые энергетические барьеры показаны на рис. 25, взятом из работы [54]. Вдали от дислокации вакансия имеет энергию U_1 и перемещается с энергией $E^m = U_2 - U_1$. Если вакансия присоединяется к краю экстраплоскости, ее энергия понижается до U_3 в результате релаксации материала в сжатой области ядра; вдоль дислокации вакансия мигрирует с энергией $U_4 - U_3$ (в правой части рис. 25 изображен гипотетический профиль потенциальной энергии вблизи ступеньки). В кинетические расчеты высоты барьеров входят как параметры и знание их существенно.

В качестве источников (и стоков) вакансий традиционно рассматривают также границы зерен. Удаление одного атомного слоя, очевидно, эквивалентно появлению на границе одного слоя вакансий. При удалении такого слоя зерна остаются связанными, но смещаются друг к другу. При этом может измениться эффективная ширина границы, следовательно, ее поверхностная энергия (при постоянном поверхностном натяжении). Однако такого рода оценок не сделано.

Впервые прямой метод «фотографического» проявления границы как стока вакансий был предложен в работе [41]. Напомним, что в металлы (медь, бериллий) вводились атомы гелия путем бомбардировки α -частицами. При последующем нагреве (например, меди до 650°C , 1 ч) атомы гелия собирались в форме газовых пузырей, обозначая таким образом источники вакансий (пустое пространство,

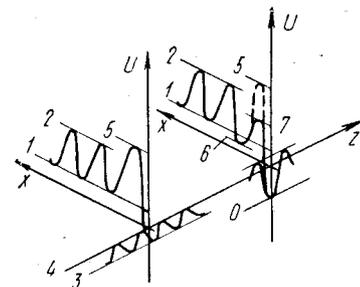


Рис. 25. Рельеф потенциального поля, в котором перемещается вакансия в кристалле (1—7 — уровни потенциальной энергии) [54]

В котором образуется газовый пузырь, возникает вблизи источника вакансий в результате эмиссии вакансий этим источником и их коагуляции). Без нагрева пузыри не образовывались. Основные выводы автора сводились к следующему: а) границы зерен (наряду со свободной поверхностью) являются основным поставщиком вакансий; б) когерентные границы двойников не являются источниками вакансий; в) некогерентные границы также не испускают вакансий, однако являются хорошими их проводниками; по ним вакансии перемещаются с высокой подвижностью.

Косвенным свидетельством эмиссии вакансий с границ зерен служит, по-видимому, наблюдавшееся в работе [55] образование выступов в точках выхода границ зерен на поверхность никеля, подвергнувшегося вакуумному травлению. Каждая вакансия, уходя в объем, добавляет один атом к выступу. В чистом никеле эффект не наблюдался, поэтому был приписан примесям. Движущей силой процесса могло быть в этом случае стремление к образованию газовых пузырей CO или H_2O из окислов и углерода, присутствовавших в качестве примесей.

Напротив, если вакансии стекают на границу, то в этих местах должны возникать ямки, впадины. Образование выступов и впадин («ряби» и «гофра») на поверхности кристаллов при взаимной диффузии было подробно изучено в работах Гегузина и др. [56].

Впоследствии процесс образования газовых пузырей у границ зерен был детально исследован для большого числа металлов, облученных в циклотроне [57]. Опыты проводили на сплаве $\text{Al} + 0,1\%$ (ат.) Li ; атомы гелия возникали в результате нейтронного облучения. Оказалось, что при низком содержании гелия и крупных зернах границы зерен работают наравне с дислокациями (газовые пузыри возникали у границ, поверхности и в виде круглых островков внутри зерен); при мелких зернах — границы доминируют.

Эффективным методом создания «недосыщения» вакансий (это заставляет границы работать как источники вакансий) является быстрый нагрев. Первоначальная методика [58] заключалась в быстром нагреве с различной выдержкой после него и закалке, т. е. напоминала классическую «закалочную» схему исследования вакансий. В частности, для золота (тонкая поликристаллическая проволока диаметром $0,05$ мм, выдержка от $5 \cdot 10^{-4}$ до нескольких секунд) вклад границ зерен в концентрацию вакансий составлял до 20% ; остальное поставляли дислокации.

Недостатки закалочной схемы будут обсуждены ниже, однако отметим, что резкая закалка, активизируя вследствие термических напряжений и других причин большое число вакансионных источников, все же не гарантирует сохранения высокотемпературной концентрации вакансий. Часть вакансий успевает исчезнуть в процессе охлаждения, даже самого быстрого.

В этом плане представляется более перспективным измерение свойства, зависящего от концентрации вакансий, после небольшого нагрева (активизируется меньшее число источников) с контролируемой скоростью. Именно так, с помощью измерения высокотемпера-

турной теплоемкости алюминия и его сплавов с медью после импульсного нагрева на несколько градусов [29, 48] было показано выше, что основным поставщиком вакансий являются границы зерен или свободная поверхность, а дислокационные источники малоэффективны.

Часто в качестве аргумента, свидетельствующего о роли границ как источников и стоков вакансий, привлекаются наблюдения вблизи границ зон, свободных от выделений, или обедненных примесями, либо лишенных вторичных дефектов (тетраэдров дефектов упаковки, дислокационные петли, поры и т. д.). Логика рассуждений примерно такова. В условиях, когда в объеме имеется пересыщение вакансиями (например, после закалки), граница зерна интенсивно осушает окружающий объем от вакансий. Тогда вблизи границы пересыщение отсутствует; соответственно не наблюдаются эффекты, связанные с наличием и перемещением избыточных вакансий. Приведем несколько примеров.

Уже упоминалось о появлении ямок на электрополированной поверхности металла при охлаждении, связанных с конденсацией вакансий. В поликристаллах такие ямки (микропоры) наблюдались только внутри зерен, но не вблизи границ. По-видимому, ширина свободной от пустот приграничной зоны могла бы служить мерой эффективности границы как стока. Однако в опытах на алюминии [59, 60] никакой корреляции между шириной зоны и углом разориентировки не наблюдалось. Но была отмечена заметная разница между подвижными и стационарными границами: около первых зона была намного шире; они, следовательно, являются лучшими стоками вакансий.

Вблизи границ часто наблюдается зона, свободная от выделений. При этом если на самой границе есть выделения, то вблизи границы есть обеднение примесями, а если граница свободна от выделений и вакансии просто стекают на нее, то обеднения примесями в приграничной зоне не наблюдается.

После закалки в металле может быть до 10^{-4} атомной доли вакансий. Столь большое пересыщение при определенных условиях [30] может привести к образованию дислокационных петель диаметром несколько сот ангстрем в результате захлопывания вакансионных дисков. Часто около границ таких петель нет, причем ширина свободной зоны составляет несколько микрон с каждой стороны границы (например, в алюминии или его сплавах с цинком и магнием). Наличие или отсутствие такой зоны тесно связано со свойствами сплава, например, в сплавах алюминия — с их коррозионной стойкостью.

Аналогичные наблюдения были сделаны для других вторичных дефектов (тетраэдров дефектов упаковки, пор и т. д.). Так, в золоте, закаленном с 1000°C , обнаружена высокая плотность тетраэдров дефектов упаковки, однако вблизи когерентных границ-двойников их нет; ширина свободной зоны — около $0,5$ мкм.

Косвенные данные о роли границ были получены при исследовании изменения количества и размера пор при спекании порошков,

порообразования при испарении летучего компонента с границ зерен, высокотемпературной ползучести и т. д.

Наконец, следует напомнить уже цитированную серию работ Оста, Вестбрука и др. [43, 44], обнаруживших понижение микротвердости вблизи границ бикристаллов (Pb, Zn, Al) после закалки с предплавильных температур. Эффект был связан с отсутствием вторичных дефектов. Аналогичный эффект наблюдался в твердых растворах: Pb с кальцием, серебром, цинком, индием; Zn + Au; Sn + Sb; Al_2O_3 + MgO; обратный эффект, т. е. повышение микротвердости, — в растворах алюминия в цинке, свинца в олове, золота и олова в свинце (рис. 26, 27). Увеличение микротвердости¹ было связано с образованием скоплений атомов примеси, увлекаемых вакансиями к границам, поскольку электронномикроскопическое исследование не обнаружило увеличения плотности дислокаций вблизи границ. Возможность объяснения упрочнения равновесной сегрегацией была отвергнута после следующего эксперимента. В бикристалле удаляли одно зерно и границу химическим травлением. В оставшемся зерне профиль микротвердости не изменялся. Дело, следовательно, не в самой границе. Кроме того, равновесная сегрегация захватывает область размером менее ста атомных слоев, а эффект изменения микротвердости наблюдался на десятках микрон.

Несмотря на довольно большое число экспериментальных данных, они являются в основном косвенными и носят по преимуществу качественный характер. Остается неясным, как располагается вакансия, попадая на границу, или атом при испускании вакансии в объем, т. е. отсутствует атомная модель взаимодействия границ зерен и точечных дефектов — вакансий. Единственная известная нам попытка построения такой модели была сделана недавно [61].

В основу положена ступенчатая модель границы². К такой модели автора привели собственные электронномикроскопические наблюдения и теоретические соображения [62]. Положение границы на рис. 28 показано стрелками; для большей наглядности проведены ломаные штриховые линии, соответствующие «внешним поверхностям» зерен. Ступеньки образуются на плотноупакованных плоскостях каждого зерна, когда оно упирается в соседнее. Если вакансия диффундирует из зерна к границе (рис. 29), то в одной из плотноупакованных плоскостей перемещается пустой узел. Если он выходит на край плоскости, то свободная энергия понижается (вакансия занимает место атома А, см. рис. 29). При этом ступенька на границе смещается на период решетки влево. Если много вакансий обоих зерен абсорбируются границей, то ступеньки скользят поперек границы. Изменение направления процесса делает границу источником вакансий.

Можно предположить, что дальнейшее развитие теории позволит лучше понять и количественно описать, как границы обеспечивают

¹ Пока чисто гипотетически, поскольку экспериментальные доказательства отсутствуют.

² Т. е. граница рассматривается как система ступенек, образованных на стыке двух зерен, рис. 28.

быстрый поток атомов от поверхности в объем при стоке избыточных вакансий и наоборот. Пока такого объяснения нет. Это, по-видимому, связано с отсутствием достаточно четких представлений о структуре

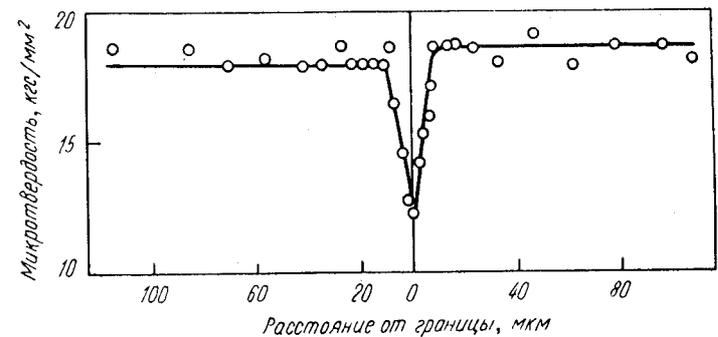


Рис. 26. Изменение микротвердости вблизи границы зерна в чистом цинке. Нагрузка один грамм [44]

большеугловых границ, во всяком случае с явной неоднозначностью рассматриваемых моделей, равно как и представлений о механизме ускоренной диффузии по границам и о кинетике миграции границ.

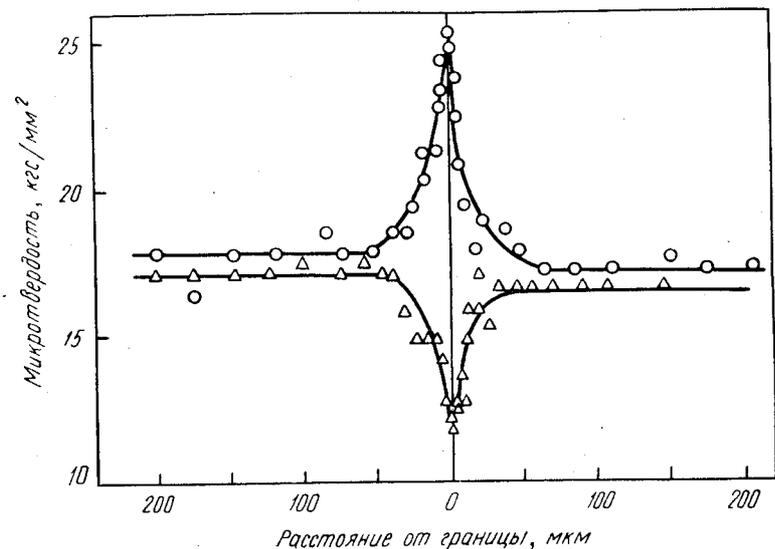


Рис. 27. Изменение микротвердости вблизи границы зерна в цинке, содержащем 100 ат. ppm Al (верхняя кривая) и 100 ат. ppm Au (нижняя кривая). Нагрузка один грамм [44]

Границы фаз изучены еще хуже, чем границы зерен — как в экспериментальном отношении, так и в теоретическом.

Существуют представления [63], что некогерентная поверхность частиц, включенных в металлическую матрицу, может быть источ-

ником (или стоком) вакансий при установлении их равновесной концентрации. Однако в отличие от границ зерен при этом появляется пороговое напряжение [64]. Как известно, вблизи $T_{пл}$ происходит вязкая ползучесть путем диффузии вакансий из областей растянутых в сжатые (механизм Набарро—Херринга). Скорость ползучести (для серебра, золота, меди, железа) при высоких температурах можно удовлетворительно описать количественно, если предположить, что границы зерен являются источниками и стоками вакансий. Однако это, по-видимому, неверно для двухфазных сплавов, например зо-

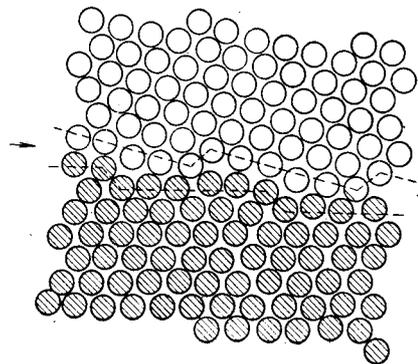


Рис. 28. Ступенчатая модель большеугловой границы зерна [61]

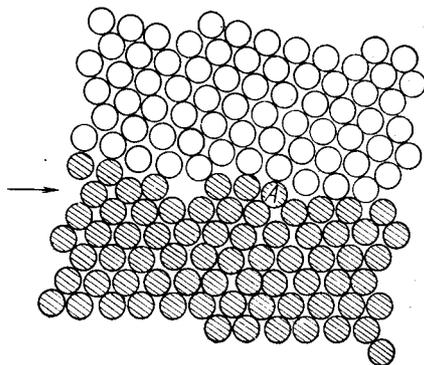


Рис. 29. Ступенчатая граница содержит вакансию в плоскости, отмеченной стрелкой [61]

лота, содержащего включения дисперсных частиц окисла Al_2O_3 . В этих опытах была обнаружена диффузионная ползучесть только при напряжениях, больших порогового. Величина этого порогового напряжения более чем на порядок превосходила тормозящее действие поверхностного натяжения. В работе [63] высказано предположение, что пороговое напряжение — это напряжение, необходимое для испускания или поглощения вакансий на некогерентной поверхности раздела двух фаз. Частицы второй фазы взаимодействуют с движущимися ступеньками на границах зерен аналогично тому, как включения взаимодействуют с дислокациями, и стопорят их. Энергия, необходимая для преодоления этого взаимодействия, — пороговая.

Единственная экспериментальная работа [29, с. 14], проведенная на сплавах алюминия с 5,5 и 12% (вес.) Си, показала, что некогерентная поверхность частиц $CuAl_2$ эффективно испускает вакансии, и пороговая энергия, если и есть, то невелика.

В обзорной статье [65] о влиянии границ зерен на механические свойства высказано предположение, что при взаимной диффузии компонентов, происходящей с разной скоростью, когерентная межфазная граница (или граница бикристалла) не обеспечивает установления вблизи нее равновесной концентрации вакансий, так как является плохим стоком для них. Автор работы [65] рассуждает следующим образом. До диффузии разница параметров решетки приводила к возникновению поля напряжений, если поверхность раздела

когерентна. Хорошо известно, что эти напряжения снимаются благодаря дислокациям несоответствия (misfit dislocations). При взаимной диффузии поток вакансий приводит к локальному пересыщению (или недосыщению решетки), в результате чего на дислокации начинает действовать сила, которую Хирт называет осмотической [30] и которая заставляет дислокации переползать. Дислокации несоответствия смещаются от первоначальной когерентной границы раздела, а в смещенной конфигурации они уже не являются хорошими источниками и стоками вакансий.

Несмотря на недостаточную обоснованность этой концепции, она представляет очевидный интерес, прежде всего в силу новизны. «Осмотический эффект» при диффузии будет рассмотрен в гл. V.

Роль пор в качестве источников и стоков вакансий, т. е. задача о поведении изолированной поры в кристалле, была рассмотрена в работах [31, 66]. В зависимости от величины параметра $\rho = R/\bar{L}$, где R — радиус поры, а \bar{L} — характеристический линейный размер (зерна, блока, для отожженного монокристалла — образца), пора может залечиваться путем диффузионно-вязкого течения ($\rho \gg 1$) или диффузионного растворения ($\rho \ll 1$). В обоих случаях большое значение имеет пересыщение вакансиями, концентрация которых вблизи изогнутой поверхности поры увеличивается в $\left[1 + \exp\left(\frac{2\sigma\Omega}{RkT}\right)\right]$

раз, где σ — поверхностное натяжение. В механизме диффузионного растворения это приводит к возникновению потока вакансий от поры в объем (например, к поверхности или границе зерна, блока). Если время залечивания поры больше времени диффузии вакансий к стоку, то изменяется макроскопическая форма тела (смещается внешняя граница), в противном случае пора может «повакансионно» раствориться раньше, чем начнут изменяться внешние размеры [6].

Если поры соощаются друг с другом или с внешней поверхностью, то существенную роль играет поверхностная диффузия.

При наличии в объеме кристалла значительного пересыщения вакансий пора может не растворяться, а расти за счет оседания вакансий из объема.

4. СВЯЗЬ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ ДИФфуЗИИ И ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ВАКАНСИЙ

Перескок при вакансионном механизме включает в себя образование вакансий и обмен местами между нею и атомом. Поскольку эти события (по крайней мере для самодиффузии) — независимые, то частоту перескоков атома (Γ) можно записать как

$$\Gamma = fN_v\omega, \quad (151)$$

где N_v — вероятность того, что узел решетки окажется пустым, или атомная доля вакансий;

ω — частота перескоков вакансий (или атома, находящегося по соседству с вакансией);

f — фактор корреляции.

С помощью теории переходного состояния (подробно см. гл. II) [28] частоту перескоков вакансии ω мы получили, рассматривая обратимое перемещение через потенциальный барьер атома, совершающего гармонические колебания с постоянной частотой ν в плоскости, перпендикулярной направлению перехода. Высота барьера представляет собой работу обратимого изотермического и изобарического перевода атома из основного в переходное состояние, т. е. равна изменению гиббсовой свободной энергии (G_v^m), связанному с этим перемещением вакансии. В результате

$$\omega = \nu \exp(-G_v^m/kT). \quad (152)$$

Поскольку коэффициент диффузии $D = ga^2 \Gamma$ и $G = H - TS$, то

$$D = gfa^2 \nu \exp\left(-\frac{S_v^i + S_v^m}{k}\right) \exp\left(-\frac{H_v^i + H_v^m}{kT}\right). \quad (153)$$

Если принять, что температурная зависимость коэффициента диффузии удовлетворительно описывается законом Аррениуса $D = D_0 \exp(-E/kT)$ с температурно независимыми D_0 и E , то для моновакансионного ¹ механизма предэкспоненциальный фактор D_0 определяется фактором корреляции, если он не зависит от температуры, длиной перескока, частотами колебаний, а также энтропиями образования (S_{1v}^i) и перемещения (S_{1v}^m) моновакансий

$$D_0 = gfa^2 \nu \exp\left(\frac{S_{1v}^i + S_{1v}^m}{k}\right), \quad (154)$$

а энергия активации диффузии равна сумме энтальпий образования и перемещения моновакансий

$$E = H_{1v}^i + H_{1v}^m. \quad (155)$$

Это заключение неверно, если возможны перескоки во вторую и далее координационные сферы, а также если фактор корреляции зависит от температуры. В обоих случаях должны наблюдаться отклонения от прямолинейной зависимости между $\ln D$ и обратной температурой. Однако для плотноупакованных решеток перескок более чем на одно межатомное расстояние — мало вероятен. Для о. ц. к. решеток требуется более детальный анализ D_0 , однако и он приводит к выводу, сделанному в работе [67], что заметной кривизны на графике $\ln D$ против $1/T$ не должно быть. Что касается второй причины, то для неизменного (с изменением температуры) механизма диффузии (в данном случае моновакансионного) не должно быть зависимости $f(T)$.

Тем не менее, как было отмечено в гл. I, для большинства металлов по мере увеличения точности определений обнаруживается небольшая кривизна зависимости $\ln D$ от обратной температуры; по мере увеличения температуры энергия активации слегка растёт.

¹ Здесь и далее моновакансия будет обозначаться индексом $1v$ (или, как раньше, просто v , если по смыслу ясно, что речь идет об одиночных вакансиях), бивакансия — $2v$ и т. д.

Причем речь идет не о так называемых «аномальных» металлах с о. ц. к. решеткой, а только о «нормальных» (например, никеле, свинце), у которых зависимость логарифма коэффициента диффузии от обратной температуры прямолинейна. Сказанное иллюстрирует рис. 3 в гл. II.

Кривизна графика $\ln D + T^{-1}$ означает зависимость энергии активации от температуры. Это может наблюдаться даже при одном (например, моновакансионном) механизме диффузии. Зависимость $E(T)$ возникнет также и при наложении двух или более механизмов с разными энергиями активации. В обоих случаях связь между D_0 , E и характеристиками моновакансий оказывается неправильной.

Действительно, обычно сравнивая экспериментальное значение энергии активации E с независимо определенной суммой энтальпий образования и перемещения вакансий, проверяют справедливость предположения о моновакансионном механизме диффузии, или же находят одну из этих энтальпий (чаще H_{1v}^m) по двум другим величинам (E и H_{1v}^i), поскольку их определяют, как правило, с более высокой точностью. Отклонения от закона $D = D_0 \exp(-E/kT)$ делают такое сравнение ненадежным. Если в соответствии со второй причиной они связаны с наложением второго механизма диффузии (например, существенную роль начинают играть бивакансии), то D_0 и E содержат соответствующий вклад, например, характеристики бивакансий и $E \neq H_{1v}^i + H_{1v}^m$. Если же в соответствии с первой причиной существует зависимость $E(T)$ при одном механизме, то пользоваться формулой (150) следует с осторожностью, так как обычно H_{1v}^m экспериментально определяется при других, гораздо более низких температурах, чем коэффициент диффузии и энергия активации.

Обсудим несколько подробнее [68] возможность существования температурной зависимости энергии активации при моновакансионном механизме. Для этого разложим $E(T)$ в ряд в окрестности произвольной точки T_0 и ограничимся линейным членом в разложении:

$$E(T) = E(T_0) + ak(T - T_0). \quad (156)$$

Если исходить из моновакансионного механизма, то при $f = \text{const}$, $E \equiv \Delta H$ и, следовательно, $ak \equiv \Delta C_p(T_0)$, где Δ — разница между решеткой с активированной вакансией ¹ и решеткой в основном состоянии ², а C_p — теплоемкость при постоянном давлении, так как по определению $C_p = (dH/dT)_p$; H — энтальпия системы.

Введем C_V — теплоемкость при постоянном объеме:

$$\Delta C_p = \Delta(C_p - C_V) + \Delta C_V. \quad (157)$$

В квазигармоническом приближении при температурах, значительно выше дебаевской ($T \gg \theta_D$), $C_V = 3k$ (k — постоянная Больцмана; теплоемкость рассчитана на одну частицу) и $\Delta C_V = 0$.

¹ Атом на вершине барьера и два вакантных узла на расстоянии в полпериода решетки.

² Атом в узле и в соседнем узле — вакансия.

Для дальнейших оценок воспользуемся известным термодинамическим соотношением $C_p - C_v = \alpha^2 \Omega T / \kappa$, где α — объемный коэффициент теплового расширения, Ω — молярный объем, κ — сжимаемость. Считая изменения, связанные с наличием активированной вакансии малыми, получим

$$\frac{\Delta(C_p - C_v)}{C_p - C_v} \approx 2 \frac{\Delta\alpha}{\alpha} + \frac{\Delta\Omega}{\Omega} - \frac{\Delta\kappa}{\kappa}. \quad (158)$$

Для г. ц. к. металлов активационный объем по порядку величины совпадает с молярным. Обычно принимают $V^*/\Omega \approx 0,7 - 0,9$. Грубые теоретические оценки показывают, что $\Delta\kappa/\kappa \approx 1$. Для оценки $\Delta\alpha/\alpha$ можно использовать соотношение Грюнейзена $\alpha = \gamma \frac{C_v \kappa}{\Omega}$, где γ — постоянная Грюнейзена, так что $\Delta\gamma = 0$, $\Delta C_v = 0$ и $\Delta\alpha/\alpha = \Delta\kappa/\kappa - \Delta\Omega/\Omega$.

Таким образом:

$$\frac{\Delta(C_p - C_v)}{C_p - C_v} \approx \frac{\Delta\kappa}{\kappa} - \frac{\Delta\Omega}{\Omega}. \quad (159)$$

Принимая $C_p - C_v \approx \frac{k}{2}$, получим $\frac{\Delta(C_p - C_v)}{k} \leq 0,15$. Учет различных уточнений привел Новика и Динса к выводу, что $|a|$ во всяком случае меньше единицы.

Сопоставление этого результата с диффузионным опытом основано на том, что кривизна линии $\ln D = f(T^{-1})$ пропорциональна величине a . Действительно, если $D = D_0 \exp(-E/kT)$ и $E = E(T_0) + ak(T - T_0)$, то $d \ln D / d \left(\frac{1}{kT} \right) = -E = -E(T_0) - ak(T - T_0)$ и кривизна $d^2 \ln D / d \left(\frac{1}{kT} \right)^2$ в точке $T = T_0$ равна $ak^2 T_0^2$, т. е. пропорциональна a .

В табл. 10 приведены величины a , определенные из диффузионных данных.

Таблица 10

Значения коэффициента a , определенные из формулы (156)

Диффундирующее вещество	Матрица	a	Диффундирующее вещество	Матрица	a
Серебро	Серебро	8,8	Железо	Медь	8,0
Серебро	Медь	6,1	Платина	Золото	31,0
Кобальт	Медь	7,7	Никель	Никель	3,5—7,0

Таким образом, кривизна оказывается на порядок больше, чем это следует из зависимости «теплоты» диффузии от температуры. Следовательно, необходимо учитывать вклад других механизмов, прежде всего, по-видимому, бивакансионного.

Информацию о соотношении диффузии по моновакансиям и бивакансиям можно получить тремя способами [69]: на основе измерения фактора корреляции ($f_{1v} \neq f_{2v}$), изотопного эффекта — зависимости коэффициента самодиффузии от массы диффундирующего атома и зависимости коэффициента диффузии (D) от давления (p). Последний способ чувствительнее и, кроме того, зависимость $D(p)$ легче измерить, особенно для металлов с невысокой температурой плавления.

Зависимость $D(p)$ определяется величиной активационного объема (V^*), т. е. разницей объемов системы в переходном и основном состояниях. Это станет очевидным, если продифференцировать выражение (153). Так как $(\partial G / \partial p)_T = V$, то

$$\left(\frac{\partial \ln D}{\partial p} \right)_T = -\frac{V^*}{kT} + \left(\frac{\partial \ln v}{\partial p} \right)_T. \quad (160)$$

Второй член справа обычно мал, например для свинца — менее 2% [69].

Активационный объем самодиффузии равен сумме активационных объемов образования и перемещения вакансии:

$$V^* = V^{*f} + V^{*m}. \quad (161)$$

Естественно предположить, что для диффузии по бивакансиям активационный объем значительно¹ больше, чем по моновакансиям.

Некоторые экспериментальные значения активационных объемов самодиффузии (без деления на V_{1v}^* и V_{2v}^*) приведены в табл. 11.

Таблица 11

Активационные объемы самодиффузии

Материал	Решетка о. ц. к.		Материал	Решетка г. ц. к.	
	V^* , см ³ /г-атом	Ω , см ³ /г-атом		V^* , см ³ /г-атом	Ω , см ³ /г-атом
Калий	26	46	Серебро	9,3	10,3
Литий	3,6	12,7	Золото	7,2	10,2
Натрий	9,8	24	Медь	6,4	7
Уран	6	13,5			

Сопоставление активационного объема с атомным (Ω) показывает, что релаксация решетки вокруг точечного дефекта в о. ц. к. металлах велика ($V^* \leq \frac{1}{2} \Omega$), а в г. ц. к. — значительно меньше ($V^* \sim \Omega$). Отметим для сравнения, что в жидком металле $V^* \ll \Omega$; в жидком свинце это отношение составляет около 0,04. В золоте отдельно измеряли активационные объемы образования и перемещения вакансий: $V_v^{*f} = 5,6$ см³/г-атом и $V_v^{*m} = 1,5$ см³/г-атом. Сумма (7,1) совпадала с экспериментальным значением $V^* = 7,2$ см³/г-атом.

¹ Без учета релаксации — вдвое.

В связи с необходимостью оценки бивакансионного вклада (а может быть и других) возникает вопрос о расчете равновесных концентраций комплексов дефектов: бивакансий, комплексов вакансия-атом примеси и т. д.

5. КОМПЛЕКСЫ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ

С термодинамической точки зрения взаимодействие точечных дефектов приводит к тому, что внутренняя энергия (и энтальпия) кристалла уменьшается при объединении дефектов в комплексы за счет уменьшения при этом числа разорванных связей. Однако объединение дефектов означает, как правило, некоторый порядок и приводит к уменьшению энтропии кристалла. Поэтому без анализа конкретных ситуаций нельзя ответить на вопрос, окажутся ли те или иные комплексы термодинамически стабильными.

Наиболее полезным для оценки равновесных концентраций комплексов разного типа оказался квазихимический подход (см., например, [70]).

При этом образование комплекса сводится к подсчету изменения числа связей и представляется в виде «химической» реакции между связями. Взаимодействие учитывают только между ближайшими соседями и используют закон действующих масс.

Например, реакцию образования бивакансии можно записать в виде



Здесь H_{2v}^f — изменение теплосодержания системы.

При образовании бивакансии из двух вакансий число оборванных связей уменьшается и выделяется тепло. Реакция — экзотермическая, $H_{2v}^f < 0$. В соответствии с законом действующих масс

$$\frac{N_{2v}}{N_v^2} = K(T). \quad (163)$$

В выражении (163) K — константа равновесия, а N_i — атомная доля дефектов i -того типа. Согласно Вант-Гоффу:

$$G_{2v}^{f0} = H_{2v}^{f0} - TS_{2v}^{f0} = -kT \ln K, \quad (164)$$

где G_{2v}^{f0} — изменение гиббсовой свободной энергии системы (рассчитанное на одну частицу) при переходе из стандартного состояния в равновесное.

В соответствии с выражением (164)

$$K = \exp\left(-\frac{G_{2v}^{f0}}{kT}\right) = \alpha \exp\left(-\frac{H_{2v}^{f0}}{kT}\right). \quad (165)$$

В формуле (165) множитель $\alpha = \exp(S_{2v}^{f0}/k)$ представляет собой число возможных независимых ориентаций пары вакансий в решетке (если не учитывать энтропию положения): для г. ц. к. решетки $\alpha = 6$, для простой кубической $\alpha = 4$ и т. д.

Из выражений (165), (163) и (108) получим

$$N_{2v} = \exp\left(\frac{2S_{1v}^{f0} + S_{2v}^{f0}}{k}\right) \exp\left(-\frac{2H_{1v}^f + H_{2v}^f}{kT}\right). \quad (166)$$

Если $|2H_{1v}^f| > |H_{2v}^f|$ (это как правило так), то равновесная концентрация бивакансий растет с температурой.

Таким образом, измеряя зависимость $K(T)$, можно определить тепловой эффект ($\Delta H = H_{2v}^f$) и изменение энтропии ($\Delta S^0 = S_{2v}^{f0}$) реакции образования бивакансии. Первая величина (ΔH) в разбавленных растворах не зависит от концентрации, поэтому можно опустить индекс «0», означающий стандартное состояние. Однако энтропия зависит от концентрации весьма существенно. Поэтому возникает вопрос, к какой концентрации относятся вычисленные из $K(T)$ значения ΔS^0 .

Величина ΔS^0 — это изменение энтропии, если исходные вещества и конечные (продукты реакции), т. е. вакансии и бивакансии, были в стандартном состоянии. За стандартное принимают состояние, в котором концентрация компонента равна единице при условии, что законы разбавленных растворов сохраняются до этой концентрации. Поэтому если в законе действующих масс фигурируют атомные доли, то стандартное состояние совершенно неосуществимо, так как оно отвечало бы 100%-ному содержанию вакансий при сохранении законов разбавленных растворов.

По этой причине измеренное значение $\Delta S^0 = S_{2v}^{f0}$ непосредственно не имеет физического смысла. Однако из него легко получить изменение энтропии для любых заданных начальных концентраций исходных веществ и продуктов путем добавления к ΔS^0 члена $k \ln \frac{N_{2v}}{N_v^2}$.

Возвратимся к рассмотрению кривизны графика $\ln D \div \frac{1}{T}$ и учтем вклад бивакансий в измеряемое значение коэффициента диффузии:

$$\begin{aligned} D &= D_{1v} + D_{2v} = a^2 (f_{1v} N_{1v} \omega_{1v} + 4f_{2v} N_{2v} \omega_{2v}) = \\ &= a^2 \left[f_{1v} v_{1v} \exp\left(\frac{S_{1v}^f + S_{1v}^m}{k}\right) \exp\left(-\frac{H_{1v}^f + H_{1v}^m}{kT}\right) + \right. \\ &\quad \left. + 4f_{2v} v_{2v} \exp\left(\frac{2S_{1v}^f + S_{2v}^f + S_{2v}^m}{k}\right) \exp\left(-\frac{2H_{1v}^f + H_{2v}^f + H_{2v}^m}{kT}\right) \right] \equiv \\ &\equiv D_{1v} [1 + D_{21} \exp(-E_{21}/kT)]. \end{aligned} \quad (167)$$

Формула (167) была получена Зеегером [67]. Логарифмируя ее, получим

$$\ln D = \ln D_{10} - \frac{H_{1v}}{kT} + \ln [1 + D_{21} \exp(-H_{21}/kT)]. \quad (168)$$

Здесь D_{10} — предэкспоненциальный множитель, а $G_{1v} = E_{1v} - TS_{1v} + pV_{1v}$,

где E_{1v} — энергия активации моновакансионной диффузии;

V_{1v} — активационный объем.

Последний член в правой части вызывает кривизну аррениусовского графика.

Величина этого последнего члена определяется параметрами H_{21} и D_{21} :

$$H_{21} \equiv H_2 - H_1 = H_{2v}^f - H_{1v}^m + H_{2v}^m + H_{2v}^f, \quad (169)$$

$$D_{21} \equiv \frac{D_{20}}{D_{10}} = 4 \frac{f_{2v}}{f_{1v}} \frac{v_{2v}}{v_{1v}} \exp \left(\frac{S_{1v}^f + S_{2v}^f + S_{2v}^m - S_{1v}^m}{k} \right). \quad (170)$$

Оценка поправочного члена возможна, если есть надежные данные относительно H_{21} и D_{21} , для чего требуются дополнительные измерения, кроме чисто диффузионных, — изотопного эффекта, или зависимости коэффициента диффузии от давления.

Т а б л и ц а 12

Вклад моновакансий и бивакансий в параметры самодиффузии свинца

Параметры		
самодиффузии	моновакансий	бивакансий
$E = (1,04 \pm 0,01) \text{ эВ}$	$E^f = 0,50 \pm 0,03$	$E^m - E^f = 0,24 \pm 0,11$
$D_{10} = (0,16 \pm 0,06) \text{ см}^2/\text{с}$	$v = 1,04 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$	$E^f + T_{пл} S \leq 0,31$
$D_{21} = 25$	$V^* = 0,52 \text{ \AA}$	$V^* = 0,88 \text{ \AA}$
$E_{21} = 0,20 \pm 0,02$	$S = (4,4 \pm 0,5) k$	$S \approx (6,95 \pm 1) k$
	$0 < S^f \leq (1,0 \pm 0,7) k$	

в исследовании [71] была измерена диффузия Fe^{55} и Fe^{59} в монокристаллы никеля в интервале температур 1200—1400° С. Авторы определили величину изотопного эффекта. Обнаруженная кривизна зависимости была, по их мнению, слишком велика, чтобы объяснить ее только вкладом бивакансий. Однако невысокая точность определения изотопного эффекта делает это утверждение скорее качественным. Во всяком случае Зеегер [69] считает результаты этой работы подтверждением основного вклада бивакансий в кривизну $D(T)$.

Результаты расчетов для самодиффузии свинца приведены в табл. 12. Кроме отклонений от закона Аррениуса авторы использовали зависимость $D(p)$.

Детали расчетов можно найти в работе [69]. Хотя точность их не следует переоценивать, все же они позволяют грубо оценить роль бивакансий. Оказывается, например, что при 317° К коэффициент диффузии по бивакансиям соизмерим с моновакансионным: $D_{1v} = 2,74 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_{2v} = 2,52 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, так что $D = D_{1v} +$

$+ D_{2v} = 5,26 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$. Экспериментальное значение¹ составляет $6,9 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$.

В работе [72] изучали диффузию Ag^{105} и Ag^{110} в монокристалл серебра при 640—955° С. До 750° С $f = 0,718 \pm 0,011$, а затем значение фактора корреляции начинало падать и доходило при 937° С до $0,639 \pm 0,013$ (с 90% -ным доверительным пределом). Такое падение объяснено вкладом бивакансий. В точке плавления этот вклад в коэффициент диффузии составлял не менее 11% и не более 45%. Одновременно он давал систематическую кривизну в $D(T)$, не выходящую, однако, за пределы возможной ошибки измерения.

Несмотря на незначительное количество надежных измерений, следует все же признать, что даже в «нормальных» металлах при достаточно высоких температурах следует иметь в виду заметный вклад бивакансий в общую диффузионную подвижность.

Среди остальных комплексов наибольшее значение имеют пары вакансии (v) — атом примеси (p). Физической причиной образования такой пары является то, что энергия релаксации решетки может вырасти, если соседом вакансии является атом примеси. При этом могут быть существенны и размер атома примеси, и его зарядовое состояние, поскольку вакансия имеет отрицательный заряд.

Если в равновесии полное число вакансий (N_v) в твердом растворе складывается из собственных (N_{v0}), т. е. таких, которые были бы при данной температуре в чистом растворителе, и примесных (N_{vp}), тогда

$$N_v = N_{v0} + N_{vp}. \quad (171)$$

Запишем «реакцию» образования пары:



и константу равновесия этой реакции

$$K = \frac{N_{vp}}{(N_p - N_{vp}) N_{v0}}. \quad (173)$$

В формуле (173) N_p — атомная доля примесных атомов. Атомная доля пар (N_{vp}) совпадает с атомной долей примесных вакансий.

Полагая $N_p \gg N_{vp}$ и используя связь между логарифмом константы и стандартным изменением свободной энергии, получим

$$\frac{N_{vp}}{N_{v0}} = \alpha N_p \exp \left(- \frac{G_p^0}{kT} \right) = \alpha N_p \exp \left(\frac{S_p^0}{k} \right) \exp \left(- \frac{H_p^0}{kT} \right). \quad (174)$$

Если между вакансией и примесным атомом возникает притяжение, то $H_p^0 < 0$ (реакция — экзотермическая) и степень ассоциации уменьшается с ростом температуры. Энтальпия образования вакансии в окрестности атома примеси равна по модулю $|H_v^f - H_p|$, т. е. меньше, чем в чистом кристалле. Важно отметить, что при больших

¹ Речь идет о некоррелированном значении D , определенном из опытов по макроскопическому массопереносу, так что точность определения невелика.

по модулю $|H_p^0| \gg kT$ предположение $N_{vp} \ll N_p$ неверно и формула (173) действительно дает $N_{vp} \rightarrow N_p$ для $K \gg 1$.

Результатами квазихимических расчетов можно пользоваться, если известны α и S^0 (H^0 обычно оценивают из опыта, см. дальше). Обе величины являются параметрами теории и их можно с помощью статистики связать с характеристиками частиц системы. Соответствующие расчеты позволяют также найти равновесные концентрации комплексов аналогично тому, как было получено выражение для равновесной концентрации моновакансий. Примеры подробно рассмотрены в первой главе монографии Дамаска и Динса [40]. Но при этом возникает одна существенная трудность. Обычно в таких расчетах используют нулевое приближение теории регулярных растворов, т. е. считают, что априорная вероятность образования любых пар (атом примеси — вакансия, два атома примеси и т. д.) одна и та же. Это неверно, если энергия связи вакансии — атом примеси велика ($\epsilon \gg kT$) и концентрация примесных вакансий велика по сравнению со свободными ($N_v \gg N_{v0}$). Корректный учет упорядочения связан с большими трудностями.

Если пренебречь упорядочением, то для суммарной атомной доли вакансий получим простое выражение [73]:

$$N_v = N_{v0} [1 - ZN_p + ZN_p \exp(\epsilon/kT)]. \quad (175)$$

Этот результат получен Ломер следующим образом. Если Z — координационное число, то на ZN_p местах в первой координационной сфере вокруг атома примеси свободная энергия образования вакансии уменьшается на величину G_{vp} и равна $G_v^f - G_{vp}$. Поэтому концентрация вакансий, связанных с атомами примеси,

$$N_{vp} = ZN_p \exp [-(G_v^f - G_{vp})/kT],$$

а свободных вакансий

$$N_{v0} = (1 - ZN_p) \exp(-G_v^f/kT)$$

Полная концентрация вакансий равна сумме свободных и связанных, т. е.

$$N_v = N_{v0} [1 - ZN_p + ZN_p \exp(G_{vp}/kT)]. \quad (176)$$

Если положить, что $S_{vp} = 0$, то в формуле (172) $G_{vp} \approx H_{vp} = H_p$. Энергия связи в формуле (175) $\epsilon > 0$ и представляет собой разницу между энергией образования вакансии в чистом растворителе и в растворе, где в первой координационной сфере имеется один атом примеси. Таким образом, величина ϵ почти не отличается от H_p^0 (на член $p\Delta V$, где p — давление, а ΔV — изменение объема, связанное с образованием пары). Для $N_p \ll 1$ и $\epsilon > kT$ выражение (175) совпадает с формулой (174) с точностью до энтропийного множителя.

Близкие результаты для равновесных долей свободных и связанных вакансий были получены в работе [74] также в модели парных взаимодействий с ближайшими соседями. Авторы предположили, что образованием других комплексов, кроме пар вакансии — атом

примеси, можно пренебречь и что общая концентрация вакансий и вакансионных пар мала: N_v и $N_{vp} \ll 1$. Однако концентрация примеси не обязана быть малой, поскольку при расчете было принято $N_p^2 \ll 1$, но не N_p . Два уравнения (для N_{v0} и N_{vp}) были получены минимизацией гиббсовой свободной энергии по суммарному числу вакансий (177) и по числу пар при фиксированном числе вакансий (178)

$$N_v - N_{vp} = N_{v0} = (1 - ZN_p) \exp(-E^f/kT), \quad (177)$$

$$N_{vp} = Z(1 + ZN_p)(N_v - N_{vp}) \exp(\epsilon/kT), \quad (178)$$

где E^f — энергия образования вакансий в чистом растворителе ($E^f \approx H^f$).

Очевидно, совокупность сделанных предположений такова, что $|E^f| \gg |\epsilon|$, иначе могло бы быть $N_{vp} \approx N_p$.

Подставляя выражение (177) в (178), учитывая $N_{vp} \ll N_p$ и пренебрегая членом, содержащим N_p^2 , получим

$$N_{vp} \approx ZN_{v0}N_p \exp(\epsilon/kT). \quad (179)$$

Результат (179) также приводит к величине суммарной концентрации вакансий N_v , аналогичной полученной по формулам (174) и (175).

Важная величина энергии связи вакансий с атомом примеси фактически определяется из экспериментов с помощью выражения (175). При этом используют опыты равновесные (когда измеряют равновесное значение концентрации вакансий при разных температурах, если известна концентрация примеси) и кинетические (когда исследуют влияние концентрации примеси на кинетику установления равновесной концентрации вакансий).

Эффект изменения концентрации вакансий под влиянием примесей может быть значительным, особенно при низких температурах, несмотря на небольшие, как правило, значения энергии связи вакансии — атом примеси. Так, в алюминии ($E_v^f = 0,76$ эВ), содержащем 0,50% Cu ($\epsilon = 0,2$ эВ), при 550° С концентрация вакансий удваивается ($N_{vp} = N_{v0}$), а при 20° С практически все вакансии связаны.

Заметим, что хотя в абсолютном большинстве случаев для обработки экспериментальных данных используют выражение (175), однако пока что существующие эксперименты в силу недостаточной точности не могут служить ни доказательством, ни опровержением теории Ломер.

Обсудим коротко недостатки этой теории.

Общим недостатком как этого, так и всех расчетов взаимодействия в кристаллах является использование приближения ближайших соседей. Впрочем, по-видимому, энергия взаимодействия достаточно резко падает с расстоянием. Не учитывается возможность образования пар примесных атомов. В предположении, что теплота смешения равна нулю (идеальный раствор), вероятность для примесного атома

иметь в первой координационной сфере n соседей — атомов примеси составляет

$$\frac{(ZN_p)^n}{n!} \exp(-ZN_p);$$

(для $N_p = 1\%$ это — 10% от N_p). Если раствор неидеален, ситуация меняется. Так, при положительных отклонениях от законов идеальных растворов, имеется тенденция к образованию кластеров и число пар (N_{2p}) растет:

$$\frac{N_{2p}}{N_p} = \frac{ZN_p^2}{2(1 - ZN_p)^2} \exp(\varepsilon'/kT),$$

где ε' — энергия связи атомов примеси в паре.

Если принять, что для серебра в алюминии $\varepsilon' = 0,08$ эВ и $N_p = 1\%$, то при 650°C $N_{2p}/N_p \approx 0,2$. В общем случае необходимо также учитывать возможные ориентации вакансии по отношению к паре примесных атомов.

Аналогично следовало бы также учесть возможность образования бивакансий, влияние которых может быть заметным вблизи температуры плавления.

Выражение (175), конечно, тем более несправедливо, чем больше концентрация атомов примеси. Любопытно в этой

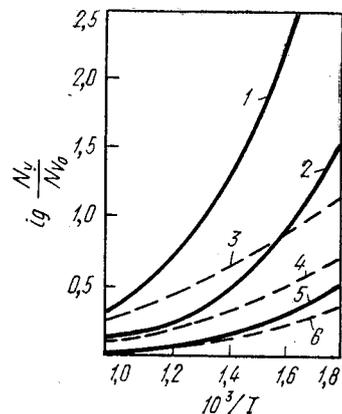


Рис. 30. Сопоставление теоретических расчетов концентрации вакансий в сплаве по уравнениям (175) — сплошные линии и (180) — пунктирные линии [75]:

1, 3 — $N_p = 3 \cdot 10^{-3}$; 2, 4 — $N_p = 10^{-2}$; 5, 6 — $N_p = 3 \cdot 10^{-4}$

связи сопоставить результат (175) с выражением, полученным в работе [75] в квазихимическом приближении:

$$N_v = N_{v0} \{1 + N_p [\exp(\varepsilon/kT) - 1]\}. \quad (180)$$

Здесь, как и раньше, $G_{vp} \approx H_{vp} = H_p \approx \varepsilon$.

На рис. 30 приведена температурная зависимость концентрации вакансий в растворе по сравнению с чистым алюминием, рассчитанная по выражениям (175) и (180), для различных концентраций примеси. Очевидно, что оба результата совпадают, если $N_p \exp(\varepsilon/kT) \ll 1$, т. е. в случае слабой связи в очень разбавленном растворе. Во всех остальных случаях расчет по формуле (175) дает более высокое значение энергии связи, чем по (180).

На рис. 31 приведены экспериментальные данные по избыточной концентрации вакансий в сплаве Al + 0,52% Ag (метод Симмонса и Баллуффи, штриховка соответствует разбросу экспериментальных значений). Сплошная линия построена по уравнению (175) с $\varepsilon = 0,08$ эВ. В области высоких температур есть соответствие, однако ход температурной зависимости отличается довольно существенно.

Таким образом, точности экспериментов, даже лучших, недостаточно для критического анализа моделей.

Принятые допущения несправедливы не только при большой энергии связи, но и вообще при большом пересыщении решетки вакансиями, например после закалки, так как перераспределение свободных и связанных вакансий при охлаждении может быть существенно.

В работе [76] авторы обратили внимание, что если для реакции образования пар (172) достигнуто равновесие, то свободная энергия минимальна по отношению к N_{vp} при фиксированном (например, условиями закалки) N_v . Поэтому выражение (178) верно. Без множителя $(1 + ZN_p)$ оно представляет закон действующих масс реакции (172) с константой $K' = Z(1 + ZN_p) \exp(\varepsilon/kT)$.

Разрешая уравнение (178) относительно N_{vp} , получим

$$N_{vp} = \frac{1}{2} \left(N_v + N_p + \frac{1}{K'} \right) \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(N_v + N_p + \frac{1}{K'} \right)^2 - 4N_p N_v}. \quad (181)$$

Уравнение (181) описывает долю связанных вакансий при данном пересыщении (фиксированном N_v). Численные расчеты показывают, что N_{vp} не мало по сравнению с

N_p . В частности, если $\frac{1}{K'} \ll N_v, N_p$ (для этого достаточно считать $\varepsilon \gg kT$), то $N_{vp} \approx N_v \approx N_p$.

В работе [77] рассмотрены разбавленные растворы с точки зрения, обсуждавшейся в гл. II, т. е. в предположении, что плавление происходит, если коэффициент диффузии становится таким, как в чистом растворителе при температуре плавления.

Приняв линейную зависимость $D(C) = D(0)(1 + bC)$ в разбавленном растворе, что чаще всего наблюдается на опыте, получили следующее условие: $D(C_s) = D(0)|_{T_{пл}}(1 + bC_s)$, (182)

где C_s — концентрация, соответствующая линии солидус.

Из выражения (182) следует, что

$$1 + bC_s = \frac{D(C_s)}{D(0)|_{T_{пл}}} = \exp\left\{ \frac{E(0)}{k} \left[\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_{пл}(0)} \right] \right\}, \quad (183)$$

где T_s — температура солидуса.

Если $|T_s - T_{пл}(0)| \ll T_s$, т. е. изменение температуры плавления чистого растворителя под влиянием примеси невелико, то

$$b = \frac{E(0)}{kT_{пл}^2(0)} \frac{T_{пл}(0) - T_s}{C_s}. \quad (184)$$

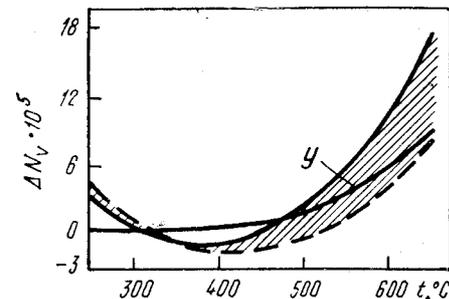


Рис. 31. Температурная зависимость избыточной концентрации вакансий в сплаве по сравнению с чистым растворителем. Сопоставление теории [сплошная линия, уравнение (175)] и эксперимента (заштрихованный участок):

Y — уравнение (175) с $\varepsilon = 0,08$ эВ и $N_p = 0,52\%$

В табл. 13 сопоставлены значения b , экспериментальные и рассчитанные по формуле (184). Растворитель — серебро. Совпадение, безусловно, удовлетворительное.

Таблица 13

Расчетные и опытные значения b

Примесь	b по формуле (184)	b (опытные)	Примесь	b по формуле	b (опытные)
Свинец	81	80	Таллий	55	28—31
Медь	13,5	12—13,8	Индий	14,7	12,7
Сурьма	53	38—42	Кадмий	6,8	6,9
Алюминий	15	8,0—9,5	Палладий	—9	—8,2

Полученный результат имеет простой физический смысл. Если есть притяжение между вакансией и примесью, то концентрация вакансий в сплаве больше, чем в чистом металле. Коэффициент диффузии растет и $b > 0$.

Приняв такую модель, автор работы [78] нашел, что

$$b = -4 + 4p \exp(\epsilon/kT), \quad (185)$$

где ϵ — энергия связи вакансии с атомом примеси, а

$$p = \frac{\omega_1 f_1}{\omega_0 f_0}. \quad (186)$$

Здесь ω_1 — частота обмена атома растворителя со связанной вакансией;

ω_0 — со свободной;

f_1 и f_0 — соответствующие факторы корреляции (для г. ц. к. решетки $f_0 \approx 0,78$). Из формулы (185) можно оценить ϵ , если известно значение b ; для оценки принято $p \approx 1$.

В табл. 14 приведено сравнение расчетных и опытных значений ϵ , эВ; растворитель — алюминий; b в выражении (185) рассчитано по формуле (184).

Таблица 14

Энергия связи вакансии—примесь в алюминии

Примесь	ϵ по формуле (185)	ϵ (опытные)	Примесь	ϵ по формуле (185)	ϵ (опытные)
Цинк	0,15	0,19	Бериллий	0,31	0,28
Серебро	0,17	0,23—0,25	Кадмий	0,32	0,32
Магний	0,18	0,18—0,29	Кальций	0,33	0,27
Медь	0,25	0,15—0,25	Золото	0,42	0,38
Кремний	0,26	0,26—0,28	Индий	0,43	0,39—0,42
Германий	0,30	0,26—0,33	Олово	0,48	0,42—0,46

Интересно главным образом не совпадение ¹, а корреляция между кривой солидуса и энергией связи вакансии — атом примеси, которая просматривается из выражений (184) и (185) или из табл. 13 и 14.

Как известно, сходная точка зрения была развита в работах [43, 44] для объяснения эффекта изменения микротвердости в приповерхностном и приграничном слоях.

Концентрация примеси в приповерхностном слое может увеличиваться или уменьшаться в зависимости от соотношения энергий связи (ϵ) со средней тепловой энергией (kT) и частот перескока примеси, растворителя и вакансий. Послезакалочное обогащение возникает, если $\epsilon \gg kT$ и атомы примеси подвижны только в комплексе с вакансиями. В этом случае они захватываются вакансиями и комплекс вакансии — атом примеси движется к стоку (поверхности, границе зерна). Там избыточные вакансии аннигилируют, а остающиеся атомы примеси создают неравновесную, однако достаточно стабильную, из-за малой подвижности в отсутствие вакансий, сегрегацию. Послезакалочное обеднение возникает, если $\epsilon \lesssim kT$, $D_B \gg D_A$ (коэффициент диффузии примесного атома гораздо больше, чем атома растворителя) и атом примеси движется по вакансионному механизму. Когда вакансии идут к поверхности, то во встречном потоке атомов представлены в основном атомы примеси, так как они наиболее подвижны. В результате примесь уходит вглубь и приповерхностный слой ею обедняется.

Анализ большого числа измерений показал также наличие прямой корреляции между законом изменения микротвердости в приграничной зоне ($H_{гр} - H_0$) и коэффициентом распределения примеси между твердой и жидкой фазами вблизи температуры плавления растворителя (этот коэффициент, k , определяли по соответствующей диаграмме равновесия). Данные приведены в табл. 15. Из них видно, что увеличению микротвердости соответствует $k < 1$, т. е. увеличение растворимости в жидкой фазе. Видно также, что корреляция между знаком микротвердости и разницей атомных размеров примеси и растворителя отсутствует (плюс означает, что размер примеси больше).

Возвращаясь к проблеме комплексообразования в растворах, еще раз отметим, что при построении статистических теорий обычно используют нулевое приближение теории регулярных растворов, т. е. распределение атомов примеси и вакансий считают хаотическим, случайным, как в совершенных растворах. Были также предложены модели для сплавов с дальним порядком (например [79]), однако они не дали информации о распределении атомов, связанных с вакансиями.

Недавно [80] была предпринята попытка методами статистической термодинамики описать распределение атомов и вакансий в бинарных сплавах в состоянии термодинамического равновесия при наличии упорядочения или расслоения (кластерообразование). Для учета ближнего порядка были введены три параметра (типа параметров

¹ Вполне удовлетворительное.

Связь между микротвердостью в приграничной зоне и коэффициентом распределения примеси между твердой и жидкой фазами

Растворитель	Примесь	$H_{Гр} - H_3$	Разница атомных размеров, %	k
Цинк	Алюминий	+	+4,4	$\lesssim 1$
	Золото	—	+5,1	≈ 1
	Медь	—	-6,6	$\gtrsim 1$
Олово	Свинец	+	+10,8	$\lesssim 1$
	Сурьма	—	+1,9	$\gtrsim 1$
Свинец	Индий	+	-10,3	$\lesssim 1$
	Олово	+	-9,7	≈ 1
	Серебро	+	-17,7	≈ 1
	Золото	+	-17,7	≈ 1
	Кальций	—	+12,6	$\gtrsim 1$
	Уран	—	-21,2	—

Каули [81]) для бинарных растворов (без вакансий). Соответственно были введены три теплоты смешения, учитывающие взаимодействие атомов одного сорта, разных сортов, вакансий между собой и атомов разного сорта с вакансиями.

Оказалось, что в чистых металлах концентрация вакансий почти точно описывается выражением $\exp(-E_{\text{вкт}}/kT)$ — для чистого алюминия разница составила 0,1% (авторы решали составленные ими уравнения для параметров ближнего порядка на ЭВМ). Однако, как и раньше, оказалось, что даже в разбавленных растворах формула Ломер (175) справедлива в очень ограниченном интервале температур, по крайней мере для этого должно выполняться условие $N_p \exp \times (\epsilon/kT) \ll 1$ [75].

Доля вакантных узлов в сплавах, по-видимому, неудовлетворительно описывается выражением $\exp(-E^i/kT)$, а может быть больше или меньше, в зависимости от того образуются кластеры или происходит упорядочение. В бинарных сплавах с ближним порядком (или кластерами) вероятность того, что одно из ближайших к вакансии мест занято атомом определенного сорта, немонотонно изменяется с температурой и может в некоторых сплавах иметь максимумы и минимумы. Полученные результаты, хотя и являются предварительными, представляют большой интерес.

В работе [82] рассмотрена возможность образования в растворах замещения комплексов, состоящих из большого числа n примесных атомов, объединившихся вокруг вакансии. При некоторых условиях (например, при большом отличии радиусов атомов растворителя и примеси) такое объединение оказывается энергетически выгодным, хотя, конечно, оно невыгодно в энтропийном смысле. Поэтому концентрация образующихся комплексов может стать заметной, если энергия их образования из n изолированных атомов примеси срав-

нима с $nkT|\ln C|$, где C — концентрация примеси. Это условие может выполняться для некоторых систем в определенном интервале составов и температур. При этом концентрация комплексов растет с понижением температуры, в отличие от точечных дефектов, рассмотренных выше.

Образование комплексов такого типа может существенно повлиять на температурные и концентрационные зависимости некоторых характеристик раствора, в частности диффузионных. Подвижность комплексов значительно меньше, чем одиночных вакансий и пар вакансий — атом примеси. Соответственно при достаточно низких температурах, когда указанные комплексы стабилизируются, коэффициент диффузии экспоненциально зависит от температуры, но энергия активации и предэкспоненциальный множитель значительно больше, чем при высоких температурах, при которых комплексы диссоциируют и должна наблюдаться обычная температурная зависимость D . В промежуточной области температур наблюдается переходная зависимость.

Чрезвычайно интересная возможность образования в растворах дефектов типа квазичастиц была рассмотрена в серии работ Кривоглаза (см., например, [83]). В них показано, что в определенных условиях электрон может локализоваться вблизи изменения (флуктуации) какого-либо внутреннего параметра системы, причем в результате термодинамический потенциал системы понижается, т. е. такие образования устойчивы. Автор назвал эти стационарные образования, размер которых может значительно превышать межатомное расстояние, флуктуонами. Образование флуктуонов может быть связано с флуктуациями концентрации (в не полностью упорядоченных растворах), намагнитченности, гетерофазными флуктуациями вблизи точки фазового перехода первого рода возникающий фазон — частный случай флуктуона — стабилизирует вторую фазу). Оно значительно облегчено вблизи точек фазового перехода второго рода и вблизи критических точек.

При переходе электронов во флуктуонные состояния резко меняются электронные свойства систем, в частности механизм подвижности носителей тока. Подвижность флуктуона определяется процессами диффузии атомов и пропорциональна их коэффициенту диффузии. В растворах подвижность флуктуона в n (n — эффективное число атомов в объеме флуктуона) раз меньше, чем подвижность ионов. Соответственно наличие в растворе флуктуонов (фазонов) должно существенно сказаться на диффузионных характеристиках раствора.

Специфическую роль играют примесные атомы в полупроводниках, создавая в запрещенной зоне электронные уровни энергии: донорные или акцепторные. Взаимодействие, возникающее между примесными атомами и другими точечными дефектами, чрезвычайно важно для диффузии в полупроводниках [84]. Прежде всего оно приводит к ассоциации примесных атомов с вакансиями. Следует различать примеси, валентность которых совпадает с валентностью атомов растворителя (олово в германии или кремнии) и отличается.

В первом случае все происходит так же, как было показано выше для металла. Экспериментально измеряют в примесном полупроводнике концентрацию вакансий (N_v), которая складывается из термически равновесной для собственного полупроводника (N_{v0} ; ее также можно в принципе измерить, экстраполируя N_v на нулевое содержание примеси) и доли комплексов (N_{vp}). Рассчитывают величину $\frac{N_{vp}}{N_{v0}} = \frac{N_v - N_{v0}}{N_{v0}}$ и находят $\Delta H_p^0 = \epsilon$. Так, например, для олова в германии — это 1,1 эВ. Во втором случае возникает новый тип взаимодействия. Вакансии создают акцепторные уровни; их концентрация должна очень сильно зависеть от наличия примесных атомов. N_v складывается из нейтральных вакансий и ионизованных. Концентрация последних определяется статистикой Ферми—Дирака, поскольку происходит переход электрона из валентной зоны на акцепторный уровень вакансии.

Можно показать, что отношение концентраций вакансий в примесном и собственном полупроводнике равно

$$\frac{N_v}{N_{v0}} = \exp\left(\frac{\epsilon_F - \epsilon_F^0}{kT}\right), \quad (187)$$

где ϵ_F — энергия Ферми.

Если примесные атомы p -типа (акцепторная примесь), то $\epsilon_F - \epsilon_F^0 < 0$ и $N_v < N_{v0}$; если примесные атомы n -типа (донорная примесь), то наоборот. Из этого результата следует, что примесные атомы n -типа увеличивают концентрацию электронов в зоне проводимости. Благодаря этому уменьшается число дырок (произведение концентраций электронов и дырок является величиной постоянной при данной температуре). Этот эффект обратен ионизации вакансий (v) благодаря образованию дырок в валентной зоне по реакции $v \rightleftharpoons v^- + e^+$. Эффект выражен тем сильнее, чем ниже температура и выше концентрация примеси.

Таким образом, в полупроводниках концентрация вакансий более чувствительна к наличию примесей, чем в металлах. В этом смысле они ближе к ионным кристаллам. В ионных кристаллах типа галогенидов щелочных металлов эти взаимодействия приводят, как известно, к важным оптическим следствиям, например возникновению центров окраски.

Для расчета равновесных концентраций дефектов в соединениях с полупроводниковой проводимостью также используют квазихимический подход. Следует, однако, иметь в виду, что число дефектов, возможных в таких соединениях (даже стехиометрических¹), больше, чем в чистых металлах или разбавленных твердых растворах (межузельные катионы и анионы, катионные и анионные вакансии, пары различных типов, электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне и т. д.), кроме того, добавляются реакции ионизации, накладывающиеся условия электронейтральности, поэтому общее число

¹ Мы не рассматриваем нестехиометрические вакансии, играющие большую роль при диффузии в ионных кристаллах и полупроводниках.

уравнений весьма велико. Положение упрощается, если в данном кристалле преобладает только один тип дефектов. Однако, к сожалению, дело обстоит не так даже в простых, но сильно легированных полупроводниках. Например, исследование зависимости концентрации электронов (n) от концентрации донорных атомов (N_p) в германии, сильно легированном мышьяком, привело автора работы [85] к гипотезе о политропии легирующих примесей в полупроводниках, т. е. к предположению о том, что примесные атомы существуют в кристалле одновременно в нескольких формах. Дальнейшее исследование показало, что образование комплексов разного типа существенно и по-разному меняет подвижность электронов, поэтому учет различных взаимодействий между дефектами, типа и зарядности возникающих комплексов необходим при анализе кинетики распада пересыщенных полупроводниковых растворов.

6. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ

Теоретические расчеты

Начиная с 1942 года (Хантингтоном и Зейтцом) были предприняты многочисленные попытки теоретического расчета энтальпии (H^{\dagger}) и энтропии (S^{\dagger}) образования вакансий и межузельных атомов в металлах (а также в ионных кристаллах и полупроводниках).

Во всех расчетах образование вакансий рассматривали согласно Френкелю как процесс «внутреннего» испарения, вследствие которого вакансия «растворяется» в решетке. В приближении парных взаимодействий требуется разорвать Z связей и образовать $Z/2$ новых.

Если принять, что энтальпия образования вакансии (H_{v0}^{\dagger}) определяется изменением потенциальной энергии, то в рассмотренной модели H_{v0}^{\dagger} равно H_s — теплоте сублимации. Это завышает истинное значение в три-четыре раза, поскольку не учитывается релаксация системы, в которую основной вклад дает перераспределение электронов вокруг вакансии.

Релаксация приводит также к притяжению между вакансиями и к появлению устойчивых бивакансий, а иногда — и более сложных конфигураций (тривакансий, квартавакансий и т. д.).

Аналогичным образом вычисляют H^m и S^m , только при этом следует задать модель промежуточного (переходного) состояния для вакансий, а также подобные характеристики других точечных дефектов.

Детальные квантовомеханические расчеты сложны, их трудно обобщить на различные металлы, и заметных успехов в этом направлении достигнуто не было. Искомые величины (ΔH , ΔS) получают в виде малой разности нескольких, независимо рассчитанных, больших величин, поэтому точность расчета мала. Приведем порядки величин для меди — единственного металла, для которого расчеты были доведены до конца несколькими авторами (табл. 16).

Энергия образования бивакансии отличается от энергии образования двух вакансий на энергию связи. Бивакансии более подвижны, чем моновакансии; для более сложных ассоциаций подвижность

Таблица 16

Энергии образования и перемещения дефектов в меди

Дефект	Hf , 10^{19} эВ	Hm , 10^{19} эВ	Дефект	Hf , 10^{19} эВ	Hm , 10^{19} эВ
Вакансия	1,0	1,0	Расщеплен- ное между- узлие	—	0,05
Бивакансия	1,6	0,4			
Межузель- ный атом	4,5	0,1—0,3			

падает. Энтальпия образования межузельных атомов велика, поэтому в плотноупакованных решетках их роль ничтожна, хотя они и более подвижны.

За последние годы широкое распространение получили расчеты процесса релаксации и характеристик дефектов с помощью ЭВМ. В расчетах такого рода вначале задается математическая модель совершенной решетки, представляемой обычно в виде блока дискретных шаров — атомов (не менее 1000 штук). Атомы рассматривают как независимые частицы с тремя степенями свободы, совершающие гармонические колебания (модель Эйнштейна). Полагают, что распределение по каждой компоненте скорости является максвелловским и средняя энергия равна kT . В большинстве расчетов используется одно из двух предположений о типе взаимодействия атомов. Если предполагается, что атомы при смещении из узла подчиняются закону Гука, то с помощью упругих модулей определяются силовые постоянные для ограниченного числа ближайших соседей. Альтернативное предположение заключается в использовании парных потенциалов в какой-либо аналитической форме. Для определения постоянных уравнения используют энергии связи, упругие модули, энергии образования вакансий и другие свойства соответствующего кристалла. Эволюция метода псевдопотенциала сделала возможным определение парных потенциалов с более общей точки зрения, поскольку в псевдопотенциалах уже учтены упругие и электронные свойства стабильной решетки.

После выбора потенциала в модель вводят тот или иной дефект и минимизируют энергию блока, содержащего дефект. Это позволяет рассчитать изменение энергии, объема и релаксацию атомов в окрестности дефекта, найти устойчивые конфигурации дефектов, описать пути их перемещения и т. д.

Результаты вычислений, во всяком случае количественные, естественно, сильно зависят от выбора потенциала [86] (наиболее часто используют потенциалы Борна—Майера, Морзе, Джонсона и т. д.) и в меньшей степени от процедуры минимизации. Большая часть результатов получена для благородных (особенно для меди) и для щелочных металлов. Наибольшие трудности, естественно, возникают для переходных металлов. Они связаны с необходимостью учета роли d -электронов. Попытка оценки порядка величины энергии образования вакансии была предпринята в работе [87]. Авторы ограни-

чились волновыми функциями s -типа, пренебрегли эффектами корреляции — вообще вся последовательность операций была близка к принятой при расчете энергии связи в щелочных металлах. При этом недооценивалась релаксация и результаты получились завышенными примерно вдвое.

Приведем их (в скобках — экспериментальные значения, по мнению авторов работы [87], наиболее достоверные) (табл. 17).

Таблица 17

Металл	Энергия образования вакансии, эВ	Металл	Энергия образования вакансии, эВ
Fe	3,4 (1,5)	Pt	4,1 (1,5)
Ni	3,1 (1,4)	Mo	3,9 (2,0)
W	4,5 (3,3)	Nb	3,4 (2,3)

Анализ, выполненный в работе [88], при сравнении расчетов разных авторов для о. ц. к. решеток (натрия, бария, α -железа), показал, что блок должен содержать не менее 8 координационных сфер (2000 атомов), иначе «поверхность» искажает релаксацию.

Некоторые качественные результаты таких расчетов представляют большой интерес. В частности, оказалось, что если дефект — вакансия, то нет монотонной зависимости смещения от номера координационной сферы, напротив, смещение в разных сферах имеет разный знак: в первой — атомы смещаются к вакансии; во второй — от нее; в третьей — снова к ней. Так, в меди релаксационное смещение в первой сфере составляет —3% от периода решетки, во второй +1,5% и т. д. Величина смещения атомов в первой сфере по данным разных авторов и для разных металлов колеблется обычно от 2—3% для плотноупакованных решеток (г. ц. к., г. п. у.), до 6—10% для более открытых (о. ц. к., кубическая) — таблица, приведенная в монографии Дамаска и Динса ([40], с. 53), остается и сегодня достаточно полной.

Релаксация оказывается далекой, поскольку смещение по абсолютной величине убывает медленно. Так, для о. ц. к. кристаллов величина его в пятой сфере отличается от второй менее чем на 10% [88]. В целом размер области, на которой сказывается образование вакансии, захватывает не менее четырех (г. ц. к., г. п. у.) — шести (о. ц. к., простая кубическая) координационных сфер. Этот результат существенен для теории диффузии, поскольку показывает, что в диффузионном перескоке единичного атома «принимает участие» значительный объем кристалла.

Расчеты на ЭВМ показали относительно высокую стабильность вакансионных и межузельных кластеров. В работе [89] для Fe_{α} показано, что выигрыш в энергии связи на одну добавленную вакан-

сию растет при изменении их числа в кластере (от 2 до 6), достигает максимума (0,8 эВ/на частицу) в интервале от 6 до 10 и в дальнейшем практически не меняется.

Существует четкая иерархия стабильности различных типов кластеров; наиболее стабильны макроскопические трехмерные кластеры, затем двойные слои, линейные цепочки, тетравакансии, три- и бивакансии. Геометрия стабильных конфигураций играет существенную роль при росте протяженных дефектов (например, пор) из первичного скопления дефектов, как из центра. Она же существенно влияет на роль этого скопления как тормоза движения дислокаций. Такая ситуация, например, часто возникает в материалах, подвергавшихся радиационному воздействию.

Стабильные конфигурации оказываются нетривиальными (особенно это относится к межузельным атомам), а пути перемещения сложны и не обладают высокой симметрией. Так, в Fe_{α} в наиболее стабильной конфигурации одна вакансия удалена от другой во вторую координационную сферу. Энергия связи такой бивакансии равна 0,20 эВ. Если обе вакансии находятся рядом, энергия связи меньше и составляет 0,13 эВ. Перемещение бивакансии — ступенчатый процесс, в котором каждая из вакансий пары перемещается отдельно от другой на каждом этапе. Вначале одна из вакансий уходит в четвертую координационную сферу; затем стабильная конфигурация восстанавливается. Энергия перемещения равна 0,66 эВ и очень близка к энергии перемещения моновакансии.

Наиболее устойчивая тривакансия (энергия связи равна 0,49 эВ по отношению к бивакансии и моновакансии) состоит из трех вакансий, расположенных в узлах (0, 0, 0), (0, 2, 0) и $(\bar{1}, 0, \bar{1})$. Это — единственная конфигурация, которая может мигрировать, не меняя форму. На рис. 32 показана такая тривакансия в плоскости (101). Она может перемещаться вдоль направления $[1\bar{1}\bar{1}]$, либо $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, если вакансии (1) и (3) сдвинутся на одно межатомное расстояние (a) вдоль этих направлений, или вдоль $[111]$, либо $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. Движение вакансии (2), как и любое смещение вакансий (1) и (3) в плоскости (101), меняет форму тривакансии.

При каждом перескоке центр тривакансии смещается на $\frac{a\sqrt{3}}{6}$.

Энтальпия перемещения составляет 0,66 эВ ($H_{1v}^m = 0,68$ и $H_{2v}^m = 0,66$ эВ).

Существует 12 различных тривакансионных ориентировок такого типа: 8 — по граням о. ц. к. октаэдра и 4 — в его диагональных плоскостях. Эти тривакансии могут перемещаться вдоль направлений $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ путем скоррелированной серии вакансионных перескоков, причем заданная ориентация будет периодически повторяться после цикла, состоящего из трех или шести перескоков. В частности, ориентация, показанная на рис. 32, повторяется через каждые три перескока вдоль $[111]$ и 6 — вдоль $[010]$ и $[101]$. Такое многообразие способов перемещения позволяет тривакансии служить строительной ячейкой при формировании кластеров большого размера.

Наиболее устойчивая тетравакансия расположена в узлах (0, 0, 0), (0, 2, 0), (1, 1, 1) и $(\bar{1}, 1, 1)$. Энергия связи 1,02 эВ, энергия перемещения 1,2 эВ, т. е. тетравакансия практически неподвижна.

Стабильная конфигурация для межузельных атомов в Fe_{α} — это два атома, симметрично смещенных по направлению $[\bar{1}10]$ от вакантного узла на 0,37 периода решетки каждый.

Если центральный узел имел координаты (0, 0, 0), то равновесной конфигурацией после одного перескока может быть расщепление по $[101]$ с центром $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Последовательность перемещений показана на рис. 33. Энергия перемещения равна 0,33 эВ.

Наиболее стабильная биконфигурация четырех межузельных атомов показана на рис. 34. Два расщепленных межузлия расположены параллельно друг другу как ближайшие соседи. Оси связи перпендикулярны к линии, соединяющей центры. Энергия связи пары по отношению к двум раздельным расщепленным межузлиям равна 1,08 эВ. Перемещение пары — ступенчатый процесс, в котором межузельные атомы частично диссоциируют (рис. 34). Энергия перемещения равна 0,18 эВ. Вблизи от стока (или источника) высота барьера для перемещения сильно зависит от направления переме-

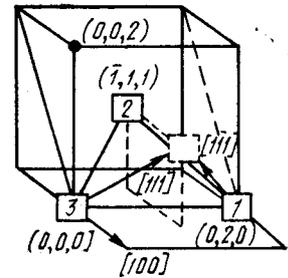


Рис. 32. Устойчивая конфигурация тривакансии: перемещение вакансий 1 или 2 приводит к смещению тривакансии без диссоциации

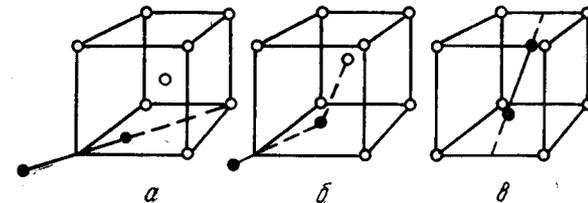


Рис. 33. Последовательность (от а к в) перемещения межузельного атома в Fe_{α} [7]

щения. В работе [53] показано, что вакансия, выходящая на плоскость (100) поверхности Fe_{α} , преодолевает барьер величиной 0,23 эВ, а уходящая с этой плоскости в объем — 0,95 эВ. Энергия перемещения в объеме кристалла равна 0,68 эВ (рис. 35). Аналогичные цифры для плоскости (001) еще выразительнее — 0,11; 0,89 и 0,68 эВ соответственно. Автор работы [90] показал, что вакансия, попавшая в область радиусом $3a$ (a — межатомное расстояние) около призматической дислокационной петли, будет захвачена последней. Энергия миграции вакансии к петле (при наличии достаточного пересыщения вакансиями) составляет 0,8 от энергии перемещения в объеме, а отщепления вакансии от петли примерно в 1,2 раза больше. Высоты барьеров входят как параметры в расчеты кинетики обмена вакан-

сиями между дефектами и кристаллом [66], и знание их величины, хотя бы относительной, существенно.

В полупроводниках необходимо учитывать энергию разрыва старых и образования новых ковалентных связей. При этом оказывается,

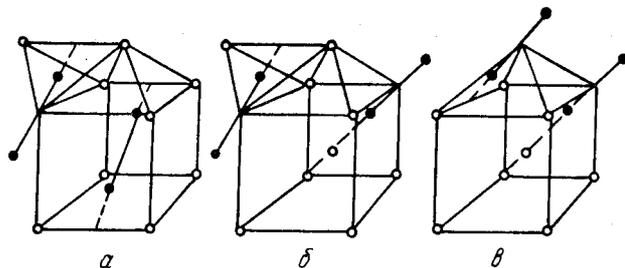


Рис. 34. Последовательность (от а к в) перемещения двух расщепленных междоузлий в Fe_α [7]

что значения энтальпий образования в ковалентных кристаллах полупроводников значительно выше (в два-четыре раза), чем в типичных металлах. Так, энтальпия образования вакансии $H_{iv}^f = 2,07$ эВ для германия, 2,32 эВ для кремния, 4,16 эВ для алмаза, а энтальпия перемещения в германии составляет 0,95 эВ. Цифры для германия удовлетворительно согласуются с опытом, невзирая на грубость расчета.



Рис. 35. Энергетические барьеры (эВ) для вакансии, перемещающейся к плоскости (110) на поверхности Fe_α и от нее [53]

Таким образом, в целом расчеты энергетических характеристик дефектов правильно передают основные черты процесса релаксации и указывают факторы, дающие основной вклад в энергию релаксации. Однако в количественном отношении полученные результаты являются не слишком надежными. Второй знак после запятой (при расчете энергетических параметров, эВ), а возможно, и первый, является в большинстве случаев иллюзорным.

Аналогично обстоит дело с расчетом энтропийных характеристик. Принципиально способ расчета был указан в

работе Хантингтона и др. [91]. Основной вклад в изменение энтропии кристалла, связанное с образованием вакансии или межузельного атома, дает изменение частот колебаний атомов вблизи дефекта.

Если учитывать только колебательные степени свободы, то свободная энергия кристалла:

$$G = -kT \ln P_{\text{кол}} = -kT \ln \prod_i [1 - \exp(-h\nu_i/kT)]^{-1}, \quad (188)$$

где $P_{\text{кол}}$ — колебательная функция распределения;

ν_i — частота колебаний i -того атома;

h — постоянная Планка.

В частном случае высоких температур ($kT \gg h\nu$):

$$G = kT \ln \prod_i \frac{h\nu_i}{kT} = -kT \sum_i \ln \frac{kT}{h\nu_i}. \quad (189)$$

Таким образом, изменение свободной энергии, связанное с образованием дефекта, $G_d^f = G_d - G_0$ (индекс d относится к кристаллу с дефектом, а индекс 0 — к бездефектному кристаллу) равно

$$G_d^f = -kT \sum_i \left(\ln \frac{kT}{h\nu_{id}} - \ln \frac{kT}{h\nu_{i0}} \right) = -kT \sum_i \ln \frac{\nu_{i0}}{\nu_{id}}. \quad (190)$$

Поскольку $S = -(\partial G/\partial T)_p$, то

$$S_d^f = k \sum_i \ln \frac{\nu_{i0}}{\nu_{id}}. \quad (191)$$

Можно сказать, что если дефект — вакансия, то силовые постоянные уменьшаются и $\nu_{id} < \nu_{i0}$, так что $S_d^f > 0$. Напротив, для межузельного атома $\nu_{id} > \nu_{i0}$ и $S_d^f < 0$.

Учитывая трудности изучения упругого спектра кристалла, Хантингтон и др. разделили кристалл на три области: атомы вокруг дефекта; атомы, более удаленные, находящиеся в поле упругих сил, и поверхность. В первой области для расчета была использована модель Эйнштейна, которая дает знак, обсуждавшийся выше. Во второй, упругой, области $S_d^f > 0$, упругая энергия, как и модуль, падает с температурой, а $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$. Этот вклад мал по сравнению с первым. Наконец, на поверхности напряжения обращаются в нуль, поэтому в случае межузельного атома появляются дополнительные растягивающие усилия, а в случае вакансии — сжимающие. Это дает в S_d^f вклад обратного знака по отношению к первой области (действительно, сжатие, например, увеличивает ν_i и $S_d^f < 0$), и частично компенсирует его.

Хантингтон и др. провели расчет S не только для образования вакансий ($1,47k$) и межузельных атомов ($-0,8k$), но и для миграции вакансий (т. е. рассчитали $S = 0,93k$, связанное с образованием переходного состояния) и для перемещения атомов по кольцу Зинера (4 атома) ($-2k$).

Энтропия перемещения вакансии $S_{iv}^m = 0,93k - 1,47k = -0,54k$. Во всех случаях вклад энтропийного члена в D_0 порядка единицы.

Работы последующих лет, включая расчеты на ЭВМ, не внесли существенно новых идей. Типичным примером применения ЭВМ может служить расчет [92], выполненный для дискретного ряда независимо колеблющихся шаров (модель Эйнштейна) с потенциалом (модифицированным) Морзе. Колебательный спектр задавали на

основе изотропной теории упругости. Были рассчитаны величины S_v^f и S_v^m для меди, никеля и алюминия. В единицах k они составили соответственно: 1,67; 2,06 и 1,72 для S_v^f и $-0,346$; $-0,351$ и $0,317$ для S_v^m . Оказалось (для линейной цепочки), что колебательная энтропия из-за примесного атома (как и в случае вакансии) более чувствительна к изменению силовых постоянных, чем массы.

Следует все же заключить, что теоретические оценки (включая расчеты на ЭВМ) имеют в основном эвристическое значение. По-прежнему ведущая роль (в количественном плане) принадлежит экспериментальным методам исследования характеристик дефектов, в частности, вакансий.

Экспериментальные методы

В принципе эти методы делятся на равновесные и неравновесные. В первом случае изучают физические свойства металла в состоянии теплового равновесия при высокой температуре и при этом выделяют вакансионный вклад. Наиболее известным из этой группы методов является совместное измерение периода решетки и теплового расширения — метод Симмонса и Баллуффи [93], позволяющий найти абсолютное число вакансий. Предполагается, что первая величина характеризует свойство решетки (изменение периода решетки при нагревании связано с ангармонизмом тепловых колебаний), а вторая — решетки с вакансиями.

С достаточной точностью

$$N_v \approx 3 \left(\frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta a}{a} \right), \quad (192)$$

где $\Delta l/l$ и $\Delta a/a$ — относительное удлинение и изменение периода решетки.

Этим методом проведено сравнительно мало измерений, что связано с экспериментальными трудностями. Поскольку $N_v \ll 10^{-4}$ (рис. 36), необходимо проводить высокотемпературные рентгеновские измерения (периода решетки) и дилатометрические (удлинения) с высокой точностью (не хуже 10^{-5}). Необходимо также соблюдать ряд условий: исследуемая система должна быть химически стабильна до высоких температур, иметь достаточно широкую область растворимости, которая к тому же слабо изменяется с температурой, и т. д. Тем не менее потенциально этим методом можно получить наиболее точные сведения о равновесной концентрации вакансий.

В остальных равновесных методах измеряют какое-либо свойство (X) металла (например, удельное электросопротивление ρ , теплоемкость C) в зависимости от температуры. Предполагается, что при не слишком низких температурах ($> 0,3T_{пл}$) измеряемое значение свойства складывается из свойства решетки (X_L), линейно зависящего от температуры, и свойства вакансий (X_v), причем последнее пропорционально концентрации вакансий.

Таким образом:

$$X = X_L + \alpha N_v. \quad (193)$$

Поскольку концентрация вакансий зависит от температуры экспоненциально, зависимость $X(T)$ имеет вид, изображенный на рис. 37, при температурах, близких к плавлению, наблюдается вакансион-

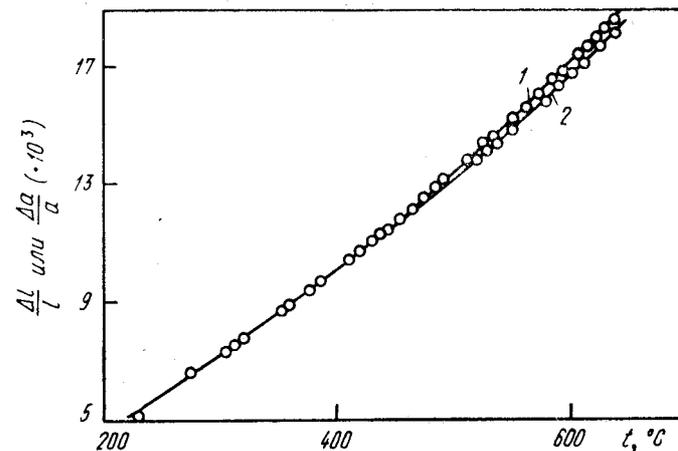


Рис. 36. Измерение концентрации вакансии в алюминии методом Симмонса и Баллуффи [93]:

1 — $\Delta l/l$ — удлинение; 2 — $\Delta a/a$ — изменение периода решетки

ный вклад¹. Значение свойства совершенной решетки, не содержащей вакансий, обычно получают экстраполяцией из области низких или средних температур, где вклад вакансий пренебрежимо мал (линия 2 на рис. 37). Отклонение измеренного значения от экстраполированного характеризует вклад вакансий и позволяет определить энергию их образования. Если известен вклад вакансий в свойство, можно найти и равновесную концентрацию вакансий. Подробные сведения о применении равновесных методов и полученных результатах приведены в работах [18, 53].

Вакансионный вклад в свойства при температуре плавления составляет всего несколько процентов, поэтому необходимость далекой экстраполяции может приводить к существенным ошибкам. Вероятность ошибок усугубляется трудностью учета

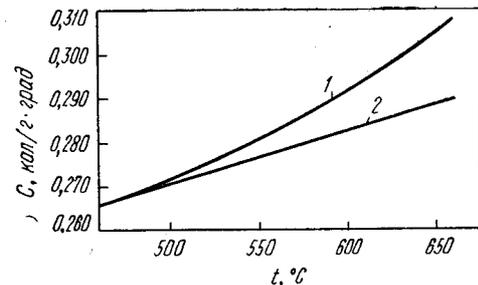


Рис. 37. Зависимость теплоемкости алюминия (верхняя кривая) от температуры:

1 — суммарная теплоемкость решетки, электронов и дефектов; 2 — теплоемкость решетки и электронов

¹ Идея метода была предложена Корбино в 1910 г.

ангармонизма колебаний решетки, который также приводит к нелинейной зависимости теплоемкости от температуры.

Равновесные методы не дают информации об энтальпии перемещения вакансий, а только позволяют определить энтальпию их образования и в некоторых случаях — равновесную концентрацию. Однако их можно приспособить для исследования релаксационных характеристик (т. е. среднего времени жизни неравновесных вакансий τ_v и энтальпии перемещения H_v^m), если нагрев или охлаждение кристалла (на ΔT) проводить в течение некоторого времени t^* . Обычно температура при этом меняется импульсным или периодическим образом. Рассмотрим в качестве примера измерение теплоемкости металлического кристалла.

Измеренное значение теплоемкости зависит от величины и времени импульсного нагрева: $C = f(\Delta T, t^*)$. При нагреве кристалла решетка и электроны забирают тепло практически мгновенно, поскольку фононное и электронное распределение устанавливается очень быстро и соответствующие времена релаксации (τ_L и τ_e) малы. Однако для установления равновесного распределения вакансий требуется время. Поэтому, если нагрев проводить быстро, так что выполняется условие τ_L и $\tau_e \ll t^* \ll \tau_v$, то мы измерим теплоемкость кристалла, в котором концентрация вакансий не изменилась, а если $t^* \gg \tau_v$, то измерим теплоемкость кристалла с вакансиями. Таким образом, можно найти и теплоемкость бездефектной решетки и теплоемкость, связанную с образованием вакансий, не прибегая к экстраполяции свойства решетки из области средних температур [94].

В неравновесных методах избыточные вакансии вводят в металл (либо создают недостаток вакансий) с помощью резкого нагрева или охлаждения, деформации, облучения и т. д. В случае, например, когда причиной появления избыточных вакансий является резкое охлаждение («закалочные» методы), то, сделав предположение, что в ходе охлаждения сохраняются все вакансии, бывшие в кристалле при температуре начала охлаждения, можно оценить их концентрацию при этой температуре.

Действительно, пусть следует измерить удельное электросопротивление (ρ) кристалла $\rho = \rho_L + \rho_v$, а $\rho_v \approx N_v$; индекс L относится к решетке, а v — к вакансиям. Тогда значение ρ , измеренное при температуре T_1 до нагрева, равно

$$\rho_1 = \rho_L(T_1) + \rho_v(T_1), \quad (194)$$

а после резкого охлаждения с температуры T_2 (измерение — при T_1):

$$\rho_1^* = \rho_L(T_1) + \rho_v(T_2). \quad (195)$$

При этом предполагается, что сопротивление решетки соответствует температуре T_1 (равновесное распределение колебаний решетки устанавливается за время, много меньшее времени охлаждения).

Таким образом:

$$\Delta\rho = \Delta\rho_v \approx N_v(T_2) - N_v(T_1).$$

Если $T_1 \ll T_2$, так что $N_v(T_1) \ll N_v(T_2)$, то

$$\Delta\rho \approx N_v(T_2). \quad (196)$$

Измеряя $\Delta\rho = f(T_2)$ при произвольном T_1 (например, комнатная температура), можно найти H_v^f .

Метод очень распространен, выгодно отличается простотой осуществления и легкостью измерения, но имеет по крайней мере два существенных недостатка. При любой скорости охлаждения часть вакансий успевает исчезнуть — это главное, и, кроме того, при быстром охлаждении в кристалле возникают другие дефекты, которые также влияют на электропроводность. Следует отметить, что трудность выделения дефектов данного типа (например, моновакансий) в сложном спектре дефектов и их комплексов является принципиальной и характерна почти для всех существующих методов исследования дефектов.

По существу к закалочным относится один из самых новых методов исследования вакансий, основанный на том, что среднее время аннигиляции позитронов в металлах зависит от температуры. Это связано с тем, что часть позитронов захватывается вакансиями или дислокациями, соответственно меняется интенсивность γ -лучей, испускаемых кристаллом. Разделение роли вакансий и дислокаций осуществляется подбором условий эксперимента (главным образом, температуры отжига после закалки) [95].

Как было указано выше, вакансии могут появляться и исчезать (например, при нагреве и охлаждении), т. е. для них не выполняется закон сохранения. Это — важная особенность вакансий.

В частности, такая особенность позволяет находить энтальпию перемещения вакансий. Если кристалл содержит избыточные (закаленные) вакансии, то с течением времени они будут исчезать, стремясь к равновесному значению. Если принять для кинетики изменения концентрации вакансий первый порядок

$$\frac{dN_v}{dt} = \tau_v^{-1}(N_v^0 - N_v), \quad (197)$$

то

$$\frac{N_v - N_v^0}{N_v^0 - N_v^0} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_v}\right). \quad (198)$$

Здесь индекс 0 относится к начальному моменту времени, а p — к равновесию.

По-прежнему $\Delta\rho \approx N_v$, поэтому

$$\Delta\rho(t) = \Delta\rho_0 + (\Delta\rho^p - \Delta\rho_0) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_v}\right)\right]. \quad (199)$$

Время релаксации или среднее время жизни вакансий определяется средним расстоянием L до стоков (мест, где вакансия может исчезнуть) и подвижностью вакансий

$$\tau_v = A \frac{\langle L^2 \rangle}{D_v}, \quad (200)$$

где D_v — коэффициент диффузии вакансий:

$$D_v = D_{0v} \exp(-H_v^m/kT). \quad (201)$$

Измеряя τ_v при разных температурах и считая $L \neq L(T)$, можно найти H_v^m . Поскольку измеряемое свойство зависит от температуры и времени, для изучения кинетики возврата обычно используют отжиги двух типов: изохронные (температура ступенчато изменяется через равные промежутки времени) или изотермические (при постоянной температуре).

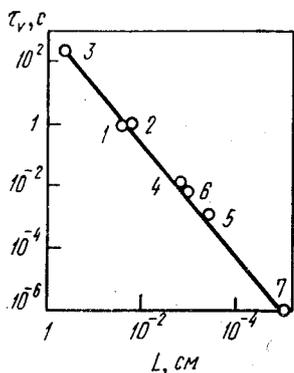


Рис. 38. Зависимость времени релаксации вакансий в алюминии (1—5, 7) и меди (6) при температуре плавления ($\lg \tau_v$) от расстояния между эффективными источниками (1, 2, 3) или стоками (4—7)

Анализ кривых отжига сильно осложняется вследствие двух обстоятельств. Первое уже упоминалось выше. При закалке и особенно в процессе отжига в исследуемых образцах происходят различные процессы, дающие вклад в изменение электросопротивления. Это приводит к значительно более сложной зависимости $\Delta\rho(t)$, чем следует из формулы (199), на дифференциальных кривых $d\Delta\rho(t)/dt$ наблюдается несколько пиков и т. д. Методы анализа кривых отжига исследованы во многих работах, монографиях и обзорах, среди которых следует отметить [40, 96]. Исследование кинетики изменения какого-либо свойства сплавов, зависящего от концентрации вакансий, в частности электросопротивления, является также основным методом определения энергии связи пары вакансия — атом примеси.

Для расчета, как уже упоминалось, обычно используют формулу (175) или аналогичную ей.

Во-вторых, как это следует из выражения (200), время установления равновесной концентрации вакансий определяется расстоянием между действующими источниками и стоками вакансий (L) и, следовательно, зависит от их типа, плотности и эффективности.

Формула (200) справедлива, если сопротивление испусканию (поглощению) вакансий меньше диффузионного сопротивления, т. е. скорость испускания (поглощения) вакансий велика. Однако поскольку это условие может выполняться для источников одного типа и не выполняться для другого, величина L в формуле (200) может быть разной для одного и того же материала в различных условиях эксперимента.

Это также осложняет анализ экспериментов по отжигу закаленных вакансий. Отметим, однако, что подвижность дефектов данного типа (в частности, вакансий), по-видимому, практически не меняется при изменении типа действующих источников. На рис. 38 приведена зависимость времени релаксации вакансий в металлах (алюминии, свинце, меди, золоте) от расстояния между эффективными источниками (1—3) или стоками (4—7) вакансий при температуре плавления. В первом случае — это поверхность (или границы зерен), во втором —

дислокации. Время релаксации изменяется на 8 порядков, однако сохраняется удовлетворительная линейная зависимость между τ_v и $\langle L^2 \rangle$.

7. НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВАКАНСИЙ

Наиболее полно и надежно характеристики моновакансий измерены для металлов с г. ц. к. решеткой [18, с. 58, 61]. Рассмотрим только сопоставление суммы энтальпий образования и перемещения вакансий с энергией активации самодиффузии в этих металлах, определенной из независимых экспериментов. Соответствующие данные приведены в табл. 18. Значения энергии активации самодиффузии взяты из монографии [2]. Для удобства все значения энергии приведены в электронвольтах на атом. Разброс цифр в таблице отражает разброс экспериментальных данных различных авторов.

Таблица 18

Сопоставление энергии активации самодиффузии с характеристиками моновакансий

Металл	H_{Iv}^f	H_{Iv}^m	$H_{Iv}^f + H_{Iv}^m$	E
Серебро	1,00—1,10	0,83—0,88	1,83—1,98	1,77—1,99
Алюминий	0,75—0,79	0,40—0,65	1,15—1,44	1,32—1,48
Золото	0,82—0,98	0,68—0,87	1,50—1,85	1,80—1,96
Медь	0,95—1,17	0,80—1,10	1,75—2,27	2,03—2,13
Платина	1,18—1,40	1,08—1,48	2,26—2,88	2,88—2,98
Никель	1,30—1,40	1,25—1,50	2,55—2,90	2,81—3,08

Полезно отметить, что в металлах с г. ц. к. решеткой отношение $H_{Iv}^f/E \approx 0,50—0,55$.

Во всех случаях совпадение суммы энтальпий образования и перемещения вакансий с энергией активации можно считать хорошим. Приведенные данные не оставляют сомнений в том, что в основном перемещение атомов в г. ц. к. металлах осуществляется путем обмена с моновакансиями. К аналогичному выводу приводит, как известно, эффект Киркендалла.

Таким образом, в металлах и твердых растворах замещения с г. ц. к. решеткой (также и г. п. у.) может только обсуждаться вопрос о том, надо ли учитывать (и при каких условиях) вклад других механизмов (например, бивакансионного) на фоне подавляющего преимущества моновакансионного механизма (см. п. 5).

Несколько сложное обстоит дело с металлами, имеющими о. ц. к. решетку. Наибольший интерес среди них представляют о. ц. к. переходные металлы IV группы — Ti_β , Zr_β , Hf_β ; V группы — ванадий, ниобий, тантал; VI группы — хром, молибден, вольфрам, а также Fe_α из VIII группы периодической системы. Этот класс металлов содержит элементы с наиболее высокой температурой плавления,

Концентрация вакансий при температуре плавления

Металл	Sf/k	H^i , эВ	N_v при $T_{пл} \cdot 10^2$	Металл	Sf/k	H^i , эВ	N_v при $T_{пл} \cdot 10^2$
Ниобий	4,15	2,04	1,2	Тантал	5,44	2,91	0,8
—	—	1,68	2,7	Вольфрам	6,50	3,14	3,4
Молибден	5,70	2,24	4,3	Цирконий	—	1,75	0,7

поэтому исследования их весьма существенны в связи с проблемой жаропрочности и задачами усовершенствования высокотемпературной технологии. Напомним, что к этому классу материалов принадлежат элементы, обнаруживающие одну из наиболее ярких диффузионных аномалий.

Трудность изучения о. ц. к. переходных металлов связана прежде всего с тем, что их свойства (в том числе диффузионные) весьма чувствительны к содержанию в них растворенных примесей внедрения (водорода, кислорода, азота, углерода). Эти примеси подвижны уже вблизи комнатной температуры¹, могут взаимодействовать с точечными дефектами, образовывать кластеры, примесные облака (особенно на дислокациях) и т. д. Обычно их содержание превышает 10—1000 ppm, и избавиться от них практически невозможно. Если к этому добавить высокие температуры плавления, делающие, например, невозможным применение метода Симмонса и Баллупфи, и «открытость» о. ц. к. решеток, вследствие которой вакансии трудно «заморозить», то неудивительно, что наши сведения о точечных дефектах в о. ц. к. металлах являются значительно менее систематическими, чем в г. ц. к.

Для исследования равновесных вакансий в о. ц. к. металлах были использованы два метода.

Первый — метод исследования высокотемпературной теплоемкости [97]. Метод дает очень высокие равновесные концентрации вакансий (около одного процента при температуре плавления и выше). Хотя сами измерения высокотемпературной теплоемкости не вызывают сомнений, однако найденные из них характеристики вакансий (табл. 19) не всегда можно признать вполне надежными.

Во-первых, это может быть связано с учетом ангармонического вклада в теплоемкость решетки, значение которой получают в этом методе линейной экстраполяцией (и притом далекой).

Во-вторых — со способом оценки температуры по электросопротивлению с использованием равновесных значений температурного коэффициента сопротивления. Детальный анализ, проведенный Ю. С. Нечаевым², показал, что это может приводить к существенным ошибкам в определении равновесной концентрации вакансий. Сопоставление с недавно полученными [98] закалочными данными позволяет предположить, что значения H^i в табл. 19 следует, вероятно, считать нижним пределом.

Долгое время считали, что закалочные методы неприменимы к изучению вакансий в о. ц. к. металлах, поскольку сохранить в них вакансии при закалке невозможно или по крайней мере очень трудно из-за большой энергии образования и малой энергии перемещения. Лишь в последнее время были получены некоторые экспериментальные результаты. Новый метод закалки [98] был использован для исследования вакансий в вольфраме. Небольшие проволоочки нагре-

вали в жидком He-II пропусканием электрического тока, а затем образец закалывали, разрывая цепь нагрева. Скорость закалки при 2500° С составляла примерно $3 \cdot 10^4$ град/с. Метод дает наилучшие результаты для тонких проволок, имеющих диаметр менее 0,05 мм, и при температурах выше 500° С. Равновесная концентрация вакансий при температуре плавления составила $1,1 \cdot 10^{-4}$ — на два порядка меньше, чем по данным работы [97]. При этом значения энтальпий образований отличались мало (3,30 и 3,14 эВ соответственно), однако энтропийный фактор $\exp(S_{iv}^i/k)$ в работе [97] оказался на два порядка выше ($S_{iv}^i/k = 1,4$ и 6,5 соответственно). Другую закалочную методику в сочетании с электронной микроскопией применяли для исследований вакансий в молибдене. Образец в виде фольги нагревали в вакууме и закалывали в расплавленный индий. Затем фольгу отжигали при 400° С и наблюдали за дислокационными петлями, размер и плотность которых позволили оценить концентрацию ($6 \cdot 10^{-5}$ *) при 2600° К. Наконец, были опубликованы результаты прямых наблюдений за миграцией вакансий в вольфраме с помощью ион-ионной микроскопии [99].

В Fe_α равновесные вакансии, по-видимому, приводят при комнатной температуре к некоторому диффузионно контролируемому магнитному последствию. Детальный анализ дал $H_{iv}^i = 0,9$ эВ и $H_{iv}^m = 2,4$ эВ. Значение H^i очень мало, однако близкий результат был получен в экспериментах по закалке, совмещенных с исследованием углеродного пика Сноэка: $H_{iv}^i = 0,8—1,0$ эВ [20].

В табл. 20 собраны некоторые свойства переходных о. ц. к. металлов: энергии активации самодиффузии, характеристики вакансий (энтальпия образования и перемещения, равновесная концентрация при температуре плавления), определенные экспериментально и теоретически. Безусловно эти данные не дают оснований для категорических выводов. Однако они заставляют с осторожностью отнестись к некоторым распространенным точкам зрения. Например, что отношение энтальпии образования вакансий к энергии активации самодиффузии (H_v^i/E) в о. ц. к. металлах существенно больше, чем в г. ц. к.,

¹ Водород подвижен при температуре даже ниже комнатной.

² Нечаев Ю. С. Разработка метода и исследование релаксационных свойств вакансий. Автореф. канд. дис. Москва, МИСиС, 1967.

* На три порядка ниже, чем в работе [97].

Некоторые свойства о. ц. к. металлов

Свойство	Металл					Метод
	Nb	Ta	Mo	W	Fe α	
Самодиффузия: энергия активации E , эВ интервал температур, °K D_0 , см ² /с	4,56	4,39	4,0	5,23	2,48— 2,60	Радиоактивные изотопы
	(1770— 2370)	(1190— 2370)	(2120— 2570)	(2270— 2970)	(950— 1170)	
	12,4	0,17	0,1	0,29	1,9—2,0	
Вакансии: энергия образования H^f , эВ	1,68— 2,04	2,91	2,24	3,14	—	Теплоемкость Закалка в He-II и электросопротивление Закалка и электронная микроскопия Магнитное последствие Внутреннее трение
	—	—	—	3,30	—	
	—	—	2,50	—	—	
	—	—	—	—	0,9	
	—	—	—	—	1,08	
Равновесная концентрация при $T_{пл}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	—	Теплоемкость Закалка в He-II Закалка и электронная микроскопия
	—	—	—	$1,1 \cdot 10^{-4}$	—	
	—	—	$6 \cdot 10^{-5}$	—	—	
Энергия перемещения H^m , эВ	—	—	—	3,30	—	Облучение и автоионная микроскопия Теоретический
	—	—	—	2,0	0,68	

а энтальпий активации перемещения и образования (H_v^m/H_v^i) — меньше. Даже если отбросить явно выделяющиеся ниобий и Fe α ($H^f/E \approx 0,4$), то для остающихся металлов VI группы (молибдена, тантала, вольфрама) $H^f/E \approx 0,56—0,63$ (что не намного больше, чем в г. ц. к. — 0,50—0,55). Для вольфрама¹ отношение H^m/H^f состав-

¹ Единственного металла, для которого есть независимые данные по H_v^m .

ляет примерно 1 (эксперимент) или 0,6 (теория) против 0,8—1,0 у г. ц. к. металлов.

Таким образом, исследование точечных дефектов не дает оснований для ревизии вакансионного механизма диффузии в большинстве о. ц. к. металлов. Вместе с тем энергия образования междоузельных атомов особенно расщепленных междоузлий в о. ц. к. металлах гораздо меньше, чем в г. ц. к. и поэтому, например, косвенный междоузельный или краудсионный механизмы могут, по крайней мере теоретически, выдержать конкуренцию с вакансионным. С этой точки зрения можно понять низкий активационный объем самодиффузии (в натрия $V^*/\Omega = 0,52$).

Экспериментальные результаты по E , D_0 , изотопному эффекту также не позволяют сделать решающего вывода, хотя многочисленные наблюдения эффекта Киркендалла явно противоречат кольцевому и обменному механизмам.

При высоких температурах, как и в г. ц. к. металлах, может вносить заметный вклад диффузия по бивакансиям, приводящая к отклонениям от линейной аррениусовской зависимости. Наконец, не следует забывать, что о. ц. к. решетку имеет группа металлов, обнаруживающих большую аномалию в зависимости $D(T)$.

8. ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИИ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН

Кинетику многих процессов в металлах можно объяснить лишь в предположении большой скорости диффузии по границам зерен. Многочисленные опыты действительно показывают, что коэффициент диффузии по границам зерен на несколько порядков больше, чем внутри зерна. На рис. 39 представлена электронномикроскопическая автордиограмма, иллюстрирующая самодиффузию никеля, когда поток движется преимущественно по границам зерен. Обратим внимание, что в данном случае речь идет о самодиффузии и картина не осложняется эффектом разнородности атомов и не приходится говорить об эффекте «поверхностной активности».

Большая диффузионная проницаемость границ наблюдалась многократно и большим числом исследователей [100]. Энергия активации пограничной диффузии значительно ниже объемной: для металлов с г. ц. к. решеткой отношение этих величин составляет 0,35—0,45, а для остальных колеблется в пределах 0,3—0,7, причем указанное отношение увеличивается с ростом температуры плавления растворителя. Как правило, при переходе от самодиффузии к диффузии и по мере увеличения степени легированности сплава это отношение возрастает, например, для никеля и его сложнoleгированных сплавов от 0,52 до 0,75 [100].

Структура границ зерен

Теоретический анализ роли границ зерен в процессах диффузии затрудняется рядом обстоятельств: нет строгой количественной модели строения большеугловой границы — поверхности раздела двух смежных зерен с разориентировкой более 20°, не известна истинная

ширина «диффузионной зоны» границы. Как правило, мы не знаем точно химического состава границы зерна.

На основе дислокационных представлений количественно хорошо описываются пока только малоугловые границы, где дислокации находятся на достаточно большом расстоянии друг от друга (вектор Бюргера $b < L^*$) и нет перекрытия полей напряжений, создаваемых ядром дислокаций.

Различные модели по-разному отвечают на два вопроса: 1) сохраняет ли область сочленения кристаллическую структуру или она представляет со-

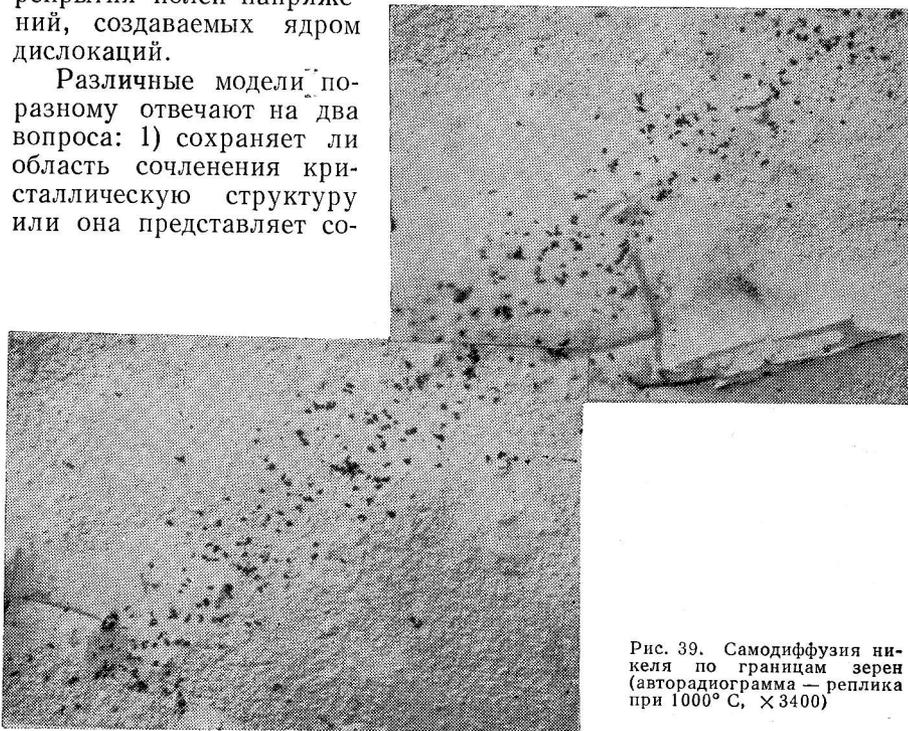


Рис. 39. Самодиффузия никеля по границам зерен (автордиограмма — реплика при 1000°C , $\times 3400$)

бой аморфную (возможно даже жидкую прослойку) и 2) является ли граница гомогенной областью. При ответе на первый вопрос в большинстве случаев высказывается предположение о том, что граница имеет кристаллическое строение. Наиболее убедительное его подтверждение получено с помощью ионного проектора. Мюллер [101] проследил геометрическую связь двух зерен с помощью контролируемого испарения трехсот шестидесяти восьми последовательных слоев и пришел к выводу, что аморфной области нет совсем, а атомное разупорядочение сравнительно мало и переходная область не превышает двух-трех межатомных расстояний. Причем это разупорядочение полностью выбирается образованием ступенек между относительно длинными районами полного совпадения. Близкая точка зрения (граница — стык двух «лестничных маршей») была развита

* L — расстояние между дислокациями.

на основе электронномикроскопических наблюдений [62]. Важно отметить, что решетка в области стыка растянута и период ее несколько больше, чем у состыкованных зерен.

Можно утверждать, что граница «структурирована», но структура ее отлична от структуры зерна. Наиболее убедительные аргументы дают диффузионные измерения, в частности, опыты по анизотропии зернограницной диффузии. При исследовании самодиффузии серебра вдоль границы зерна бикристалла и в перпендикулярном направлении оказалось, что анизотропия (p_{\parallel}/p_{\perp} , где p — глубина проникновения) уменьшается с 15 до 2 по мере увеличения угла разориентировки. Однако она не исчезает окончательно даже в большеугловых границах, и, следовательно, последние нельзя считать бесструктурными.

В последнее время предложена и наиболее полно проанализирована модель совмещенных узлов [62, 102, 103]. Согласно этой модели в чистом металле при определенных угловых взаимосвязях соседних кристаллов узлы их на границе совмещаются. На рис. 41 показан пример такого совмещения для границы с углом $\theta = 28,1^\circ$ вокруг оси $\langle 100 \rangle$. В случае перекрытия решетки образуется пространственная решетка совпадений, но на границе есть атомы, общие для обоих кристаллов. При определенных геометрических соотношениях соседних кристаллов совмещение на границе будет «идеальным» с определенной периодичностью совмещенных узлов,

Совмещение в плоскости границы требует некоторого искажения кристаллов, тем большего, чем больше отклонение от коэффициента «идеального совмещения».

В работе [104] показано, что скорость миграции большеугловых границ с хорошим совмещением (бикристаллов свинца $\theta = 15$ и 60°) в 100 раз быстрее, чем с плохим совмещением ($\theta = 23$ и 40°), а увеличение содержания олова на границе до 50 ppm уменьшает скорость миграции неупорядоченных границ зерен по крайней мере на два порядка. Энергия миграции границ возрастает с 15 до 40 ккал/г-атом. Характерно, что упорядоченные границы слабо реагируют на присутствие примесей.

Этот результат можно объяснить так. В условиях идеального совмещения упругая деформация за пределами ядра мала и примесные атомы адсорбируются практически в самом ядре. В этой зоне диффузия примесей протекает быстро и она не тормозит движения границ. В случае отклонения от идеального соотношения ориентаций возрастает зона деформаций и область взаимодействия с примесями. Однако решетка зерна мало искажена, диффузия замедлена и движение границы затормаживается.

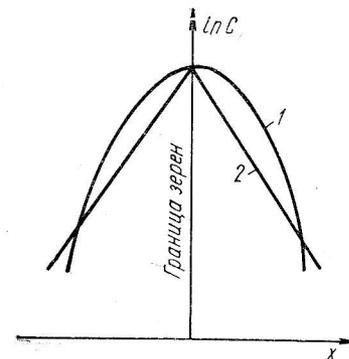


Рис. 40. Распределение концентрации примеси в окрестности границы зерна:

1 — расчет по модели Фишера; 2 — эксперимент [110]

Единичные опыты, проведенные с помощью ионного проектора, в основном подтверждают модель совмещенных границ. Так, в уже упоминавшейся работе [101] границы, расположенные вдоль плоскостей с высокой плотностью совмещенных узлов, не испарялись, а при уменьшении плотности совмещенных узлов ширина границы возрастала.

Теоретический анализ [102] показал, что совмещенные границы обладают менее высокой избыточной энергией, чем другие большеугловые границы, а эксперименты показали, что в трикристалле чистого свинца свободная энергия на единицу поверхности раздела для совмещенной границы на 15% меньше, чем для несоммещенной.

Вместе с тем изредка появляются по-прежнему публикации, развивающие идеи аморфной (жидкой) границы. В работе [105] рассчитана свободная поверхностная энергия границы, которая существенно определяется энергией поверхности раздела жидкость — твердое тело, теплотой плавления и некоторой «подгоночной» функцией, зависящей от ширины границы.

Менее категоричские идеи связаны с введением сильно разупорядоченных участков — «релаксонов», близких по структуре к переохлажденной жидкости. Они возникают в результате заметной релаксации решетки в областях с повышенной концентрацией вакансий.

Прямые эксперименты говорят в пользу представлений о сохранении кристаллической решетки, однако материала для окончательных выводов недостаточно. Весьма полезными в этом отношении были бы сведения о динамических характеристиках атомов на границе.

На вопрос о гомогенности границы безоговорочно положительно отвечает только модель переохлажденной жидкости. Уже в модели переходной решетки области идеального сопряжения перемежаются областями беспорядка, который обеспечивает скачкообразный, ступенчатый переход от плоскости одного зерна к соседнему. В островной модели Мотта граница — конгломерат островков с хорошим и плохим соответствием. Согласно Смолуховскому, число последних растет с увеличением угла разориентировки зерен и сами они приобретают вид плоских образований, вытянутых в плоскости границы. Близкая модель границы — как двумерного нониуса, в котором области хорошего сопряжения разделены областями несоответствия, была сформулирована в работе [106].

Механизм диффузии и ширина границы

Несмотря на то что ускорение диффузии по границам зерен можно считать экспериментально установленным фактом уже около 40 лет, до недавнего времени трудности надежного выделения диффузионного потока по границе не давали достаточных экспериментальных оснований для построения теоретических моделей.

Метод количественной оценки коэффициентов диффузии по границам зерен был впервые предложен в работе [107], а затем уточнялся и развивался в ряде других работ. Однако модель принципиально не менялась. Краткий анализ различных методов расчета диффузии по границам зерен содержится в монографии [100].

Отметим основные неясности, являющиеся предметом дискуссии: 1. Каков механизм зернограницной диффузии, отличается ли он от механизма объемной диффузии?

2. В каких интервалах температур преобладает зернограницная или объемная диффузия?

3. Какова диффузионная ширина границы — ширина той зоны, где скорость диффузии существенно отличается от внутризеренной?

При ответе на первый вопрос в основном рассматривали три механизма: ① обычный вакансионный. В работе [108] на основе предположения, что энергии образования вакансии на границе и в объеме равны, а энергия перемещения на границе значительно меньше, получено выражение для δD^{gr} , содержащее энергию границы зерна (U). Благодаря этому удалось количественно связать последнюю с параметрами объемной и пограничной диффузии:

$$U = \left(\frac{kT}{\alpha \Delta^2} \right) m \ln \frac{\theta}{\lambda^2}, \quad (202)$$

где $\alpha = 1$ или 2 для диффузии по междоузлиям и вакансиям соответственно;

Δ — среднее расстояние между атомами на границе;

m — число атомных слоев, образующих границу ($m\Delta$ — ширина границы);

$\theta = D^{gr}/D$;

λ — коэффициент порядка единицы.

Экспериментальная проверка этой модели показала, что рассчитанная по формуле (202) энергия удовлетворительно согласуется с результатами независимых экспериментов, если принять вакансионный механизм диффузии и малую ширину границы ($m = 1$);

② невакансионный механизм. Механизм был предложен в работе [109] после тщательного исследования пограничной диффузии и электропереноса. В этой модели элементарный акт диффузии по границе («в ядре структурного дефекта») состоит из образования Френкелевской пары точечных дефектов, их диссоциации и независимого перемещения до аннигиляции с другими точечными дефектами. Число участников элементарного акта n может быть и больше двух, так что он является коллективным.

В частности, экспериментальные данные по самодиффузии (олова, серебра, никеля, кобальта, хрома) и диффузии (серебра в золоте, серебра в меди) хорошо объясняются при $n = 4$. Наиболее сильно кооперативность влияет на D_0 ; так, при $T/\theta_D = 3$ (θ_D — температура Дебая) $D_0^{коопер}/D_0^{един} \approx 10^{-5}$.

Одновременно увеличивается сечение рассеяния носителей тока активированным комплексом — это заключение подтверждается анализом величин эффективных зарядов серебра при межкристаллитном электропереносе в меди, серебре, золоте;

③ кооперативная теория групповых переходов. Эта теория, включающая «плавление» группы из n атомов, была предложена Моттом для объяснения миграции границ зерен.

Температурная область, в которой преобладает диффузия по границам зерен, рассмотрена в работе [109]. На основе предложенных количественных критериев и оценки наиболее надежных экспериментальных данных по самодиффузии серебра и никеля авторы пришли к выводу, что можно пренебречь зернограничной диффузией, протекающей выше $(0,8-0,9) T_{пл}$, и объемной диффузией, протекающей ниже $(0,5-0,6) T_{пл}$. Отсюда следует, что диффузия по границам зерна заметна до весьма высоких температур; для никеля, например, это $1250-1300^\circ\text{C}$. Отметим, что согласно автораддиографическим наблюдениям [100] преимущественная самодиффузия по границам зерна, в частности в никеле, отмечается почти вплоть до температуры плавления, во всяком случае она еще заметна при 1370°C , а возможно и выше. Хотя вклад границ зерен в диффузионный поток при высоких температурах может быть невелик, однако он может привести к локальному изменению структуры и свойств.

Во все расчеты D^{gr} входит экспериментально неизвестная величина — ширина границы зерна (δ). Теория позволяет определить лишь произведение δD^{gr} , поскольку именно в такой комбинации эти величины входят в выражение для потока по границе. В расчетах по методу Фишера принимают $\delta = 5 \cdot 10^{-8}$ см. Эта величина соответствует «кристаллографической ширине» и близка к полученной с помощью ионного проектора ($2-3 \text{ \AA}$). В некоторых моделях на основе общих соображений и косвенных данных принимают другие значения, например, 1000 \AA , по оценке автора работы [106].

Конечно, следует иметь в виду, что ширина границы зерна может оказаться различной при исследовании структуры, состава и различных свойств, таких, как травимость, испаряемость, микротвердость, диффузионная проницаемость и др. Так, если кристаллографическая ширина границы оценивается в несколько ангстрем, то область неравновесной сегрегации, как отмечалось выше, составляет около микрона, т. е. на несколько порядков выше.

Диффузионная ширина границ зерен в работе [110] была исследована методом электронномикроскопической автораддиографии применительно к самодиффузии никеля в интервале $600-1100^\circ\text{C}$ ($0,5-0,8 T_{пл}$).

На рис. 39 была приведена автораддиограмма — реплика после диффузионного отжига при 1000°C . Диффузия Ni^{63} локализована в широкой приграничной зоне (несколько микрон). Ширина границы не зависит от температуры в интервале $600-1000^\circ\text{C}$ и меняется в пределах $4-5$ мкм, вероятно, в зависимости от угла разориентировки соседних зерен. Однако ширина зависит от состава сплава, например вольфрам уменьшает ширину, а олово — увеличивает. Оно же, в противоположность вольфраму, увеличивает D^{gr} (при 800°C примерно в три раза) и повышает по сравнению с чистым никелем неоднородность в распределении диффундирующих атомов по длине и ширине приграничной области.

Большую диффузионную ширину границы зерна авторы связывают с возникновением неравновесной сегрегации примесей у границ в процессе термической обработки, предшествующей диффузион-

ному отжигу. В согласии с этими представлениями находится влияние состава сплава на ширину границ зерен.

Исследование системы Ni—Fe и V—Fe, проведенное с использованием эффекта Мессбауэра [111], также подтвердило возможность образования сегрегаций в приграничной области. Анализ мессбауэровского спектра показал, что атомы Fe^{57} занимают в никеле два различных типа мест; один соответствует образованию почти чистого железа (не менее 70%). Такая сегрегация не может быть термодинамически равновесной, поскольку железо увеличивает поверхностное натяжение границ зерен никеля. Аналогичный эффект наблюдался для железа в ванадии. Оценка показала, что сегрегационные эффекты развиваются в широкой (около микрона) области в окрестности границы зерна [112].

Таким образом, ширина области в окрестности границы, в которой можно обнаружить диффундирующее вещество, проникшее внутрь образца по границе зерна, достаточно велика ($0,1-10$ мкм). Этот факт не предполагает большой ширины границы зерна в кристаллографическом смысле и может быть легко объяснен несколькими способами, в частности вытекает из наличия диффузионного «отсоса» вещества с границы в объем. Согласно работе [107], скорость этого «отсоса» определяется коэффициентом объемной диффузии. Оценим глубину слоя Δ , на которую проникает вещество, уходящее с границы благодаря диффузии в перпендикулярном направлении в объем: $\Delta \approx (Dt)^{1/2}$; $D = D_0 \exp(-E/kT)$. Примем $E \approx 18kT_{пл}$, $D_0 \approx 1 \text{ см}^2/\text{с}$; $T \approx 0,6 T_{пл}$ и $t \approx 100$ ч. Тогда $D \approx 3 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ и $\Delta \approx 1$ мкм.

Таким образом, хотя диффузия идет преимущественно по границе зерен, диффундирующее вещество можно обнаружить в широкой области в окрестности границы. Однако по ширине этой области нельзя судить о ширине кристаллографической границы, она не может также служить критерием справедливости фишеровской модели отсоса, осуществляемого со скоростью объемной диффузии.

Согласно работе [107], распределение концентрации диффундирующего вещества в направлении, перпендикулярном границе, должно подчиняться закону $\exp(-\alpha x^2)$ (рис. 40, кривая 1). Статистическая обработка экспериментальных данных [110] приводит к другому закону: $\exp(-\alpha x)$, где $\alpha = 0,4-0,5$ (рис. 40, кривая 2). Отметим также неравномерное распределение диффундирующего вещества в окрестности границы, где оно образует четкие скопления (рис. 41, [111]).

В работе [113] рассмотрен механизм быстрого переноса вещества в широкой приграничной зоне, основанный на модели, которую авторы назвали «осмотической». Проникновение атомов примеси вначале на узкую границу зерна при отсутствии их в объеме приводит к эффекту, похожему на эффект осмотического давления в растворе. Грубо его возникновение можно объяснить так: атомы примеси стремятся уйти в объем, однако подвижность их на границе и в объеме различна — в результате возникает сила, действующая на «стенку» между двумя фазами (объемом и границей). Эта сила может быть

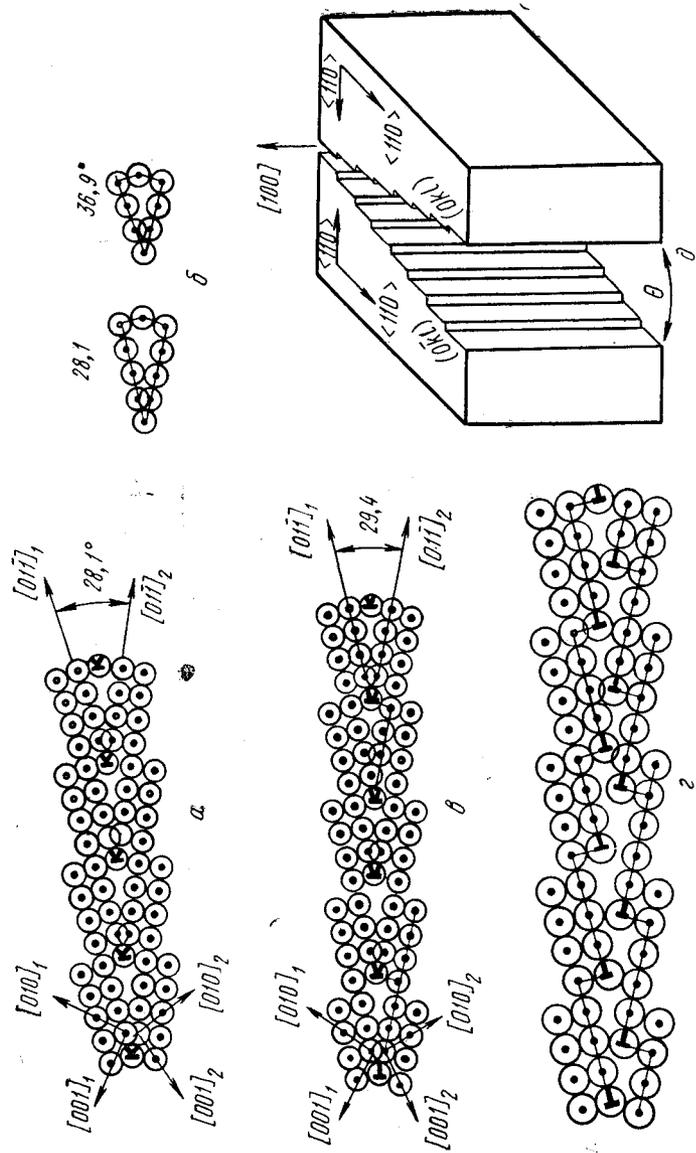


Рис. 41. Описание структуры границ зерен с помощью модели совмещенных узлов:
 а—б — разные углы разориентировки; в—д — ступеньки дислокаций [102]

значительной и достигать десятков и сотен атмосфер даже при малых концентрациях примеси, порядка 0,1—1,0%. Такого давления достаточно для возникновения в окрестности границы зоны с повышенной плотностью движущихся дислокаций, которые и являются переносчиками атомов примеси.

Следует отметить, что отсутствие точной модели границ зерен и плохая воспроизводимость результатов, полученных различными методами, затрудняют оценку экспериментальных данных.

Вопрос осложняется также тем, что диффузия по самой границе зерна носит весьма неоднородный характер. Исследование автордиограмм реплик в электронном микроскопе показало, что содержание радиоактивных атомов в случае, например, самодиффузии никеля сильно меняется вдоль границ. Это указывает, что диффузионная проницаемость широкой зоны в окрестности границы и плотность дефектов на различных ее участках не одинакова. В таком случае возможно неоднородное распределение примесей на границе.

Уместно также отметить различную роль границ зерен в случае самодиффузии и гетеродиффузии. При растворении чужеродного атома вокруг него создается поле упругих напряжений и избыточная энергия. Поэтому разница между состоянием атома внутри и на границе зерна уменьшается, что не наблюдается в случае самодиффузии. С этой точки зрения эффект границ должен быть более четким в случае самодиффузии. Кроме того, примеси, находясь на границе зерна, могут «залечивать» дефекты и уменьшать «структурные» различия между телом зерна и его границей. Действительно, автордиография обычно демонстрирует более четкую картину зернограницных эффектов в случае самодиффузии.

Последнее является хорошим аргументом в пользу представления, что предпочтительная диффузия по границам зерна полнее объясняется особенностями структуры границы, нежели поверхностно активными свойствами диффундирующих элементов. К такому же выводу приводят наблюдения ускоренной диффузии по границам примесей, повышающих поверхностное натяжение границ (железо в никеле, [114]) или не растворимых в данном растворителе (индий в железе, [20], с. 357).

ГЛАВА IV ДИФфуЗИЯ И СЛУЧАЙНЫЕ БЛУЖДЕНИЯ

Эта глава представляет собой краткий обзор применения к диффузии концепции случайных блужданий и ее развития за последние годы. Более подробно эти вопросы рассмотрены в монографии [115]. В п. 3—5 этой главы обсуждаются также вопросы, не вошедшие в монографию [115], и приводятся некоторые данные, экспериментальные и теоретические, опубликованные после ее появления.

1. КОНЦЕПЦИЯ СЛУЧАЙНЫХ БЛУЖДАНИЙ

Закон сохранения вещества при диффузии, записанный в форме уравнения непрерывности, имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} = 0. \quad (203)$$

Подставляя в формулу (203) выражение для плотности потока $j = -D \nabla c$, мы получим второй закон Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div} (D \nabla c). \quad (204)$$

Если коэффициент диффузии не зависит от концентрации (следовательно, от координат) и задача — одномерна, то

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (205)$$

Решения этого уравнения описывают распределение концентрации диффундирующего вещества в зависимости от координаты (x) и времени (t). Если граничные условия можно записать через одну переменную $\lambda = x/t^{1/2}$, то любое решение уравнения (205), отвечающее этим условиям, будет зависеть только от указанной переменной, иначе говоря, содержать координату и время в комбинации x/\sqrt{Dt} : $c = f(x/\sqrt{Dt})$.

Таким образом, можно сказать, что плоскости с постоянной концентрацией перемещаются пропорционально корню квадратному из времени диффузии; другими словами, абсциссы изоконцентрационных плоскостей $x \sim \sqrt{t}$. Следовательно, и среднеквадратичное смещение атома из некоторого исходного положения (или диффузионный путь, $x_{\text{диф}}$) зависит от времени по такому же закону:

$$x_{\text{диф}} = \langle x^2 \rangle^{1/2} \sim t^{1/2}. \quad (206)$$

Этот результат справедлив и для трехмерного случая.

Впервые соотношение (206) было получено Эйнштейном при описании опытов Перрена по броуновскому движению маленьких частиц в жидкой суспензии, где они совершали случайные блуждания. На рис. 42 показаны траектории частиц гуммигута диаметром около 1 мкм в водной суспензии: точки передают последовательные положения частиц. Вектор смещения $\vec{L}(t)$ данной частицы можно получить, если соединить точку, соответствующую ее исходному положению, с точкой на траектории, соответствующей моменту t . Легко видеть, что если все направления движения равновероятны и частица не имеет «памяти», т. е. направление каждого последующего скачка не зависит от предыдущего, то среднее смещение большого числа частиц равно нулю: $\langle \vec{L}(t) \rangle = 0$. Однако $\langle L^2 \rangle \neq 0$.

При перемещении атомов в кристалле в отличие от броуновского движения их положения фиксированы (в узлах или междоузлиях), а длина скачков в кубических решетках постоянна¹.

¹Если пренебречь, как мало вероятными, скачками во вторую координационную сферу и далее.

Рассмотрим более подробно, следуя работе [2], задачу случайных блужданий атома в кристалле, не прецизируя механизм его перемещения. Пусть при каждом скачке атом смещается на $\delta \vec{l}_i$, индекс i указывает номер соседнего узла, в который может перескочить рассматриваемый атом. Так, в о. ц. к. решетке i меняется от 1 до 8, $\delta \vec{l}_i = a\sqrt{3}/2$, где a — период решетки; в г. ц. к. соответственно —

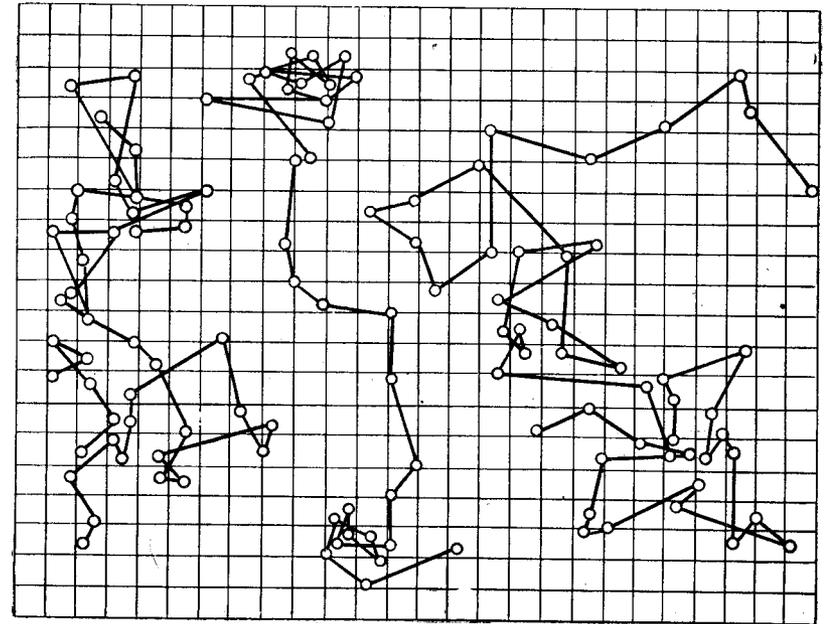


Рис. 42. Броуновское движение частиц в водной эмульсии. Точки соответствуют положениям частицы через равные промежутки времени (одно деление 3 мкм)

от 1 до 12, $\delta l_i = a/\sqrt{2}$ (рис. 43). В некубических решетках различные δl_i могут отличаться по величине.

Введем частоты, соответствующие скачкам в узел типа i — Γ_i . Тогда общая частота атомных скачков или полное число скачков в единицу времени, которое совершает атом в среднем:

$$\Gamma = \sum_{i=1}^Z \Gamma_i, \quad (207)$$

где Z — число ближайших соседей.

За время t частица совершит n последовательных скачков, причем среди них n_1 — типа 1; n_2 — типа 2 и т. д., так что

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^Z n_i \delta \vec{l}_i, \quad (208)$$

причем $\sum_{i=1}^Z n_i = n$

В соответствии с определением частоты скачков i -ого типа среднее число таких скачков за время t :

$$\langle n_i \rangle = \Gamma_i t. \quad (209)$$

Так как из формулы (208):

$$\langle \vec{L} \rangle = \sum_{i=1}^z \langle n_i \rangle \delta \vec{l}_i, \quad (210)$$

то в соответствии с выражением (209)

$$\langle \vec{L} \rangle = t \sum_{i=1}^z \Gamma_i \delta \vec{l}_i = t \Gamma_i \sum_{i=1}^z \delta \vec{l}_i, \quad (211)$$

если ограничиться кубическими кристаллами, в которых все Γ_i одинаковы (в отсутствие силы) из соображений симметрии.

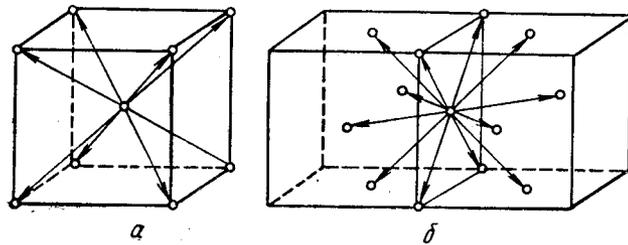


Рис. 43. Вектора возможных скачков атома в о. ц. к. (а) и г. ц. к. (б) решетках

Из рис. 43 вполне очевидно, что $\sum_{i=1}^z \delta \vec{l}_i = 0$ и, следовательно, $\langle \vec{L} \rangle = 0$. Таким образом, центр тяжести облака частиц при случайных блужданиях не смещается.

Рассчитаем теперь

$$\vec{L}^2 = \left[\sum_{i=1}^n \delta \vec{l}_i \right]^2 = \sum_{i=1}^n (\delta \vec{l}_i)^2 + \sum_{i \neq j} \delta \vec{l}_i \delta \vec{l}_j. \quad (212)$$

Уравнение (212) содержит $n(n-1)$ скалярных произведений векторов $\delta \vec{l}_i \delta \vec{l}_j$. Усредняя (212) по большому числу частиц и учитывая, что среднее значение суммы равно сумме средних значений, получим

$$\langle \vec{L}^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \delta \vec{l}_i^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle \delta \vec{l}_i \delta \vec{l}_j \rangle. \quad (213)$$

При случайных блужданиях двойная сумма в правой части уравнения (213) обращается в нуль, поскольку каждому скачку с вектором $\delta \vec{l}_i$ соответствует скачок $-\delta \vec{l}_i$, а сумма $\delta \vec{l}_i \delta \vec{l}_j + \delta \vec{l}_i (-\delta \vec{l}_j) = 0$.

Иначе говоря, если все скачки имеют одинаковую длину ($\langle \delta \vec{l}_i^2 \rangle = \Delta^2$), то двойную сумму можно записать в виде

$$\begin{aligned} \sum_{i \neq j} \langle \delta \vec{l}_i \delta \vec{l}_j \rangle &= 2n\Delta^2 (\langle \cos \theta_1 \rangle + \langle \cos \theta_2 \rangle + \dots) = \\ &= 2n\Delta^2 \sum_{j=1}^n \langle \cos \theta_j \rangle, \end{aligned} \quad (214)$$

где $\langle \cos \theta_j \rangle$ — среднее значение косинуса угла между i -тым и $i+j$ -тым скачками (скалярное произведение двух векторов равно произведению их длин на косинус угла между ними).

Если блуждания случайные, то все $\langle \cos \theta_j \rangle = 0$, так как направление скачка не зависит от предыдущего. Следовательно,

$$\langle \vec{L}^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \delta \vec{l}_i^2 \rangle = n\Delta^2 = \Gamma t \Delta^2. \quad (215)$$

Таким образом, среднеквадратичное смещение ($\sqrt{\langle \vec{L}^2 \rangle}$) в модели случайных блужданий пропорционально \sqrt{t} .

Для о. ц. к. решеток $\Delta = \sqrt{3}a/2$. Поэтому $\langle \vec{L}^2 \rangle = \Gamma t \frac{3a^2}{4}$. Но $\Gamma = 8\Gamma_i$, следовательно,

$$\langle \vec{L}^2 \rangle = 6a^2 \Gamma_i t. \quad (216)$$

Аналогично в г. ц. к. решетке $\Delta = a/\sqrt{2}$ и $\Gamma = 12\Gamma_i$; так что

$$\langle \vec{L}^2 \rangle = \Gamma t \frac{a^2}{2} = 6a^2 \Gamma_i t. \quad (217)$$

Таким образом, для всех кубических решеток

$$\frac{\langle \vec{L}^2 \rangle}{6t} = \Gamma_i a^2. \quad (218)$$

На основе представления о случайных блужданиях теперь получим второй закон Фика (для одномерного случая).

Введем $W(\tau, x' - x)$ — вероятность того, что атом из точки x , где он был при $t = 0$, перейдет в x' в момент $t = \tau$, так что смещение $u = x' - x$. Концентрацию диффундирующего вещества можно записать через $W(\tau, x' - x)$:

$$c(x', \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} c(x, 0) W(\tau, x' - x) dx \quad (219)$$

или, вводя смещение,

$$c(x', \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} c(x' + u, 0) W(\tau, u) du. \quad (220)$$

Разложим левую часть выражения (220) в ряд по t , а правую — по u :

$$c(x', 0) + \tau \frac{\partial c}{\partial t} + \dots = \int_{-\infty}^{\infty} \left[c(x', 0) + u \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{1}{2} u^2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \dots \right] W(\tau, u) du. \quad (221)$$

Все производные по t берутся при $\tau = 0$, а по x — в точке x' (при $u = 0$). Для малых τ можно пренебречь членами разложения более высокого порядка. Первый член в правой части выражения (221) после интегрирования будет равен $c(x', 0)$ (поскольку по условию

нормировки $\int_{-\infty}^{\infty} W(\tau, u) du = 1$ — атом всегда где-нибудь находится)

и сократится с $c(x', 0)$ в левой части. Второй член в правой части формулы (221) будет после интегрирования равен нулю:

$$\int_{-\infty}^{\infty} u W(\tau, u) du = \langle u \rangle = \langle x \rangle = 0,$$

если нет движущей силы. При этом, разделив (221) на τ , получим

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{2\tau} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{\infty} u^2 W(\tau, u) du = \frac{\langle x^2 \rangle}{2\tau} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (222)$$

Мы получили второй закон Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (205)$$

Сравнивая выражения (222) и (205), видим, что

$$D = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\langle x^2 \rangle}{2\tau}. \quad (223)$$

Мы приняли при выводе, что $D \neq D(x)$ и отсутствуют движущие силы. Если нет движущих сил, действующих на атом, то $\frac{\langle x^2 \rangle}{2\tau}$ не зависит от τ и предел в формуле (223) можно опустить, так что

$$D = \frac{\langle x^2 \rangle}{2t}. \quad (224)$$

Для кубических кристаллов $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \langle L^2 \rangle / 3$, поэтому

$$D = \frac{\langle L^2 \rangle}{6t}. \quad (225)$$

Этот результат можно получить также с помощью выражения для потока, т. е. первого закона Фика.

Сравнивая выражения (218) и (225), получим

$$D = \Gamma_i a^2, \quad (226)$$

где Γ_i — частота скачков в узел i -того типа в кубическом кристалле; a — период решетки.

Более общее выражение связывает коэффициент диффузии с длиной (Δ) и суммарной частотой скачков (Γ):

$$D = \frac{\Delta^2 \Gamma}{6}. \quad (227)$$

Аналогично тому, как это было сделано для кубических кристаллов, можно рассмотреть и кристаллы с другой решеткой. Например, для гексагональных кристаллов [2]:

$$D_{\perp} = \frac{3}{2} \Gamma_{\perp} a^2 \quad (228)$$

и

$$D_{\parallel} = \Gamma_{\parallel} c^2. \quad (229)$$

Здесь индексы \perp и \parallel означают, что скачки происходят перпендикулярно и параллельно оси c кристалла; c и a — периоды решетки вдоль оси c и в плоскости базиса.

Сделанные выводы справедливы только для случайных блужданий. Еще раз напомним, что блуждания являются случайными, если перемещение каждой частицы не зависит от движения других частиц и если направления последовательных перескоков не зависят друг от друга. Как правило, это не так. Действительно случайными можно, по-видимому, считать только перемещения вакансии или межузельного атома при самодиффузии. Во всех остальных случаях указанные условия не выполняются и перемещения частиц не являются вполне случайными. В этом случае в выражении для D появляется фактор корреляции (п. 4).

Сделанный расчет справедлив, если на атом не действуют никакие внешние силы. В противном случае $\langle \dot{L} \rangle \neq 0$. При учете внешних (движущих) ¹ сил выражение (222) для вероятности обнаружить частицу в окрестности точки x в момент времени t (или же выражение (205) для концентрации) приобретает вид уравнения Планка—Фоккера:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial (\langle v \rangle c)}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (230)$$

Здесь $\langle v \rangle$ — средняя скорость, которую частица приобретает под действием движущей силы. По-прежнему $D \neq D(x)$. Уравнение (230) легко обобщить на случай многих переменных.

2. ЗАДАЧА О ДОСТИЖЕНИИ ГРАНИЦ

Во многих диффузионных задачах не требуется точного знания распределения концентрации, а достаточна менее детальная характеристика — время пребывания частицы в некоторой области. Это — частный случай задачи о вероятности достижения границы области;

¹ Как мы покажем ниже (гл. V), движущая сила может и не быть внешней; в этом случае она связана с неидеальностью раствора.

при этом граница может быть отражающей (частица возвращается в область) и поглощающей (частица теряет способность к дальнейшему блужданию). Среднее время, необходимое для того, чтобы частица первый раз достигла границы области, называется временем первого перехода (*first passage time*) — $t(0)$. Очевидно, что время первого перехода растет с увеличением расстояния от границы области до исходного положения частицы в области.

В такой формулировке задача нахождения первого времени перехода применима к широкому кругу проблем физико-химической кинетики: от исследования диссоциации двухатомных молекул, которая происходит, если молекула набирает благодаря соударениям энергию, большую некоторого критического значения E , и броуновского движения до ухода звезды из звездного скопления. В подавляющем большинстве задач рассматриваются марковские системы, не обладающие памятью о прошлых состояниях. В этом случае частице, уже характеризующейся некоторым значением параметра x (x может быть координатой, импульсом, энергией и т. д.), безразлично, каким образом это значение достигнуто, дальнейшее течение процесса от этого не зависит.

Рассмотрим схему расчета $t(0)$, следуя обзору Вейса¹. Как и в п. 1, обозначим через $W(t, x' - x)$ — вероятность того, что частица из точки x при $t = 0$ перейдет в x' за время t (в общем случае x' и x могут быть не только координатами). W удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -L_x W, \quad (231)$$

которое может быть (в случае диффузии, например) уравнением Фика или Планка—Фоккера. Соответственно: $-L_x = \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial}{\partial x} \right)$ или $\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (v)$. Уравнение (231) справедливо как для непрерывного, так и дискретного x .

Вероятность того, что частица останется в пределах области (V) к моменту t :

$$W(x', t) = \int_V W(t, x' - x) dx. \quad (232)$$

Пусть $\eta(x', t)$ — плотность вероятности, соответствующая попаданию первого времени перехода в интервал $t, t + dt$, т. е. $t < t(0) \leq t + dt$. Если частица находится в пределах V к моменту t , то она либо переходит в другую область (V') в следующий момент $t + dt$, либо остается в пределах области V . Поэтому

$$W(x', t) = \eta(x', t) dt + W(x', t + dt). \quad (233)$$

¹ Weiss J. La Jolla Summer School on Chemical Physics, August 1965, Univ. of California.

Или

$$\eta(x', t) = -\frac{\partial W(x', t)}{\partial t}. \quad (234)$$

Момент ¹ r -го порядка первого времени перехода по определению равен

$$\langle t^r(x') \rangle = \int_0^\infty t^r \eta(x', t) dt = r \int_0^\infty t^{r-1} W(x', t) dt. \quad (235)$$

Последнее равенство получено интегрированием по частям, с учетом выражения (234). В формуле (235) $r = 1, 2, \dots$

Формально решение уравнения (231) независимо от конкретного вида оператора L_x можно записать как

$$W(t, x' - x) = \exp(-L_x t) \Delta(x - x'), \quad (236)$$

где

$$\Delta(x - x') = \begin{cases} \delta(x - x') & \text{— для непрерывного } x \\ \delta_{xx'} & \text{— для дискретного } x, \end{cases}$$

т. е. либо δ -функции, либо оператору Кронекера.

Подставляя выражение (236) в (232) и (235), получим

$$\langle t^r(x') \rangle = r \int_0^\infty t^{r-1} dt \int_V \exp(-L_x t) \Delta(x - x') dx = r! \int_V L_x^{-r} \Delta(x - x') dx. \quad (237)$$

Если оператор L_x представить в виде матрицы L_{mn} (для дискретных значений $x; x' = m$), то уравнение (232) примет вид:

$$W(t, m - n) = \exp(-Lt)_{nr} \delta_{rm} = \exp(-Lt)_{nm} \quad (238)$$

и

$$\langle t^r(m) \rangle = r! \sum_{(V)} (L^{-r})_{nj} \delta_{jm} = r! \sum_{(V)} (L^{-r})_{nm}. \quad (239)$$

Чтобы получить решение в аналитической форме, необходимо сделать дополнительные упрощающие предположения относительно оператора L . Чаще всего полагают, что можно ограничиться учетом только ближайших переходов: соответственно $L_{ij} = 0$ для всех $|i - j| > 1$.

¹ Моментом r -го порядка величины x называется ее математическое ожидание (Mx^r) или среднее значение (с учетом вероятности, т. е. центр распределения):

$$Mx^r = \sum x^r W(x) = \int_0^\infty x^r W(x) dx,$$

где $W(x)$ — плотность вероятности данного значения x , нормированная на единицу, т. е. $\int_0^\infty W(x) dx = 1$.

Типичным примером может служить задача о диссоциации двухатомных молекул [116].

В первоначальном рассмотрении предполагали, что реагирующие молекулы являются простыми гармоническими осцилляторами и подчиняются статистике Больцмана. Слабое взаимодействие этих молекул с молекулами термостата является причиной их переходов из одних энергетических состояний в другие. Ограничившись рассмотрением переходов только в ближайшие энергетические состояния, вместо выражения (231) можно было написать (для дискретного энергетического спектра) систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \dot{W}_0 &= L_{10}W_1 - L_{01}W_0, \\ \dot{W}_1 &= L_{01}W_0 - (L_{10} + L_{12})W_1 + L_{21}W_2, \\ \dot{W}_2 &= L_{12}W_1 - (L_{21} + L_{23})W_2 + L_{32}W_3, \\ &\dots \\ \dot{W}_N &= L_{N-1,N}W_{N-1} - (L_{N,N-1} + L_{N,N+1})W_N. \end{aligned} \right\} \quad (240)$$

Здесь W_i означает вероятность попадания в состояние с энергией E_i . Предполагается, что переход в $(N+1)$ -е энергетическое состояние приводит к реакции диссоциации (молекула уходит из области V). Таким образом, среднее время попадания частицы в это состояние и есть первое время перехода.

Было также сделано предположение, что выполняется принцип детального равновесия, т. е. скорости прямого и обратного переходов равны по каждому из возможных путей. Из этого предположения следовало, что

$$\frac{L_{j,j+1}}{L_{j+1,j}} = \exp \gamma, \quad (241)$$

где $\gamma = hv/kT$; ν — характеристическая частота осциллятора.

Поскольку $W(t) = W_0(t) + W_1(t) + \dots + W_N(t)$, из уравнения (235) следует, что

$$\langle t(0) \rangle = \int_0^{\infty} [W_0(t) + W_1(t) + \dots + W_N(t)] dt. \quad (242)$$

Используя преобразования Лапласа $W_j^*(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} W_j(t) dt$,

можно написать

$$\langle t(0) \rangle = \sum_{j=0}^N W_j^*(0). \quad (243)$$

Уравнение (243) оказалось наиболее удобным для вычислений. Оно привело к результату

$$\langle t(0) \rangle = \frac{1}{k [1 - \exp(-\gamma)]} \sum_{j=1}^N \frac{\exp(j\gamma) - 1}{j}, \quad (244)$$

в котором k — константа скорости реакции.

В дальнейшем была изучена зависимость $\langle t(0) \rangle$ от начального распределения частиц по энергиям, от высоты барьера (N); учтены более далекие переходы. Оказалось, что последние два фактора оказывают заметное влияние на первое время перехода. Так, уменьшение высоты барьера примерно на 10% (с $N = 24$ до $N = 22$) уменьшило первое время перехода при $\gamma = 0,5$ в 2,5 раза, а при $\gamma = 1$ — в семь раз. Учет несоседних переходов, т. е. увеличение допустимой длины перехода, сильно меняет $\langle t(0) \rangle$ при включении вторых и в меньшей степени — третьих переходов. Дальнейшее увеличение длины перехода почти не сказывается, поскольку вероятность далеких переходов мала.

При рассмотрении броуновского движения этот метод приводит к обычному распределению концентрации $c(x, t)$, поскольку уравнение (231) совпадает в этом случае, как было указано, с уравнением Фика или Планка—Фоккера. Задачи такого сорта довольно часто возникают также при рассмотрении динамики сорбции [117].

Нам неизвестны попытки применения этого метода к диффузии в твердых телах. Между тем диффузионный скачок во многих отношениях подобен мономолекулярной реакции диссоциации и попытка использовать расчётный аппарат первого времени перехода могла бы оказаться полезной.

3. ДИФФУЗИОННОЕ УШИРЕНИЕ ЛИНИЙ РЕЗОНАНСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ γ -КВАНТОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Случайные блуждания излучающего или поглощающего атома приводят к уширению спектрального распределения, которое становится заметным, если время «соседней» жизни (τ) сравнимо или меньше времени жизни возбужденного состояния, т. е. атом излучает (или поглощает) реже, чем совершает диффузионные скачки. Уширение должно быть тем сильнее, чем больше частота скачков. Эффект диффузионного уширения линий резонансного поглощения γ -квантов (мессбауэровских линий) был рассмотрен в работах [118, 119]. Аналогичные эффекты возникают при рассеянии нейтронов, малоугловом рассеянии рентгеновских лучей и т. д.

Согласно работе [119], диффузионное уширение проще всего рассмотреть, исходя из связи между сечением резонансного поглощения $\sigma(E)$ и корреляционной функцией $g(\vec{r}, t)$:

$$\sigma(E) = \frac{\sigma_0 \Gamma}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int d\vec{r} g(\vec{r}, t) \exp \left[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t) - \frac{\Gamma|t|}{2\hbar} \right], \quad (245)$$

где $\hbar\omega = E - E_0$ — энергия излученного (или поглощенного) γ -кванта с волновым вектором \vec{k} ;

Γ — естественная ширина резонансной линии;

$g(\vec{r}, t)$ — корреляционная функция, которая в отсутствие квантовых эффектов определяет вероятность

попадания частицы за время t из начала координат в точку \vec{r} , т. е. аналогична ранее введенной (для одномерного случая) функции $W(t, x' - x)$ с $x = 0$.

Расчет таких корреляционных функций для различных случаев диффузионного движения в кристаллах был проведен в работах [118, 119]. В простейшей модели атом колеблется около положения равновесия в течение среднего времени τ , затем перескакивает в ближайшее положение равновесия (узел, междоузлие), где снова колеблется в течение τ и т. д. Все потенциальные барьеры, которые преодолевает атом, имеют одну высоту. На основе модели случайных блужданий, используя предположение, что вероятность колебания около одного положения равновесия в течение времени, большего или равного t , равна $\exp(-t/\tau)$, авторы работы [118] получили следующее выражение для диффузионного уширения линии:

$$\Delta E = \frac{2\hbar}{\tau} [1 - \alpha(\vec{k})]. \quad (246)$$

Здесь $\alpha(\vec{k}) = \int h(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) d\vec{r}$. Функция $h(\vec{r})$ описывает вероятность попадания атома за один скачок из начала координат в положение с радиусом-вектором \vec{r} ; \vec{k} — волновой вектор фотона.

Таким образом, измерение уширения дает *прямую* информацию о времени оседлой жизни атома.

Диффузионное уширение пропорционально коэффициенту диффузии, так как $D \approx \tau^{-1}$. Следовательно, оно сильно растет с температурой. К сожалению, оценки [119], показали, что в железе (мессбауэровский изотоп Fe^{57}) оно может стать заметным только вблизи температуры плавления. Однако можно ожидать заметного уширения и при более низких температурах, во всех случаях, когда коэффициент диффузии сильно вырастает.¹

В работе [119] показано также, что зависимость диффузионного уширения от волнового вектора фотона существенно определяется механизмом диффузии:

$$\Delta E = \frac{2\hbar}{\tau} \sum_{\rho} (1 - \cos \vec{k}\rho). \quad (247)$$

Здесь ρ — вектор, соединяющий начальное и конечное состояние атома, совершающего скачок.

Как следует из выражения (247), диффузионное уширение зависит от ориентации волнового вектора \vec{k} относительно кристаллографических осей. Каждому механизму диффузии соответствует свой набор

¹ Например, при диффузии по границам зерен, адатомов — вдоль поверхности, в твердых растворах вычитания, где велика концентрация «структурных» вакансий и т. д.

векторов ρ и своя ориентационная зависимость диффузионного уширения. Так, в случае вакансионного механизма, если атом совершает скачки только в соседние вакансии (не дальше), то для кристаллов с г. ц. к. решеткой (без учета корреляции):

$$\Delta E = 4 \frac{D}{a^2} \left(3 - \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} - \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} - \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} \right), \quad (248)$$

где D — коэффициент самодиффузии;
 a — период решетки.

Для кристаллов с о. ц. к. решеткой

$$\Delta E = 8 \frac{D}{a^2} \left(1 - \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} \right). \quad (249)$$

Например, для ядер Fe^{57} в о. ц. к. α -железе $\frac{ka}{2} \approx 11$, т. е. ориентационная зависимость — резкая.

Совершенно другая ориентационная зависимость получается при скачках в вакансию, расположенную во второй координационной сфере, при межузельном механизме и т. д. Таким образом, исследуя ориентационную зависимость диффузионного уширения в монокристалле, можно получить прямую информацию о механизме элементарного скачка.

Эксперименты такого типа чрезвычайно сложны; измерение эффекта Мессбауэра при высоких температурах представляет значительные трудности, поскольку интенсивность мессбауэровских линий падает с температурой. Измерить ширину линий малой интенсивности вообще трудно, еще труднее отделить диффузионное уширение от уширения, вызванного другими (достаточно многочисленными) причинами. Поэтому число таких опытов очень мало; некоторые результаты не подтвердились при проверке, а опыты по ориентационной зависимости даже не ставились.

Наиболее (и единственно) надежными являются, по-видимому, измерения диффузионного уширения линий резонансного поглощения атомами железа в меди, золоте [120] и кремнии [121]. В первых двух работах форма линий совпадала с предсказанной теорией (линия должна оставаться лоренцевой), уширение экспоненциально возрастало с температурой. Однако величина уширения была примерно вдвое меньше, чем следует из выражения (246), если пренебречь членом $\alpha(\vec{k})$ по сравнению с единицей. В работе по диффузии железа в кремнии величина уширения была близка к $2\hbar/\tau$.

В работе [122] высказано предположение, что отклонение ΔE от $2\hbar/\tau$ является следствием эффекта корреляции и что диффузионное уширение может изменяться от нуля, в случае сильной корреляции до величины, несколько меньшей $2\hbar/\tau$, если блуждания действительно случайны. Результаты работы [122] будут рассмотрены в следующем разделе.

4. ЭФФЕКТ КОРРЕЛЯЦИИ

Ревизия концепции случайных блужданий началась с основополагающей работы Бардина и Херринга [3]. Пересмотр представления о том, что направления последовательных перескоков атома независимы, привел ко многим важным следствиям, в особенности касающимся механизма диффузии.

Эффект корреляции для самодиффузии

В работе [3] было показано, что коэффициент самодиффузии, определяемый в опытах по массопереносу (следовательно, характеризующий истинную скорость перемещения атомов), отличается от вычисленного в модели случайных блужданий на фактор корреляции (f). Таким образом, фактор корреляции представляет ту долю скачков, которая вносит эффективный вклад в среднеквадратичное смещение:

$$f = \frac{D_{\text{коррел}}}{D_{\text{случ}}} = \frac{\langle L^2 \rangle_{\text{коррел}}}{\langle L^2 \rangle_{\text{случ}}} \quad (250)$$

В модели случайных блужданий все скачки эффективны и $f = 1$. Однако уже при самодиффузии по вакансионному механизму это не так. Пусть меченый атом обменивается местами с вакансией. Вероятность вернуться в вакансию, с которой он на предыдущем шагу поменялся местами, больше вероятности любого другого скачка (при случайных блужданиях эти вероятности одинаковы). Это приводит к тому, что часть скачков оказывается неэффективной, т. е. не приводит к диффузионному смещению атома. Поэтому фактор корреляции всегда меньше единицы.

В первом приближении вероятность того, что атом дважды подряд поменялся местами с вакансией и возвратился таким образом на прежнее место в решетке с координационным числом Z составляет:

$$f \approx \left(1 - \frac{1}{Z}\right)^2 \approx 1 - \frac{2}{Z} \quad (251)$$

Для г. ц. к. решетки это дает $f = 0,83$; о. ц. к. — $0,75$ и т. д.

При этом третий подряд обмен с вакансией отбрасывается как мало вероятный, поскольку движение вакансии случайно. Другими словами, если атом стремится снова меняться местами с вакансией, то вакансии безразлично, с каким из Z атомов ей меняться местами. Учет того, что вероятность третьего обмена все-таки не равна нулю, поскольку после нескольких скачков вакансия может вернуться в прежнее положение, изменяет результат. Точные расчеты [123] дают для г. ц. к. и о. ц. к. решеток значения Z , равные соответственно $0,78146$ и $0,72722$. Таким образом, фактор корреляции при вакансионном механизме возникает вследствие того, что атом обменивается местами с вакансией больше чем один раз подряд.

Мы рассмотрели диффузионный скачок, в котором участвовали три частицы: атом матрицы, меченый атом того же сорта и вакансия. Общее правило таково: корреляция возникает, если в элементарном акте участвуют частицы не менее чем трех сортов.

С этой точки зрения эффект корреляции отсутствует при самодиффузии для движения вакансии, а также для движения атомов при обменном, кольцевом и межузельном механизмах. В последнем случае есть два исключения. Во-первых, корреляцией нельзя пренебрегать, если доля межузельных атомов достаточно велика или значительная доля междоузлий заполнена — тогда возникает эффект корреляции типа вакансионного. Во-вторых, эффект корреляции возникает при движении расщепленного междоузлия (см. гл. III).

Важно отметить, что величина f существенно зависит от механизма диффузии. Методы расчета фактора корреляции для различных механизмов подробно рассмотрены в монографиях [2, 115, 124]. Здесь кратко обсудим основные идеи и результаты.

При выводе соотношения (225) между коэффициентом самодиффузии и среднеквадратичным смещением мы полагали, что входящая в $\langle L^2 \rangle$ двойная сумма

$$\sum_{i \neq j} \langle \vec{\delta} l_i \vec{\delta} l_j \rangle = 2n\Delta^2 \sum_{j=1}^n \langle \cos \theta_j \rangle \quad (214)$$

(Δ — длина скачка, а n — число скачков) обращается в нуль, так как все средние значения косинусов углов между i и $(i + j)$ скачком

$$\langle \cos \theta_j \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \cos \theta_{i, i+j} \quad (252)$$

равны нулю в модели случайных блужданий. На самом деле это не так, и корреляция, как мы видели для вакансионного механизма, существует между любыми парами скачков, так что все члены в выражении (214) отличны от нуля. Поэтому выражение для коэффициента самодиффузии следует писать не в виде $D = \frac{1}{6} \Gamma \Delta^2$, как в формуле (227), а

$$D = \frac{1}{6} f \Gamma \Delta^2, \quad (253)$$

где f — фактор корреляции;

Γ — частота перескоков.

Из формул (214), (227) и (253) следует, что

$$f = 1 + 2[\langle \cos \theta_1 \rangle + \langle \cos \theta_2 \rangle + \dots] = 1 + 2 \sum_{j=1}^n \langle \cos \theta_j \rangle \quad (254)$$

Рассмотрим простую кубическую решетку с периодом a . В этом случае $\cos \theta_j = 0, \pm 1$ — других возможностей нет. Очевидно, для расчета f достаточно рассмотреть скачки $\cos \theta_j = \pm 1$, т. е. параллельные или антипараллельные.

Вначале рассмотрим случай, когда атом совершает два скачка. Пусть W_1 — вероятность того, что второй скачок по направлению совпадает с первым ($\cos \theta_1 = 1$), а W_2 — противоположен ($\cos \theta_2 = -1$). Тогда $\langle \cos \theta_1 \rangle = (+1) W_1 + (-1) W_2 = W_1 - W_2$.

Рассмотрим теперь последовательность трех скачков: $\delta \vec{l}_1$, $\delta \vec{l}_2$ и $\delta \vec{l}_3$. Возможны четыре случая: а) все три скачка параллельны; б) третий скачок антипараллелен двум первым; в) второй скачок антипараллелен, а третий параллелен первому и г) второй и третий скачки антипараллельны первому.

В случаях (а) и (в) $\cos \theta_2 = 1$ (соответствующие вероятности W_1^2 и W_2^2), а в случаях (б) и (г) $\cos \theta_2 = -1$ и вероятности $W_1 W_2$ и $W_2 W_1$. Таким образом:

$$\langle \cos \theta_2 \rangle = (+1)(W_1^2 + W_2^2) + (-1)2W_1 W_2 = (W_1 - W_2)^2 = \langle \cos \theta_1 \rangle^2.$$

Продолжая это рассмотрение, можно показать, что вообще

$$\langle \cos \theta_k \rangle = \langle \cos \theta_1 \rangle^k, \quad (255)$$

если вектор $\delta \vec{l}_i$ имеет ось симметрии не менее чем второго порядка.

В соответствии с выражением (255) можно написать вместо (254)

$$f = 1 + 2 \langle \cos \theta_1 \rangle + 2 \langle \cos \theta_1 \rangle^2 + \dots + 2 \langle \cos \theta_1 \rangle^k,$$

т. е. получить бесконечную геометрическую прогрессию, знаменатель которой $\cos \theta_1 < 1$. Сумма прогрессии

$$f = \frac{1 + \langle \cos \theta_1 \rangle}{1 - \langle \cos \theta_1 \rangle}. \quad (256)$$

Результат (256) справедлив для любой изотропной системы и вакансионного механизма диффузии [125].

Для других механизмов диффузии схема вывода и его физическое содержание остаются теми же, но результаты меняются. Для анизотропного кристалла возникает несколько различных факторов корреляции.

Во всех случаях расчет f сводится к расчету $\langle \cos \theta_1 \rangle$ или аналогичным для решеток и механизмов разного типа. Были предложены три основных метода таких расчетов:

1. Метод диффузии вероятности [3]. В этом методе строят диаграмму возможных положений атома в кристалле. С ее помощью можно в принципе проследить за дефектом, совершающим любое число скачков, но достижение высокой точности связано со сложными численными расчетами.

2. Матричный метод [125] аналогичен по смыслу методу диффузии вероятности. Использование матрицы вероятности вместо непосредственного прослеживания пути атома сильно упрощает расчеты особенно при учете симметрии кристалла. Расчет сводится к решению задачи на собственные значения матрицы методами матричной алгебры.

3. Метод электрических аналогов [123]. В этом методе решетка кристалла моделируется электрической цепью, а поток дефектов (вакансий, межузельных атомов) аналогичен электрическому току в этой цепи. Благодаря свойствам симметрии цепи оказываются достаточно простыми. Тогда для них можно написать систему уравнений Кирх-

гофа и решить их. Однако наиболее эффективен этот метод, если условий симметрии нет. Тогда цепь собирают и параметры определяют экспериментально. В практическом отношении этот способ удобнее всех остальных.

Для самодиффузии в кубических кристаллах f — геометрическая константа, зависящая только от механизма диффузии и структуры кристалла и не зависящая от температуры. Некоторые результаты расчетов [123] приведены в табл. 21.

Таблица 21

Факторы корреляции для самодиффузии

Механизм диффузии	Структура кристалла	f
Вакансионный	Кубическая (типа алмаза)	0,50000
	Простая кубическая	0,65311
	О. ц. к.	0,72722
	Г. ц. к.	0,78146
	Гексагональная (все частоты перескоков одинаковы)	{ 0,78121 ($\perp c$) 0,78146 ($\parallel c$)
Вытеснения:	коллинеарный	0,6667
	неколлинеарный	0,9697
	коллинеарный	{ 0
	неколлинеарный	{ 1
	AgCl (г. ц. к.)	
	То же	
	CsCl (о. ц. к., межузельные положения — в центре граней)	

Для самодиффузии в большинстве некубических кристаллов и по бивакансиям во всех структурах выражения (255) и (256) неверны. При расчете f вводят скачки разных типов, так что для диффузии в направлении x :

$$f_x = 1 + 2 \sum_{\alpha=1}^n c_{\alpha} \sum_{i=1}^{\infty} \langle x_{\alpha} x_{\alpha, i} \rangle / x_{\alpha}^2, \quad (257)$$

где c_{α} — доля скачков типа α ;

x_{α} — проекция смещения при скачке α -типа на ось x ;

$x_{\alpha, i}$ — то же при i -том скачке после скачка α -типа.

Если все скачки эквивалентны, то формула (257) переходит в (254).

Таким образом, были рассчитаны факторы корреляции для вакансионной диффузии в простых тетрагональных, о. ц. к. тетрагональных и гексагональных решетках, а также для диффузии меченых атомов по бивакансиям и пар вакансия — примесный атом.

В некубических кристаллах f перестает быть чисто геометрическим фактором и зависит не только от направления в решетке, но также от соотношения частот скачков по разным направлениям (например, в гексагональной решетке — в плоскости базиса и под углом к ней).

Эффект корреляции для примесных атомов

Физически ясно, что при большой энергии связи между вакансией и атомом примеси частота, с которой они обмениваются местами между собой, сильно возрастает, а среднеквадратичное смещение атома сильно уменьшается по сравнению с рассчитанным в модели случайных блужданий. Этот результат формально эквивалентен малым значениям фактора корреляции для примесного атома: $f_2 \ll 1$. При детальном рассмотрении необходимо выразить фактор корреляции через раз-

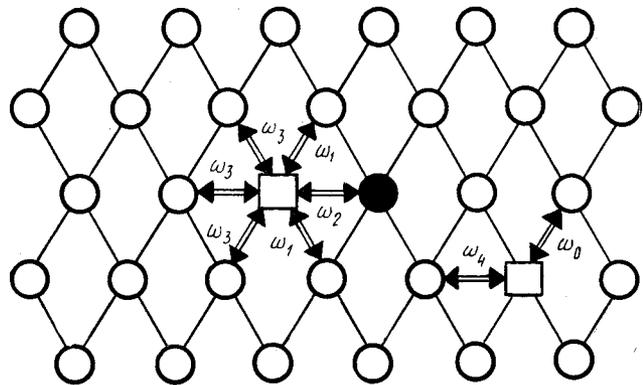


Рис. 44. Виды скачков вакансии в растворе с г. ц. к. решеткой (изображена плоскость решетки): 1 — вакансия; 2 — атом растворителя; 3 — атом примеси

□ 1 ○ 2 ● 3

личные частоты скачков атомов, окружающих вакансию. Если считать раствор разбавленным, а силы — короткодействующими (учитывается взаимодействие только с соседями в ближайшей координационной сфере), то в г. ц. к. решетке следует ввести пять различных частот (рис. 44) обмена вакансии: ω_0 — с атомом растворителя, не являющимся ближайшим соседом атома примеси, ω_1 — с атомом растворителя — соседом атома примеси (вакансия была до скачка и остается после соседом атома примеси); ω_2 — с атомом примеси (поворот пары на угол π); ω_3 — с атомом растворителя (в результате обмена вакансия уходит от атома примеси, диссоциативный скачок); ω_4 — с атомом растворителя (вакансия становится соседом атома примеси, ассоциативный скачок).

Без учета ω_4 фактор корреляции в этой модели впервые рассчитали в работе [125]. Было показано, что

$$f_2 = \frac{\omega_1 + \frac{7}{2} \omega_3}{\omega_1 + \omega_2 + \frac{7}{2} \omega_3} \quad (258)$$

В частном случае сильной связи (все вакансии находятся около атомов примеси, $\omega_3 = 0$)

$$f_2 = \frac{\omega_1}{\omega_1 + \omega_2} \quad (259)$$

В металлах это бывает редко; наоборот, для диффузии двухвалентных катионов в щелочно-галлоидных солях такая ситуация типична, особенно при низких температурах, когда между вакансией и катионом существует сильная связь.

Коэффициент диффузии примеси можно записать в виде формулы (253) $D_2 = \frac{1}{6} f_2 \Gamma_2 \Delta^2$. Здесь частота перескоков атома (Γ_2) представляет произведение частоты ω_2 (обмен вакансии с атомом примеси) на долю атомов примеси по соседству с вакансией ($N_{vp} \equiv p$):

$$\Gamma_2 = \omega_2 p \quad (260)$$

В г. ц. к. кристаллах $\Delta = a/\sqrt{2}$, так что

$$D_2 = \frac{1}{6} f_2 p \omega_2 \left(\frac{a}{\sqrt{2}} \right)^2 = p \frac{a^2}{12} \omega_2 \frac{\omega_1 + \frac{7}{2} \omega_3}{\omega_1 + \omega_2 + \frac{7}{2} \omega_3} \quad (261)$$

Рассмотрим предельные случаи.

а) $\omega_2 \gg (\omega_1 + \frac{7}{2} \omega_3)$ — вакансия значительно чаще обменивается с атомами примеси, чем с атомами растворителя. Это случай сильной корреляции, фактор корреляции минимален, в пределе $f_2 \rightarrow 0$:

$$D_2 \approx p \frac{a^2}{12} \left(\omega_1 + \frac{7}{2} \omega_3 \right) \quad (262)$$

Коэффициент диффузии примеси определяется частотой обменов между вакансией и атомом растворителя и не зависит от частоты обмена вакансии с атомом примеси:

б) $\omega_2 \ll (\omega_1 + \frac{7}{2} \omega_3)$ — случай слабой корреляции; в пределе $f_2 \rightarrow 1$:

$$D_2 = p \frac{a^2}{12} \omega_2 \quad (263)$$

Это можно написать в модели случайных блужданий: коэффициент диффузии определяется частотой скачков примесного атома;

в) случай самодиффузии. Роль примеси играет меченый атом: $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega_0$; $p = p_0 = 12N_v$, где N_v — атомная доля вакансий ($Z = 12$ — координационное число г. ц. к. решетки):

$$D^* = \frac{a^2}{12} 12N_v \frac{9}{11} \omega_0 = f a^2 N_v \omega_0 \quad (264)$$

Таким образом, $f = \frac{9}{11} = 0,8181$. Для самодиффузии в г. ц. к. решетке (см. табл. 21) f должно быть 0,7815. Расхождение — следствие того, что в формуле (258) не учтены скачки ω_4 — ассоциативного типа. Маннинг [115] включил ω_4 и получил вместо (258):

$$f_2 = \frac{\omega_1 + \frac{7}{2} F \omega_3}{\omega_1 + \omega_2 + \frac{7}{2} F \omega_3} \quad (265)$$

В выражении (264) $f = 0,7815$, если $F = 0,7359$. F имеет смысл доли вакансий, совершающих диссоциативные скачки (ω_3) и не возвращающихся обратно, к атому примеси. Вероятность возвращения определяется отношением частот перескоков вакансии, не являющейся ближайшим соседом атома примеси, т. е. $F = F\left(\frac{\omega_4}{\omega_0}\right)$. В работе

[115] эта зависимость получена методом диффузии вероятности. В предельных случаях: $\omega_4 \ll \omega_0$, $F = 1$ и справедлива формула (258); $\omega_4 = \omega_0$ (самодиффузия), $F = 0,736$; наконец, $\omega_4 \gg \omega_0$, $F = \frac{2}{7} \approx 0,286$.

Среди других теоретических методов оценки фактора корреляции для диффузии примесей замещения в бинарных сплавах следует упомянуть статистико-вероятностный метод, развитый в работе [126]. В этом методе выводят выражение, описывающее вероятность изменения состояния всей системы вдоль некоторого произвольного пути, а затем ищут максимум этой вероятности, соответствующий наиболее вероятному пути, точнее наиболее вероятным значениям параметров, описывающих изменение состояния системы, и решают систему кинетических уравнений для этих параметров. Например, для диффузионной задачи такими параметрами является число частиц i -того сорта, пересекающих линию связи между плоскостями (100) в о. ц. к. решетке в положительном и отрицательном направлении за время Δt , т. е. потоки атомов i -того сорта. Коэффициент диффузии находят, как отношение потока к градиенту концентрации в стационарном состоянии.

Этот метод имеет широкую область применимости; в частности, он позволяет исследовать диффузию в системах с сильными кооперативными эффектами, таких, как упорядоченные сплавы, для которых модель случайных блужданий совершенно неприменима.

В работе [126] указанный метод сравнивается с методом коррелированных случайных блужданий на трех примерах: самодиффузии (A^* в A), гетеродиффузии в очень разбавленном растворе (B^* в A) и диффузии в разупорядоченном сплаве произвольного состава. В первых двух случаях факторы корреляции совпадают. В третьем — f_2 , определенное вероятностным методом и методом Маннинга [115], качественно согласуются, если ω_1 и ω_2 отличаются в пределах порядка.

Авторы работы [126] полагают, что вероятностный метод может оказаться особенно полезным для описания диффузии в системах, в которых существенны кооперативные эффекты.

В работе [115] были получены выражения для f_2 в решетках о. ц. к. и алмаза. Для о. ц. к. решеток отсутствует скачок типа ω_1 , т. е. вакансия, ассоциированная с атомом примеси, не может перейти в другое ассоциированное положение путем обмена с атомом растворителя (рис. 45), следовательно $\omega_1 = \omega_3$. Кроме того, для о. ц. к. решеток разница в расстояниях между первыми и вторыми соседями очень мала, поэтому предположение о короткодействующих силах

(все ω_3 одинаковы) для них менее оправдано. Все же эти предположения были сделаны и тогда:

$$f_2 = \frac{\frac{7}{2}F\omega_3}{\omega_2 + \frac{7}{2}F\omega_3}. \quad (266)$$

Полученное выражение совпадает с (265), если положить $\omega_1 = 0$. Как и в выражении (265), $F = F(\omega_4/\omega_0)$.

Таким образом, эффект корреляции, во-первых, вводит поправку в расчетные значения коэффициента диффузии¹. Но кроме того и это, вероятно, более важно, фактор корреляции позволяет судить о механизме диффузии и относительных частотах перескоков. Полученные результаты безусловно подтверждают вакансионный механизм диффузии в г. ц. к. решетках серебра, палладия, γ -железа, а также г. п. у. решетке цинка [124]. Величины фактора корреляции для о. ц. к. решетки натрия и δ -железа совместимы с несколькими механизмами.

В упоминавшихся выше экспериментах, где измерялось диффузионное уширение мессбауэровской линии [120], было показано, что при диффузии железа в серебре и меди оно меньше теоретически предсказанного ($2\hbar/\tau$) в модели случайных блужданий. В работе [122] это расхождение эксперимента и теории связано с влиянием эффекта корреляции. С учетом корреляции уширение может меняться от нуля (сильная корреляция, $\omega_2 \gg \omega_1 \gg \omega_3$) до $2\hbar/\tau$ (корреляция отсутствует). В частности, если принять $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$, то $\Delta\varepsilon \approx 0,86\hbar/\tau$, что удовлетворительно согласуется с измеренными в работе [120] значениями уширения. Итак, исследование уширения резонансных линий в мессбауровских спектрах в сочетании с макроскопическими диффузионными параметрами может быть полезным при обсуждении и относительных частот обмена атомов разного сорта с вакансиями, и механизмов диффузии.

В этой связи интересно отметить, что величина диффузионного уширения в системе Fe—Si [121] оказалась близкой к $2\hbar/\tau$. Этот результат можно рассматривать как аргумент в пользу невакансионного механизма диффузии с $f \approx 1$ (межузельного или кольцевого) в сплаве с о. ц. к. решеткой.

Фактор корреляции находят из сопоставления коэффициента диффузии и ионной проводимости (в ионных кристаллах), а в металлах — из зависимости коэффициента самодиффузии растворителя от концентрации примеси, либо путем измерения изотопного эффекта.

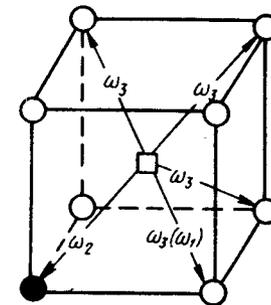


Рис. 45. Различные скачки вакансии в кристалле с о. ц. к. решеткой. Обозначения см. на рис. 44

¹ В среднем на 25% для самодиффузии; для диффузии примесей эффект может быть более существенным.

Появление примеси меняет частоты скачков атомов растворителя. Появляются скачки типа $\omega_1, \omega_3, \omega_4$, и все эти частоты не равны ω_0 . Естественно, что меняется и коэффициент самодиффузии, причем он должен зависеть от концентрации примеси. Для разбавленного раствора, где все возмущения можно считать слабыми, а упорядочением можно пренебречь, задача была впервые решена Лидьярдом [78], который нашел, что для г. ц. к. решеток

$$D_{A^*}(c) = D_{A^*}(0) \left\{ 1 - 18c + c \exp\left(-\frac{\delta E^f}{kT}\right) \frac{4\omega_1 + 14\omega_3}{\omega_0} \right\}, \quad (267)$$

где $D_{A^*}(c)$ — коэффициент самодиффузии растворителя в растворе, где концентрация примеси (B) равна c ;
 δE^f — разница между энергиями образования вакансии в чистом растворителе и около атома примеси.

При малых концентрациях примеси опыт дает линейную зависимость

$$D_A(c) = D_A(0) [1 + bc] \quad (268)$$

(например, для большого числа примесей в серебре). Из сравнения выражений (267) и (268) следует, что

$$b = -18 + \frac{4(\omega_1 + \frac{7}{2}\omega_3)}{\omega_0} \exp\left(-\frac{\delta E^f}{kT}\right). \quad (269)$$

Так как [см. уравнение (264)] $D^* = D_{A^*}(0) = f_0 a^2 \omega_0 N_v$, а по формуле (261) $D_{B^*}(0) = f_2 \frac{a^2}{12} p \omega_2$, где $D_{B^*}(0)$ — коэффициент диффузии B в чистом растворителе, а $p = 12 N_v \exp(-\delta E^f/kT)$, то

$$\frac{D_{B^*}(0)}{D_{A^*}(0)} = \frac{\omega_2 f_2}{\omega_0 f_0} \exp\left(-\frac{\delta E^f}{kT}\right). \quad (270)$$

Исключая δE^f из выражений (269) и (270), получим

$$f_2 = 1 - \frac{4f_0}{b + 18} \frac{D_{B^*}(0)}{D_{A^*}(0)}. \quad (271)$$

В этом приближении $f_0 = 9/11$ [см. формулу (264)].

Таким образом, измеряя коэффициент самодиффузии растворителя, его зависимость от концентрации примеси (b) и коэффициент диффузии примеси в чистом растворителе, можно рассчитать фактор корреляции примесного атома по формуле Лидьярда.

Некоторые результаты для различных примесей в серебре приведены в табл. 22. Теория дает достаточно низкие значения фактора корреляции. Учет корреляции уменьшает коэффициент диффузии примеси на 40—60%.

Дальнейшее развитие теория получила в работе [128]. Авторы отказались от предположения, что фактор f_0 характеризует все атомы растворителя, и ввели для растворителя два фактора корреляции: f_0 и f_1 , когда атом растворителя находится рядом с атомом примеси.

Факторы корреляции для гетеродиффузии примесей в серебре

Примесь	b	$D_{B^*}(0)$		Примесь	b	$D_{B^*}(0)$	
		$D_{Ag^*}(0)$	f_2			$D_{Ag^*}(0)$	f_2
Pd	-8,2	0,123	0,96	Tl	36,4	8,39	0,50
Cu	10,2	1,25	0,86	Ge	32,7	9,51	0,39
Cd	6,9	3,67	0,52	Pb	86,0	11,1	0,65
In	12,7	5,35	0,43	Sb	51,7	7,65	0,64

Примечание. b — по формуле (268); f_2 — по формуле (271).

Такой атом может совершать скачки с частотами ω_1, ω_3 и ω_4 , не равными ω_0 .

Опытные значения $D_B(0), D_A(0)$ и b давали по Лидьярду единственное значение f_2 , теперь же мы получим набор факторов корреляции. Действительно, в соответствии с выражением (270):

$$\frac{D_{B^*}(0)}{D_{A^*}(0)} = \frac{f_2 \omega_2}{f_0 \omega_0} \exp\left(-\frac{\delta E^f}{kT}\right).$$

Учитывая, что

$$\frac{\omega_4}{\omega_3} = \exp\left(-\frac{\delta E^f}{kT}\right), \quad (272)$$

поскольку первый скачок (ω_4 — ассоциативный, см. рис. 44) подводит вакансию к атому примеси, а второй (ω_3 — диссоциативный) уводит, и объединяя выражения (270) и (272), получим:

$$\frac{D_{B^*}(0)}{D_{A^*}(0)} = \frac{f_2 \omega_2 \omega_4}{f_0 \omega_0 \omega_3}. \quad (273)$$

Здесь f_2 можно записать в соответствии с формулой (265) как

$$f_2 = \frac{1 + \frac{7}{2} F \frac{\omega_3}{\omega_1}}{1 + \frac{\omega_2}{\omega_1} + \frac{7}{2} F \frac{\omega_3}{\omega_1}},$$

причем $F = F(\omega_4/\omega_0)$.

Если задаться отношением ω_4/ω_0 , то выражения (272) и (273) в сочетании с зависимостью $b = b(\omega_i)$ [128] дадут самосогласованный набор значений $\omega_3/\omega_1, \omega_2/\omega_1$ и f_2 . Если задаться другим ω_4/ω_0 (большим или меньшим), то получится новый набор, и так можно продолжать, пока одно из отношений ω_3/ω_1 или ω_2/ω_1 не станет бесконечным (или отрицательным). При этом можно получить спектр дозволённых f_2 , согласующихся с экспериментальными значениями $D_B, D_A(0)$ и b .

Пример такого спектра можно найти в табл. 23 для некоторых примесей, диффундирующих в серебре. Это — часть данных, приведенных в табл. 22; в последнем столбце табл. 23 указано значение f_2 , рассчитанное по теории Лидьярда.

Таблица 23

Спектр дозволненных f_2 для гетеродиффузии примесей в серебре при 1000°C [128]

Примесь	$D_B^{(0)}/D_{Ag}^{(0)}$	ω_4/ω_0	ω_3/ω_1	ω_2/ω_1	f_2	f_2^*
Сурьма $b = 51,7$	7,65	0	0	0,075	0,93	0,64
		1,0	0,03	0,22	0,83	
		2,0	0,09	0,34	0,78	
		5,0	0,69	1,32	0,62	
		6,0	1,35	2,30	0,58	
		8,62	$\infty \left(\frac{\omega_2}{\omega_3} = 1,34 \right) \infty$		0,51	
Индий $b = 12,7$	5,35	0	0	0,21	0,82	0,43
		1,0	0,13	0,95	0,59	
		2,0	0,81	4,3	0,39	
		2,95	$\infty \left(\frac{\omega_2}{\omega_3} = 5,3 \right) \infty$		0,26	
Кадмий $b = 6,9$	3,67	0	0	0,17	0,85	0,52
		0,5	0,067	0,57	0,68	
		1,0	0,26	1,4	0,54	
		1,5	0,90	3,9	0,45	
		2,0	7,0	27	0,38	
		2,13	$\infty \left(\frac{\omega_2}{\omega_3} = 3,8 \right) \infty$		0,36	
Палладий $b = -8,2$	0,123	0	Нет решения		—	0,96
		0,08	$0 \left(\frac{\omega_2}{\omega_3} = 0,4 \right) 0$		1,00	
			$\infty \left(\frac{\omega_2}{\omega_3} = 0,04 \right) \infty$		0,96	

* По формуле (271).

Отметим, что значение f_2 , рассчитанное по формуле (271), во всех случаях оказывается внутри дозволненного интервала. Это показывает, что допущения, сделанные в анализе Лидьярда, не слишком грубы. Такой вывод обнадеживает, тем более что были предприняты попытки применения этого анализа для о. ц. к. металлов [124], в которых вопрос о механизме диффузии остается в значительной степени открытым.

Таким образом, теория [128] дает спектр дозволненных значений фактора корреляции и частот. Однако если f_2 определяется незави-

симо (по изотопному эффекту), то из всего спектра остается единственный набор ω_4/ω_0 , ω_3/ω_1 и ω_2/ω_1 , соответствующий этому f_2 . Примером такого анализа служит работа [129]. Сопоставив f_2 для цинка в серебре, определенное по изотопному эффекту, с влиянием малых добавок цинка на самодиффузию серебра в сплавах Zn—Ag, авторы нашли, что относительные частоты зависят от температуры и для 1000°K , например, $\omega_4/\omega_0 = 1,31$; $\omega_3/\omega_1 = 0,38$ и $\omega_2/\omega_1 = 1,88$.

Это показывает, что измерение концентрационной зависимости коэффициента самодиффузии в разбавленных растворах дает полезную информацию о факторе корреляции, а в сочетании с изотопным эффектом — о различных частотах скачков вакансии в решетке, содержащей атомы примеси.

5. ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ

Изотопный эффект возникает как следствие разной скорости диффузионного перемещения двух изотопов одного и того же элемента (α и β).

Для каждого из коэффициентов диффузии (например, для D_α) можно написать

$$D_\alpha = g a^2 f_\alpha \omega_\alpha N_\alpha \quad (274)$$

И так как частоты скачков (ω) и факторы корреляции (f) для обоих изотопов различны, то $D_\alpha \neq D_\beta$.

Относительная разница коэффициентов диффузии $\frac{D_\alpha - D_\beta}{D_\beta} = \frac{\delta D}{D}$.

$$\frac{\delta D}{D} = \frac{f_\alpha \omega_\alpha - f_\beta \omega_\beta}{f_\beta \omega_\beta} \quad (275)$$

Если $\frac{\delta \omega}{\omega}$ и $\frac{\delta f}{f} \ll 1$, то вместо выражения (275) получим

$$\frac{\delta D}{D} \approx \frac{\delta \omega}{\omega} \left(1 + \frac{\omega \delta f}{f \delta \omega} \right) = \frac{\delta \omega}{\omega} \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln \omega} \right) \quad (276)$$

Так как $\omega = \nu \exp(-G^m/kT)$ и если свободные энергии перемещения для обоих изотопов принять одинаковыми, то

$$\frac{\delta D}{D} = \frac{\delta \nu}{\nu} \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln \omega} \right), \quad (277)$$

где ν — частота колебаний.

В п. 4 было показано, что для систем, имеющих по крайней мере двойную вращательную симметрию по отношению к направлению скачка, фактор корреляции для меченого атома при самодиффузии, а также и для атома примеси можно записать в виде

$$f = \frac{a}{\omega + a}, \quad (278)$$

где $a \neq a(\omega)$, т. е. a не зависит от частоты скачков атома, к диффузии которого относится фактор корреляции в левой части выражения (278).

Можно показать, что выражение (278) является решением уравнения $1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln \omega} = -f$, поэтому вместо (277) можно написать

$$\frac{\delta D}{D} = -\frac{\delta v}{v} f. \quad (279)$$

Если в элементарном акте диффузионного скачка участвует один атом, то можно принять, что частота его колебаний обратно пропорциональна корню квадратному из массы и, следовательно,

$$\frac{v_\alpha}{v_\beta} = \left(\frac{m_\beta}{m_\alpha}\right)^{1/2}, \quad (280)$$

если силовые постоянные для обоих изотопов одинаковы.

Из выражений (279) и (280) следует

$$E_\alpha = \frac{\frac{D_\alpha}{D_\beta} - 1}{\left(\frac{m_\beta}{m_\alpha}\right)^{1/2} - 1} = f_\alpha. \quad (281)$$

Величину E_α называют изотопным эффектом. Она была введена Шеном [130]. Как видно из формулы (281), в пределах допущений, сделанных при выводе, изотопный эффект должен совпадать с фактором корреляции и, следовательно, может быть использован для определения последнего. В формуле (281) обе величины (E_α , f_α) относятся к изотопу α . Однако f_α и f_β связаны соотношением

$$f_\beta = f_\alpha \frac{\omega_\alpha/\omega_\beta}{1 - f_\alpha + f_\alpha \frac{\omega_\alpha}{\omega_\beta}}, \quad (282)$$

справедливым, если изменение массы влияет только на скачки атомов α и β . Для большинства изотопов разница факторов корреляции и коэффициентов диффузии невелика; так, для Fe^{55} и Fe^{59} $\delta f/f \approx 0,8\%$, а $\delta D/D \approx 3\%$.

В соответствии с требованием двойной вращательной симметрии уравнение (278) (следовательно, и $E = f$) справедливо только в простых случаях (моновакансионный и межузельный механизм). Однако автор работы (231) сформулировал три достаточных условия применимости формулы (278), которые сильно расширяют круг рассматриваемых случаев. Так, в кристаллах с г. ц. к. решеткой эти условия применимы к самодиффузии по любому механизму, диффузии примесей по бивакансиям, диффузии пар примесей замещения — вакансия и т. д. С другой стороны, в о. ц. к. кристаллах выражение (278) неверно даже для самодиффузии по бивакансиям.

Наиболее слабый пункт вывода о равенстве E_α и f_α заключается в предположении о зависимости $v \approx m^{-1,2}$, которая в общем случае не выполняется, если в скачке участвует больше, чем один атом, причем массы атомов неравны. Таким образом, E_α не должно быть равно f_α даже при самодиффузии по моновакансионному механизму,

поскольку атомы, окружающие вакансию, при скачке слегка смещаются из узлов (релаксируют) и, следовательно, двигается не только меченый атом, меняющийся местами с вакансией, но и ее соседи, имеющие другие массы.

Анализируя эту ситуацию, автор работы [132] пришел к выводу, что

$$E_\alpha = f_\alpha \Delta K, \quad (283)$$

где ΔK — доля общей трансляционной кинетической энергии, которую переносит перескакивающий атом через перевальную точку;

$$0 < \Delta K \leq 1.$$

Выражение (283) тоже приближенное. При его выводе принимали, что $\delta\omega/\omega$ и $\delta f/f \ll 1$ [как и при выводе формулы (281)], изменение массы изотопа влияет только на его частоту скачков и энергии активации перемещения обоих изотопов одинаковы. Первое допущение справедливо во всех случаях, кроме, по-видимому, водорода, а два других, вообще говоря, неверны.

В чистых металлах при самодиффузии фактор корреляции можно подсчитать точно для любого механизма (п. 4). В качестве примера приведем расчетные значения ($D_\alpha/D_\beta - 1$) при $\Delta K = 1$ для самодиффузии Pd^{103} и Pd^{112} в палладии (решетка г. ц. к.), а также Na^{22} и Na^{24} в натрии (решетка о. ц. к.) (табл. 24).

Т а б л и ц а 24

Расчетные значения $\frac{D_\alpha}{D_\beta} - 1$
для разных механизмов самодиффузии

Металл	Механизм	$\frac{D_\alpha}{D_\beta} - 1$	Металл	Механизм	$\frac{D_\alpha}{D_\beta} - 1$
Палладий (г. ц. к.)	Межузельный	0,04102	Натрий (о. ц. к.)	Межузельный	0,0445
	Вакансионный	0,03206		Вакансионный	0,0325
	Обменный	0,02087		Обменный	0,022
	Вытеснения	0,01392		Вытеснения	0,014
			Четырехатомное кольцо	0,011	

Экспериментальное значение [124] для палладия $\left(\frac{D_\alpha}{D_\beta} - 1\right) = 0,0325 \pm 0,0017$ точно совпадает с расчетным для вакансионного механизма. Релаксация плотноупакованной г. ц. к. решетки должна быть мала, поэтому предположение $\Delta K \approx 1$ правдоподобно и указанное совпадение можно рассматривать как еще одно доказательство вакансионного механизма самодиффузии.

Значительно менее однозначна интерпретация результатов для о. ц. к. решетки (натрий). Измерения [7, с. 187] дают $\left(\frac{D_a}{D_b} - 1\right) = 0,016 \pm 0,002$. Однако этот результат нельзя считать доказательством механизма вытеснения. В «открытой» решетке натрия может быть весьма значительная релаксация, при которой $\Delta K < 1$, так как в перескок вовлекается большое число соседних атомов. Поэтому результат, полученный для натрия (как и очень близкий к нему [124, с. 70] для переходного δ -железа), совместим практически со всеми механизмами самодиффузии, за исключением четырехатомного кольца.

В табл. 25 приведены значения ΔK , рассчитанные по формуле (283), причем для самодиффузии в кристаллах с г. ц. к. решеткой принято $f = 0,78$, а с о. ц. к. — 0,72.

Таблица 25

Изотопный эффект для самодиффузии [124]

Элемент	Структура	Изотопы	ΔK	V^*/Ω
Серебро	Г. ц. к.	Ag^{105}, Ag^{111}	$0,86 \pm 0,05$	0,90
Палладий	Г. ц. к.	Pd^{103}, Pd^{113}	$1,02 \pm 0,04$	—
Цинк	Г. п. у.	Zn^{65}, Zn^{69}	$0,93 \pm 0,03$	—
		Zn^{65}, Zn^{69}	$0,88 \pm 0,03$	—
γ -железо	Г. ц. к.	Fe^{52}, Fe^{59}	$0,68 \pm 0,02$	—
		Fe^{55}, Fe^{59}	$0,74 \pm 0,08$	0,77
δ -железо	О. ц. к.	Fe^{52}, Fe^{59}	$0,46 \pm 0,01$	—
Натрий	О. ц. к.	Na^{22}, Na^{24}	$0,50 \pm 0,05$	0,52

Для примесей такой путь неприемлем, поскольку фактор корреляции в большинстве случаев неизвестен. Как и в случае самодиффузии, изотопный эффект для примеси может быть мал из-за вовлечения в элементарный акт перескока большого числа атомов ($\Delta K < 1$). Однако он может уменьшаться и из-за малости f в случае сильной корреляции. Так, при изменении ω_2 от величины, значительно меньшей ($\omega_1 + \frac{7}{2}\omega_3$), до значительно большей, f_2 изменяется от 1 до 0.

Поэтому для примесей рационально находить f из $E = f \Delta K$. Для этого следует связать ΔK (самодиффузии), значение которого проще найти экспериментально или теоретически, с ΔK (диффузии примеси).

В этой связи были предложены различные эмпирические соотношения между $\Delta K_{\text{самодиф}}$ и активационным объемом самодиффузии (V^*/Ω , где Ω — атомный объем). В первом приближении эти величины совпадают $\Delta K_{\text{самодиф}} = V^*/\Omega$. Совпадение, как следует из табл. 25, действительно вполне приемлемое. Физическая причина этой связи заключается, по-видимому, в том, что когда релаксация вокруг вакансии велика ($V^*/\Omega \ll 1$), то атомы, окружающие вакансию, во время скачка интенсивно двигаются и берут на себя значительную

долю переносимой кинетической энергии. ΔK падает, как и V^*/Ω . Аналогичные рассуждения приводят к связи между $\Delta K_{\text{самодиф}}$ и ΔK (примеси):

$$\frac{\Delta K_{\text{самодиф}}}{\Delta K_{\text{(прим.)}}} \approx \frac{V^*_{\text{самодиф}}}{V^*_{\text{(прим.)}}}, \quad (284)$$

где $V^*_{\text{самодиф}}$ — активационный объем самодиффузии, а $V^*_{\text{прим}}$ диффузия примеси.

В табл. 26 рассчитаны по этой схеме факторы корреляции для диффузии железа в меди и серебре.

Таблица 26

Расчет f по формулам (283) и (284)

Система	Изотопы	E	f
Железо в серебре	Fe^{55}, Fe^{59}	0,48—0,76	0,87
Железо в меди	Fe^{55}, Fe^{59}	0,59—0,74	0,78

Значения f удовлетворительно согласуются с вакансионным механизмом. Интересно, что величина E сильно зависит от температуры: в меди — почти линейно от 0,59 при 716° С до 0,74 при 1056° С, а в серебре имеется минимум при 880° С ($E = 0,48$). В принципе зависимость $E(T)$ позволяет разделять вклад моновакансий и бивакансий в диффузионное перемещение [67].

В этой главе мы ограничились обсуждением изотопного эффекта при самодиффузии и диффузии в твердых растворах замещения. Для твердых растворов внедрения изотопный эффект наиболее подробно рассмотрен Муртазиным¹.

До настоящего времени имеется мало надежных измерений изотопного эффекта, однако потенциально такие измерения представляют значительный интерес для изучения механизма самодиффузии и особенно гетеродиффузии.

ГЛАВА V

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

Общее феноменологическое описание процессов диффузионного переноса дает термодинамика необратимых процессов. Наиболее плодотворным оказался подход, предложенный Онзагером. Термодинамику необратимых стационарных процессов весьма успешно при-

¹ Муртазин И. А. Автореф. канд. дис., Свердловск, 1971.

меняют для описания перекрестных эффектов переноса, т. е. эффектов, связанных с наложением и взаимодействием нескольких потоков. Классическими примерами являются перенос газа через мембрану (совместное действие градиентов температуры и давления), термодиффузия (градиенты температуры и концентрации), электроперенос (градиенты электрического потенциала и концентрации) и т. д.

Изотермическая диффузия также принадлежит к этому классу перекрестных эффектов. Если изотермическая диффузия происходит по вакансионному механизму, то всегда можно выделить по крайней мере три потока: атомов растворителя; растворенного вещества¹ и вакансий.

1. ТЕОРИЯ ОНЗАГЕРА

В основе теории Онзагера лежат три положения:

а) поток i -того свойства (j_i) линейно зависит от всех термодинамических сил, действующих в системе

$$j_i = \sum_k L_{ik} X_k. \quad (285)$$

Уравнение (285) — это термодинамическое уравнение движения; L_{ik} — кинетические коэффициенты или коэффициенты Онзагера; X_k — термодинамические силы; здесь и дальше j_i — плотности потоков.

Матрица кинетических коэффициентов $|L_{ik}|$ включает диагональные коэффициенты L_{ii} , отражающие влияние термодинамической силы (X_i) на поток собственного свойства (j_i), и недиагональные (перекрестные) коэффициенты L_{ik} ($i \neq k$), отражающие влияние силы X_i на потоки других свойств; б) величины термодинамических сил определяются скоростью роста энтропии (S):

$$T \frac{ds}{dt} = \sum_i j_i X_i. \quad (286)$$

В формулу (286) входит только изменение энтропии, связанное с необратимыми процессами.

В соответствии с правилом (286) термодинамическая сила, вызывающая перенос вещества i -того сорта в многокомпонентной системе (ее иногда называют химической или диффузионной силой), в случае изотермического процесса равна

$$X_i = -\nabla\mu_i, \quad (287)$$

т. е. определяется изменением химического потенциала i -того компонента, а не разницей концентраций, как это следует из первого закона Фика. При одновременном действии градиентов температуры и химического потенциала

$$X_i = -T\nabla\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = -\nabla\mu_i + \frac{\mu_i}{T}\nabla T. \quad (288)$$

¹ В бинарной системе это — второй компонент; в однокомпонентной системе, при самодиффузии, — радиоактивные атомы.

Термодинамическая сила, вызывающая перенос энергии (поток тепла), равна

$$X_T = -\frac{1}{T}\nabla T. \quad (289)$$

При определении диффузионной силы в соответствии с выражением (288) поток энергии (тепла) включает в себя поток собственной энтальпии частиц и поэтому не совпадает с экспериментально измеренным потоком тепла. Чтобы устранить эту трудность, применяют операцию переформулировки диффузионных сил. Для неизотермического процесса вводят новую диффузионную силу — такую же, как для изотермического:

$$X'_i = -\nabla T\mu_i = X_i - \frac{\mu_i}{T}\nabla T. \quad (290)$$

Одновременно вводят новый поток тепла

$$j'_T = j_T - \sum_i \bar{H}_i j_i, \quad (291)$$

совпадающий с определяемым в опытах по термодиффузионному переносу. В выражении (291) суммирование проводят по всем диффузионным потокам (\bar{H}_i — парциальная энтальпия частиц i -того сорта);

в) матрица кинетических коэффициентов симметрична. Если термодинамические силы выбраны в соответствии с предыдущим правилом, тогда

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (292)$$

Равенства (292) называют соотношениями взаимности Онзагера. Согласно этим соотношениям i -тая термодинамическая сила (X_i) влияет на поток k -того свойства (j_k) таким же образом, как k -тая сила (X_k) на поток i -того свойства (j_i).

Соотношения взаимности — следствие принципа микроскопической обратимости, утверждающего, что если в момент времени t в механической системе поменять все скорости на обратные (т. е. поменять направление потоков в нашей терминологии), то все процессы пойдут в обратном направлении через те же состояния, что в прямом. Применительно к химическим реакциям это положение означает принцип детального химического равновесия: в состоянии равновесия любой молекулярный процесс и процесс, обратный ему, осуществляются в среднем с одинаковой скоростью.

При доказательстве соотношений взаимности устанавливается соответствие между потоком в неравновесной системе (j_i) и скоростью изменения термодинамических параметров системы (\dot{x}_i), причем предполагается, что система находится в состоянии, сравнительно близком к равновесию. В этом случае отклонение x_i от равновесного значения (x_i^p) можно считать малым и, разлагая скорости \dot{x}_i в ряд по степеням $x_1 - x_1^p, x_2 - x_2^p, \dots$, ограничиваться членами первого порядка. Фактически речь идет о скорости затухания флуктуаций.

Таким образом, соотношения взаимности Онзагера относятся к линейной неравновесной термодинамике, т. е. к области явлений, близких к равновесным, для которых термодинамические силы и потоки связаны линейными соотношениями. Распространение термодинамики в нелинейную область является предметом активных исследований. Некоторые результаты можно найти в монографии [232].

2. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ СИЛ

Термодинамика необратимых процессов вводит новую движущую силу процесса диффузионного переноса — градиент химического потенциала вместо градиента концентрации.

Фактически этот вывод был сделан еще до применения теории Онзагера на основе использования понятия термодинамической активности (a_i) компонента реального раствора. Если в двух точках раствора активность i -того компонента различна, то различен и его химический потенциал (μ_i), поскольку

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ст}} + kT \ln a_i, \quad (293)$$

где $\mu_i^{\text{ст}}$ — химический потенциал компонента в стандартном состоянии, зависящий только от температуры.

При переходе атома i -того сорта из первой точки во вторую будет производиться работа, равная убыли свободной энергии: $A_i = -\Delta\mu_i$. Но работа равна произведению силы на путь, поэтому на атом действует сила такая, что $F_i \Delta x = -\Delta\mu_i$. В пределе, при $\Delta x \rightarrow 0$ $F_i = -\nabla\mu_i$, что совпадает с выражением (287).

Если на диффундирующий атом действует какая-либо внешняя сила F_i , то под действием этой силы атомы придут в направленное движение со средней скоростью $\langle v_i \rangle = U_i F_i$, где U_i — подвижность, т. е. скорость под действием единичной силы. В результате возникнет диффузионный поток, плотность которого составит $j_i = U_i F_i c_i$ (c_i — концентрация i -того компонента) или

$$j_i = -U_i c_i \nabla \mu_i. \quad (294)$$

При постоянной температуре в соответствии с выражением (293)

$$\nabla \mu_i = kT \nabla \ln a_i = kT \nabla \ln c_i \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right), \quad (295)$$

где $\gamma_i = a_i/c_i$ — коэффициент активности.

Подставляя выражение (295) в (294) для потока, получим

$$j_i = -U_i kT \nabla c_i - U_i kT \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i}. \quad (296)$$

Очевидно, выражение (296) передает изменение потока вещества под действием внешней силы — для этого случая первый закон Фика должен содержать дополнительный член:

$$j_i = -D_i^* \nabla c_i + \langle v_i \rangle c_i. \quad (297)$$

Сравнивая выражения (296) и (297), получаем, во-первых, известное соотношение между коэффициентом самодиффузии и подвижностью

$$D_i^* = U_i kT. \quad (298)$$

Кроме того, мы видим, что даже в отсутствие таких очевидных внешних сил, как электрической, силы тяжести и т. д., в реальном растворе появляется «внешняя» сила

$$F_i = -kT \nabla \ln \gamma_i. \quad (299)$$

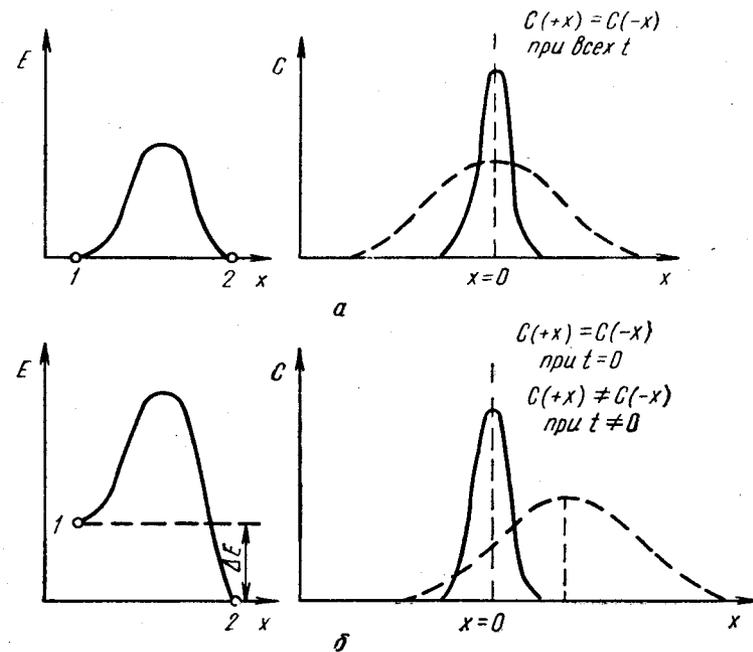


Рис. 46. Энергетические диаграммы (1, 2 — узлы решетки) и соответствующие концентрационные кривые (а — без внешних сил; б — с внешними силами)

Эта сила передает влияние на поток градиента собственного потенциального поля кристалла, в котором движется диффундирующий атом. Такого градиента нет при самодиффузии и им можно пренебречь, если раствор разбавлен, однако в неидеальном растворе его влияние может быть существенным. В процессе диффузии окружение атома меняется и, если взаимодействие нашего атома с атомами разного сорта нельзя считать одинаковым, то меняется его «эффективная» подвижность.

Таким образом, мы различаем «внешнюю» диффузионную силу ($-kT \nabla \ln \gamma$) от концентрационной ($-\nabla c_i$), которая соответствует энтропии смешения.

Это различие иллюстрирует рис. 46, на котором сопоставлены слева — энергетическая диаграмма (зависимость энергии потенциаль-

ного поля, в котором перемещается атом, от координаты; точки 1 и 2 соответствуют двум соседним плоскостям решетки) и справа — концентрационная кривая (зависимость концентрации диффундирующего вещества от координаты; сплошная линия соответствует исходному распределению в момент времени $t = 0$, пунктирная $t \neq 0$). Исходная концентрационная кривая во всех случаях отвечает диффузионному образцу типа «сэндвич».

Как мы уже видели, скачок атома при диффузии — термически активируемый процесс. Атом в процессе скачка преодолевает энергетический барьер. В отсутствие внешних сил (рис. 46, а) барьер для скачка симметричен, поэтому энергия, затрачиваемая на перемещение атома из некоторой плоскости в соседнюю слева или справа, — в среднем одна и та же. Одинаковы, следовательно, вероятности и частоты таких переходов. Тем не менее диффузионный поток возникает потому, что число атомов меняется от точки к точке — этому соответствует первый член в правой части уравнения (297). Концентрационная кривая симметрично размывается, ее центр остается в точке $x = 0$.

Появление же внешней силы приводит к нарушению симметрий барьера (рис. 46, б). Симметрия концентрационной кривой также нарушается, ее центр сдвигается.

Такое определение позволяет включить в число внешних сил наряду с электрической, силой тяжести и т. д. также силу, отражающую изменение взаимодействия между частицами вследствие изменения состава раствора.

Второй член в правой части уравнения (297) описывает также диффузию частиц в потоке жидкости или газа, или при смещении решетки как целого со скоростью v . Поскольку в этом случае добавочная скорость, которую приобретает частица любого сорта, — одна и та же, иногда выделяют эту часть потока отдельно и записывают уравнение (297) в виде

$$j_i = -D_i \nabla c_i + \langle v_i \rangle c_i + v c_i. \quad (300)$$

Для твердых тел такая ситуация не очень типична, однако она возникает, например, в опыте Киркендалла.

3. ДИФФУЗИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ И БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ (САМОДИФФУЗИЯ, ДИФФУЗИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ, ЭФФЕКТ КИРКЕНДАЛЛА)

Феноменологические уравнения

При постоянной температуре в системе, содержащей атомы двух сортов ¹ и вакансий, возникают три потока — два атомов и третий — вакансий. В соответствии с выражениями (285) и (287)

$$\left. \begin{aligned} j_1 &= -L_{11} \nabla \mu_1 - L_{12} \nabla \mu_2 - L_{13} \nabla \mu_3, \\ j_2 &= -L_{21} \nabla \mu_1 - L_{22} \nabla \mu_2 - L_{23} \nabla \mu_3, \\ j_3 &= -L_{31} \nabla \mu_1 - L_{32} \nabla \mu_2 - L_{33} \nabla \mu_3, \end{aligned} \right\} \quad (301)$$

¹ Растворителя и примеси; в однокомпонентной системе роль примеси могут играть радиоактивные атомы того же элемента, это — случай самодиффузии.

где μ_1 и μ_2 — химические потенциалы атомов сорта А и В;

$\mu_3 \equiv \mu_v$ — химический потенциал вакансий.

Потоки (301) не являются независимыми; если механизм диффузии — вакансионный, то сумма потоков должна быть равна нулю:

$$j_1 + j_2 + j_3 = 0, \quad (302)$$

или поток вакансий $j_3 \equiv j_v = -(j_1 + j_2)$.

Условие (302) выполняется при любых значениях $\nabla \mu_i$, поэтому

$$\left. \begin{aligned} L_{11} + L_{21} + L_{31} &= 0, \\ L_{12} + L_{22} + L_{32} &= 0, \\ L_{13} + L_{23} + L_{33} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (303)$$

С учетом выражения (303) и соотношений взаимности вместо (301) получим

$$\left. \begin{aligned} j_1 &= -L_{11} \nabla (\mu_1 - \mu_v) - L_{12} \nabla (\mu_2 - \mu_v), \\ j_2 &= -L_{12} \nabla (\mu_1 - \mu_v) - L_{22} \nabla (\mu_2 - \mu_v). \end{aligned} \right\} \quad (304)$$

Поток вакансий $j_v = -(j_1 + j_2)$, следовательно, может быть записан в виде

$$\begin{aligned} j_3 \equiv j_v &= -L_{13} \nabla (\mu_1 - \mu_v) - L_{23} \nabla (\mu_2 - \mu_v) = \\ &= -L_{13} \nabla (\mu_1 - \mu_2) - L_{33} \nabla (\mu_v - \mu_2) = \\ &= -L_{23} \nabla (\mu_2 - \mu_1) - L_{33} \nabla (\mu_v - \mu_1). \end{aligned} \quad (305)$$

Уравнения (304) и (305) позволяют проанализировать различные частные случаи. Мы будем в основном пользоваться схемой, предложенной в монографии [2].

Диффузия в однокомпонентной системе (самодиффузия)

Система (304) сильно упрощается, если предположить, что вакансии находятся в термодинамическом равновесии. Как мы видели, это не всегда так, однако в опытах по самодиффузии такую ситуацию можно осуществить.

Равновесные вакансии

Химический потенциал равновесных вакансий равен нулю. Поэтому система (304) примет вид (мы обозначаем атомы первого сорта буквой А, второго сорта радиоактивные — А*):

$$\left. \begin{aligned} j_A &= -L_{AA} \nabla \mu_A - L_{AA^*} \nabla \mu_{A^*}, \\ j_{A^*} &= -L_{AA^*} \nabla \mu_A - L_{A^*A^*} \nabla \mu_{A^*} \end{aligned} \right\} \quad (306)$$

При равновесии вакансий $j_v = 0$ и $j_A = -j_{A^*}$.

Раствор радиоактивных атомов в растворителе того же сорта, естественно, идеален, поэтому $\nabla \mu_A = kT \nabla \ln C_A$ и $\nabla \mu_{A^*} = kT \nabla \ln C_{A^*}$.

* Может быть также развит подход, при котором градиенты химических потенциалов не являются независимыми, а связаны (как при равновесии) уравнениями Гиббса—Дюгема.

Учитывая, что $\nabla C_A = -\nabla C_{A^*}$, исключим из формулы (306) ∇C_A и запишем выражения для потоков:

$$\left. \begin{aligned} j_A &= kT \left(\frac{L_{AA}}{C_A} - \frac{L_{AA^*}}{C_{A^*}} \right) \nabla C_{A^*}, \\ j_{A^*} &= -kT \left(\frac{L_{A^*A^*}}{C_{A^*}} - \frac{L_{AA^*}}{C_A} \right) \nabla C_{A^*}. \end{aligned} \right\} \quad (307)$$

В опытах измеряют поток радиоактивных атомов, равный по первому закону Фика:

$$j_{A^*} = -D_{A^*} \nabla C_{A^*}, \quad (308)$$

где D_{A^*} — коэффициент, измеряемый в этих опытах. Сравнивая выражения (308) и (307), видим, что он равен

$$D_{A^*} = kT \left(\frac{L_{A^*A^*}}{C_{A^*}} - \frac{L_{AA^*}}{C_A} \right). \quad (309)$$

Однако, хотя поток нерадиоактивных атомов измерить невозможно, мы знаем, что $j_A = -j_{A^*}$, поэтому коэффициент D_{A^*} равен также

$$D_{A^*} = kT \left(\frac{L_{AA}}{C_A} - \frac{L_{AA^*}}{C_{A^*}} \right). \quad (310)$$

Из формул (309) и (310) видно, что, если не пренебречь перекрестным коэффициентом (L_{AA^*}), измеряемый коэффициент не совпадает с коэффициентом самодиффузии (D_{AA}). Если же положить $L_{AA^*} = 0$, то

$$D_{A^*} = D_{A^*A^*} = kT \frac{L_{A^*A^*}}{C_{A^*}} = kT \frac{L_{AA}}{C_A} = D_{AA}. \quad (311)$$

Величина L_{AA}/C_A имеет смысл подвижности атомов A (u_A), а $\frac{L_{A^*A^*}}{C_{A^*}} = u_{A^*}$ — подвижности радиоактивных атомов A^* . Обе величины, естественно, равны друг другу и выполняется соотношение $D_i = u_i kT$.

Рассмотренное приближение ($L_{AA^*} = 0$) соответствует случаю отсутствия корреляции между скачками.

Если не пренебрегать перекрестным коэффициентом, то

$$D_{A^*} = kT \left(\frac{L_{A^*A^*}}{C_{A^*}} - \frac{L_{AA^*}}{C_A} \right) = kT \left(\frac{L_{AA}}{C_A} - \frac{L_{AA^*}}{C_{A^*}} \right).$$

В этом, как и в предыдущих уравнениях, C_A — число атомов в единице объема. Поскольку $C_{A^*} \ll C_A$, можно пренебречь членом L_{AA^*}/C_A по сравнению с $L_{A^*A^*}/C_{A^*}$ (членом L_{AA}/C_A по сравнению с L_{AA^*}/C_{A^*} во второй скобке пренебрегать нельзя, поскольку L_{AA^*} наверняка меньше $L_{A^*A^*}$ и L_{AA}). Тогда

$$D_{A^*} = D_{A^*A^*} \approx kT \frac{L_{A^*A^*}}{C_{A^*}} = kT \left(\frac{L_{AA}}{C_A} - \frac{L_{AA^*}}{C_{A^*}} \right) = f D_{AA} \quad (312)$$

и

$$f = 1 - \frac{C_A}{C_{A^*}} \frac{L_{AA^*}}{L_{AA}}. \quad (313)$$

Таким образом, измеряемый в опытах с радиоактивными изотопами коэффициент $D_{A^*} = D_{A^*A^*}$ меньше, чем истинный коэффициент самодиффузии (D_{AA}). Это различие определяется величиной перекрестного коэффициента L_{AA^*} , который показывает, что поток атомов A^* не остается безучастным к ∇C_A и, наоборот, иначе говоря, скачки атомов A^* зависят от скачков атомов A .

Уравнение (313) есть фактически феноменологическое определение фактора корреляции f при самодиффузии. Взаимодействие между потоками атомов радиоактивного и стабильного изотопа осуществляется через посредство вакансий. Вероятность того, что атом A^* совершит два неэффективных скачка (второй, обратный первому), зависит от вероятности обмена между соседней с ним вакансией и атомами стабильного изотопа (растворителя).

Истинный коэффициент самодиффузии (D_{AA}) нельзя измерить непосредственно, но можно рассчитать по D_{A^*} и фактору корреляции, который для самодиффузии известен (см. гл. IV).

Другой способ расчета коэффициента самодиффузии основан на связи между ним и коэффициентом диффузии вакансий (D_{vv}):

$$D_{AA} = N_v^p D_{vv}. \quad (314)$$

Чтобы получить эту формулу с помощью феноменологической теории, рассмотрим самодиффузию в металле, не содержащем радиоактивных атомов, но содержащем неравновесные вакансии.

Неравновесные вакансии

В отсутствие атомов A^* ($j_2 = 0$) и при условии, что $\mu_v \neq 0$, система (301) имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} j_A &= -L_{AA} \nabla \mu_A - L_{Av} \nabla \mu_v, \\ j_v &= -L_{Av} \nabla \mu_A - L_{vv} \nabla \mu_v. \end{aligned} \right\} \quad (315)$$

Так как $\mu_A = \mu_A^0 + kT \ln C_A$ и $\mu_v = kT \ln \frac{C_v}{C_v^p}$, то

$$\left. \begin{aligned} j_A &= -kT \frac{L_{AA}}{C_A} \nabla C_A - kT \frac{L_{Av}}{C_v} \nabla C_v, \\ j_v &= -kT \frac{L_{Av}}{C_A} \nabla C_A - kT \frac{L_{vv}}{C_v} \nabla C_v. \end{aligned} \right\} \quad (316)$$

При переходе от выражения (315) к (316) учтено, что в изотермической системе равновесная концентрация вакансий (C_v^p) не зависит от координат и $\nabla C_v^p = 0$. При вакансионном механизме диффузии $j_A + j_v = 0$ и в соответствии с выражением (303) $L_{AA} + L_{Av} = 0$ и $L_{Av} + L_{vv} = 0$, откуда следует, что

$$L_{AA} = -L_{Av} = L_{vv}. \quad (317)$$

Таким образом, систему можно охарактеризовать одним независимым коэффициентом. Выберем в качестве такого L_{AA} . Напомним, что в соответствии с первым законом Фика, согласно выражению (311),

$$D_{AA} = kT(L_{AA}/C_A)$$

Заметим, что общее число узлов постоянно, следовательно, $C_A + C_v = \text{const}$ и $\nabla C_v = -\nabla C_A$. Тогда вместо второго уравнения (316) получим $j_v = -kTL_{vv} \left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_A} \right) \nabla C_v$, откуда (с учетом $C_v \ll C_A$),

$$D_{vv} = kT \frac{L_{vv}}{C_v}. \quad (318)$$

Поскольку $L_{AA} = L_{vv}$, находим связь между коэффициентом самодиффузии (D_{AA}) и коэффициентом диффузии вакансий (D_{vv}):

$$D_{AA} = \frac{C_v}{C_A} D_{vv}. \quad (319)$$

Коэффициент D_{vv} можно найти экспериментально, например из опытов по кинетике изменения электросопротивления избыточных вакансий после закалки (гл. III), а затем рассчитать D_{AA} . Следует только иметь в виду, что рассчитанное значение будет отличаться от истинного, поскольку в условиях пересыщения решетки вакансиями $C_v \neq C_v^p$. Однако результат (319) справедлив и при $C_v \approx C_v^p$, когда $C_v/C_A \approx N_v^p$ (N_v^p — атомная доля равновесных вакансий; $C_A \approx C$ — общему числу узлов), так что действительно коэффициент самодиффузии

$$D_{AA} = N_v^p D_{vv}. \quad (320)$$

Диффузия в бинарных системах

Система уравнений (304) для потоков атомов растворителя (A) и растворенного вещества (B) имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} j_A &= -L_{AA} \nabla (\mu_A - \mu_v) - L_{AB} \nabla (\mu_B - \mu_v), \\ j_B &= -L_{AB} \nabla (\mu_A - \mu_v) - L_{BB} \nabla (\mu_B - \mu_v). \end{aligned} \right\} \quad (321)$$

Все потоки определены по отношению к средней скорости перемещения частиц:

$$\vec{v} = \frac{C_v \vec{v}_v + \sum_k C_k \vec{v}_k}{C}, \quad (322)$$

где C_v — число вакантных узлов в единице объема; C_k — число узлов, занятых атомами k -того сорта; \vec{v}_v и \vec{v}_k — соответствующие скорости в неподвижной (лабораторной) системе отсчета; $C = C_v + \sum_k C_k$ — общее число узлов в единице объема, принятое постоянным.

Для линейной задачи вектора скоростей совпадают или противоположны.

Уравнения (321) переходят в первый закон Фика при выполнении следующих условий: а) потоки атомов обоих сортов не взаимодей-

ствуют, $L_{AB} = 0$; б) вакансии находятся в равновесии, $C_v = C_v^p$, так что $\mu_v = 0$ (достаточно менее жесткого требования $\nabla \mu_v = 0$ — концентрация вакансий постоянна); в) раствор — идеальный, так что для обоих компонентов $\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln C_i$ и $\nabla \mu_i = kT \nabla \ln C_i$. Действительно, если все эти условия выполняются, то оба уравнения (321) можно записать в виде $j_i = -D_i \nabla C_i$, где

$$D_i = kT \frac{L_{ii}}{C_i} = kT u_i. \quad (323)$$

Мы нашли, таким образом, условия применимости первого закона Фика.

Откажемся от первого ограничения. Пусть потоки атомов взаимодействуют: $L_{AB} \neq 0$. Остальные условия сохраним. Проанализируем выражения для потоков j_A и j_B , полагая, что градиенты химических потенциалов атомов связаны уравнениями Гиббса—Дюгема:

$$C_A \nabla \mu_A + C_B \nabla \mu_B = 0. \quad (324)$$

Из выражений (321) и (323) следует, что

$$\left. \begin{aligned} j_A &= -kT \left(\frac{L_{AA}}{C_A} - \frac{L_{AB}}{C_B} \right) \nabla C_A, \\ j_B &= -kT \left(\frac{L_{BB}}{C_B} - \frac{L_{AB}}{C_A} \right) \nabla C_B. \end{aligned} \right\} \quad (325)$$

Переход от выражения (321) к (325), как и в случае самодиффузии, эквивалентен учету корреляции. В уравнениях (325) учтено, что скорость обмена атомов сорта A с вакансиями зависит также от скорости обмена атомов сорта B с вакансиями, поскольку в соответствии с выражением (303) $L_{AB} = -L_{BB} - L_{Av}$ или $L_{AB} = -L_{AA} - L_{Bv}$, а кинетические коэффициенты L_{Av} и L_{Bv} отражают взаимодействие потоков атомов обоих сортов и вакансий.

Отказ от третьего ограничения эквивалентен введению термодинамической активности. В реальном растворе $\mu_i = \mu_i^{\text{ct}} + kT \ln a_i$. Подстановка этого выражения в уравнения для потоков приведет в конечном счете к результату:

$$D_i = u_i kT \left(1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right), \quad (326)$$

где $\gamma_i = a_i/C_i$ — коэффициент активности.

Как было подробно показано в гл. III, предположение о том, что вакансии находятся в равновесии, во многих случаях оказывается неправильным, причем неравновесная концентрация (избыток или недостаток) вакансий может существовать достаточно долго.

Авторами монографии [2] была введена характеристика мощности источников или стоков (σ_v) как разница между числом вакансий, создаваемых и исчезающих в единице объема в единицу времени. По су-

ществу σ_v — это скорость образования или исчезновения вакансий; соответственно можно написать

$$\sigma_v = \frac{C_v - C_v^p}{\tau_v}, \quad (327)$$

где C_v — число вакансий в единице объема;

C_v^p — равновесное значение концентрации вакансий;

τ_v — среднее время жизни неравновесных вакансий.

Авторы работы [2] определили σ_v следующим образом:

$$\sigma_v = -A \frac{\mu_v}{T}, \quad (328)$$

где μ_v — химический потенциал вакансий, равный $kT \ln(C_v/C_v^p)$.

При сравнительно небольших пересыщениях $\ln(C_v/C_v^p) \approx \frac{C_v - C_v^p}{C_v^p}$.

так что

$$\sigma_v = -Ak \frac{C_v - C_v^p}{C_v^p}, \quad (329)$$

т. е. σ_v с точностью до множителя Ak совпадает с введенной в гл. III величиной пересыщения (недосыщения) решетки вакансиями. Сравнение выражений (328) и (329) показывает, что $A = -C_v^p/k\tau_v$, т. е. коэффициент A зависит от плотности источников и стоков, подвижности, энергии образования вакансий и от температуры. Если в кристалле устанавливается равновесная концентрация вакансий, то их химический потенциал (μ_v) и мощность источников (σ_v) обращаются в нуль.

Для атомов выполняется закон сохранения, так что

$$\frac{dC_k}{dt} = -\operatorname{div}(C_k \vec{v}_k) = -\operatorname{div} \vec{j}_k^0. \quad (330)$$

Индекс «0» при \vec{j}_k означает, что речь идет о потоке атомов k -того сорта в неподвижной системе отсчета. Однако вакансии могут не подчиняться закону сохранения. Для них

$$\frac{dC_v}{dt} = -\operatorname{div} \vec{j}_v^0 + \operatorname{div}(C \vec{v}), \quad (331)$$

где \vec{v} — средняя скорость перемещения атомов (скорость смещения решетки) в неподвижной системе отсчета, определяемая по формуле (322), а $C = C_v + \sum_k C_k$.

Очевидно, член $\operatorname{div}(C \vec{v})$ в выражении (331) описывает возникновение или исчезновение вакансий. Авторы монографии [2] показали, что

$$\sigma_v = \operatorname{div}(C \vec{v}). \quad (332)$$

В диффузионной зоне, т. е. в области, где возникают большие встречные потоки атомов, величина $\operatorname{div}(C \vec{v})$ может быть велика из-за большой мощности источников (или стоков). Иллюстрацией этого положения может служить эффект Киркендалла.

Эффект Киркендалла

В 1947 году Киркендалл после пяти лет экспериментальной работы надежно показал, что метки из молибденовой проволоки, помещенные на границе раздела между медью и латунью, содержащей около 30% Zn, сдвигаются в сторону латуни. Величина сдвига оказалась пропорциональной корню квадратному из времени и достаточно большой, так что ее нельзя было объяснить изменением объема¹

Киркендалл пришел к выводу, что поток атомов цинка из латуни превосходит встречный поток атомов меди в латунь, — именно это приводит к сдвигу меток. Таким образом, компоненты бинарного сплава диффундируют с разной скоростью; иначе говоря, их парциальные коэффициенты диффузии различны. Как справедливо отмечено в работе [28], в 1947 г. эта концепция была совершенно новой и не очевидной.

Эффект Киркендалла наблюдали впоследствии в разных системах и с разными метками. Он имеет весьма общий характер. Некоторые результаты будут приведены ниже.

Даркену принадлежит формальное описание эффекта Киркендалла, позволяющее рассчитать парциальные коэффициенты диффузии компонентов, если известен коэффициент взаимной диффузии (\tilde{D}) и скорость сдвига меток (v), совпадающая со скоростью течения решетки, как целого.

Согласно Даркену, если объем образца остается постоянным, то суммарные потоки обоих компонентов² (с учетом течения) равны друг другу, т. е. выполняется условие

$$-D_1 \frac{dC_1}{dx} + vC_1 = -D_2 \frac{dC_2}{dx} + vC_2. \quad (333)$$

Обозначим общее число мест в единице объема через C : $C \approx C_1 + C_2$ (при точной записи следует учитывать концентрацию вакансий C_v), тогда $C_i/C = N_i$ — молярной доле компонента и

$$v = (D_1 - D_2) \frac{dN_1}{dx}. \quad (334)$$

Коэффициент взаимной диффузии можно определить в соответствии с первым законом Фика как коэффициент пропорциональности

¹ При добавлении меди к латуни меняется плотность.

² Отметим, что суммарный поток определен по отношению к неподвижной (лабораторной) системе координат. Скорость течения решетки в этой системе (v) совпадает со средней атомной скоростью (322).

между суммарным потоком любого компонента и соответствующим градиентом концентрации, т. е.

$$\bar{D} = \frac{-D_1 \frac{dC_1}{dx} + vC_1}{\frac{dC_1}{dx}} = \frac{-D_2 \frac{dC_2}{dx} + vC_2}{\frac{dC_2}{dx}} \quad (335)$$

Подставляя в выражение (335) значение v из (334) и полагая число узлов (мест) в единице объема постоянным, вследствие чего $\frac{dC_1}{dx} = -\frac{dC_2}{dx}$, получим

$$\bar{D} = D_1 N_2 + D_2 N_1 \quad (336)$$

Уравнения (334) и (336) позволяют рассчитать D_1 и D_2 по \bar{D} и v в плоскости с концентрациями C_1 и C_2 .

Табл. 27 составлена на основании данных измерений, относящихся к металлам с г. ц. к. и о. ц. к. решетками. В последних эффект Киркендалла также наблюдается; раньше считали, что это не так. Скорость сдвига меток рассчитывали по величине сдвига (ξ) и времени (t): если $\xi \approx \sqrt{vt}$, то $v = \xi^2/2t$.

Таблица 27

Парциальные коэффициенты диффузии в некоторых системах

Система	$t, ^\circ\text{C}$	N_1	τ, r	$\xi, \text{см}$	Парциальные коэффициенты, $\text{см}^2/\text{с}$	D_1/D_2
Ag—Au	940	0,635	100	0,029	$7,3 \cdot 10^{-9}; 1,7 \cdot 10^{-9}$	4,3
Zn β —Ag	400	0,492	18	0,0037	$1,2 \cdot 10^{-7}; 3 \cdot 10^{-8}$	4,0
Mg δ —Al	425	0,51	194	0,00835	$3 \cdot 10^{-9}; 1,7 \cdot 10^{-9}$	1,8
Au—Pt	1020	0,967	100	0,0178	$5,6 \cdot 10^{-9}; 7,3 \cdot 10^{-11}$	77
Be—Ni	1200	0,99	8	0,0221	$7,8 \cdot 10^{-7}; 5 \cdot 10^{-9}$	157
Cu—Ni	1054	0,899	313	0,0140	$3,8 \cdot 10^{-10}; 2,9 \cdot 10^{-10}$	1,3
Zn α —Cu	785	0,225	24	0,0015	$5,1 \cdot 10^{-9}; 2,2 \cdot 10^{-9}$	2,3
Zn α —Cu	890	0,28	36	0,012	$6,3 \cdot 10^{-8}; 1,2 \cdot 10^{-8}$	5,3
Zn β —Cu	395	0,84	213	0,12	$4,7 \cdot 10^{-8}; 1,0 \cdot 10^{-9}$	47
U—Ti	950	0,82	36	0,0118	$4,7 \cdot 10^{-9}; 1,2 \cdot 10^{-9}$	3,9
U—Mo	1050	0,90	100	0,0126	$3,4 \cdot 10^{-8}; 1,3 \cdot 10^{-8}$	2,6
U—Nb	800	0,995	96	0,0166	$4 \cdot 10^{-10}; 2 \cdot 10^{-11}$	20
U—Zr	950	0,875	36	0,0159	$7,7 \cdot 10^{-9}; 6,5 \cdot 10^{-10}$	11,8
U—Zr	1075	0,95	36	0,0300	$3,7 \cdot 10^{-8}; 2,8 \cdot 10^{-9}$	12,8

Приведенные в табл. 27 парциальные коэффициенты, как и коэффициенты взаимной диффузии, относятся к плоскости определенного состава (третий столбец). Работ по изучению эффекта Киркендалла во всей области концентраций мало.

Хотя наличие эффекта Киркендалла принято рассматривать как один из важнейших аргументов в пользу вакансионного механизма диффузии, поскольку атомы разных сортов могут обмениваться местами с вакансиями с разной скоростью, в расчете Даркена вакансии

непосредственно не фигурируют. Обсуждение связи между эффектом Киркендалла и процессами возникновения — исчезновения вакансий было дано в работе [3].

На рис. 47 изображено положение инертных меток в плоскости $x = 0$ до начала диффузионного отжига (а) и после некоторого времени t , когда метки сдвинулись и $x \neq 0$ (б). Назовем плоскость, в которой расположены метки, — плоскостью Киркендалла (K); она смещается в лабораторной системе координат.

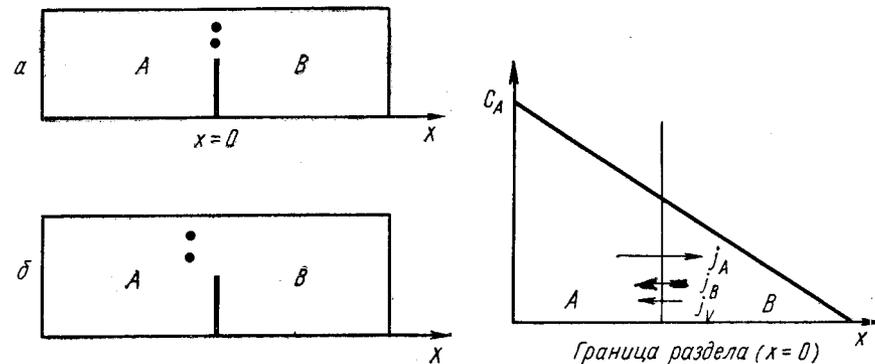


Рис. 47. Положение меток в плоскости $x = 0$ (вертикальная полоска) при $t = 0$ (а) и сдвиг меток в результате эффекта Киркендалла (б)

Рис. 48. Возникновение потока вакансий ($i_v = i_A - i_B$) в эффекте Киркендалла

Потоки через плоскость K можно записать без учета течения: $j_A = -D_A \nabla C_A$ и $j_B = -D_B \nabla C_B$. Поскольку $D_A \neq D_B$, то и $j_A \neq j_B$, если еще учесть, что $\nabla C_A = -\nabla C_B$.

Если общее число узлов постоянно в любом элементе объема (это предположение, которое было сделано и в выводе Даркена, исключает, например, возможность порообразования), то в соответствии с теорией Онзагера в бинарной системе с вакансиями поток последних

$$i_v = -(j_A + j_B) = (D_A - D_B) \nabla C_A \quad (337)$$

Если $D_A > D_B$, то атомов A уходит слева направо больше, чем справа приходит атомов B, и число вакансий слева от первоначальной плоскости раздела (в фазе A) возрастает. Это эквивалентно потоку вакансий, направленному справа налево (рис. 48). В результате в фазе A возникает избыток вакансий по сравнению с термодинамически равновесной их концентрацией. Лишние вакансии должны исчезнуть. Это возможно, например, в результате переползания дислокаций, так как при этом сохраняется число узлов в единице объема. Но это приводит к исчезновению атомных плоскостей и соответственно плоскость K приближается к левому краю образца, изображенного на рис. 47. Справа от первоначальной границы раздела (в фазе B) атомные плоскости появляются, чтобы восполнить недостаток вакансий. Результат — тот же: плоскость K удаляется от правого края кристалла.

! В расчете на единицу площади плоскость K смещается в единицу времени на объем $j_v \Omega$ (Ω — атомный объем; как и у Даркена, принимается, что все частицы имеют одинаковый атомный объем), т. е. скорость ее перемещения

$$v_k = \frac{d\xi_k}{dt} = j_v \Omega = (D_A - D_B) \Omega \nabla C_A$$

или

$$v_k = (D_A - D_B) \nabla N_A, \quad (338)$$

где $N_A = \Omega C_A$ — атомная доля компонента A в сплаве.

Полученный результат совпадает с уравнением (334) для скорости сдвига меток в теории Даркена. Таким образом, оба подхода (сдвиг меток определяется течением решетки или потоком вакансий) физически идентичны.

Бардин и Херринг [3] обсудили также механизм возникновения или исчезновения точечных дефектов, который приводит к замещению одних плоскостей решетки другими и смещению границы раздела. Поскольку это смещение одинаково вблизи поверхности, около границ зерен и внутри образца, они сделали предположение, что решающую роль в нем играют дислокационные источники и стоки вакансий. Предложенный ими механизм возникновения вакансий аналогичен механизму Франка—Рида и был рассмотрен в гл. III. Как видно из рис. 17, дислокация, закрепленная в точках A и B , восходит при поступлении к ней вакансий (плоскость скольжения перпендикулярна плоскости рисунка). Если есть избыточные вакансии, они аннигилируют по мере восхождения дислокации, которая все сильнее изгибается (положение $C_2, C_3 \dots$), пока (в положении C_5) образуется петля, ограничивающая область, в которой исчезает атомная плоскость. Оставшийся сегмент приводит к повторению процесса. Так работают источники Бардина—Херринга.

Отклонения от расчетных формул чаще всего связаны с образованием пор, которые также являются внутренними стоками вакансий. Соответственно поры образуются там, где скорость исчезновения вакансий (σ_v) максимальна — эта область всегда находится вблизи плоскости K со стороны быстрого компонента.

Процесс образования пор в диффузионной зоне обсуждался в гл. III. Этот процесс был весьма детально изучен в работах Гегузина [127], который разделил эффекты Френкеля (порообразование) и Киркендалла. Последний, таким образом, сводится к поглощению избыточных вакансий дислокациями, что приводит к диффузионному восхождению дислокаций и сопровождается смещением исходной границы раздела между компонентами диффузионной пары.

Следует вместе с тем отметить, что образование пор не является обязательной чертой эффекта Киркендалла. В зависимости от условий проведения эксперимента эффекты Киркендалла и Френкеля могут проявляться в разной мере или вообще не проявляться. Так,

приложением внешнего давления всестороннего сжатия¹ можно подавить эффект Френкеля.

Как и при выводе уравнений Фика, в анализе Даркена пренебрегают взаимодействием потоков компонентов между собой и предполагают, что вакансии находятся в термодинамическом равновесии ($\mu_v \approx 0$).

Как было показано выше, пренебрежение взаимодействием потоков означает фактически неучет фактора корреляции. Маннинг [115] показал, что введение этого фактора, который он назвал «вакансионным ветром», увеличивает поток быстрого компонента (A) и его парциальный коэффициент диффузии (D_A). Соответственно предсказываемое смещение плоскости K увеличится примерно на 28% в г. ц. к. ($f^{-1} = 1,28$) и еще в большей степени в других (в кристалле с решеткой алмаза — вдвое). Влияние этого фактора на коэффициент взаимной диффузии меньше: если D_A и D_B различаются в три раза или меньше, то поправка при диффузии в г. ц. к. решетке меньше 7% (в кристалле с решеткой алмаза меньше 25%). Величина поправки возрастает с приближением N_A к N_B и с увеличением D_A/D_B . Максимальное ее значение равно f^{-1} , где f — фактор корреляции.

Химический потенциал вакансий не равен точно нулю, иначе равнялась бы нулю скорость их образования (или исчезновения). Согласно выражению (328), $\sigma_v = -A \frac{\mu_v}{T}$; величина σ_v может быть велика даже при очень малых μ_v , так как A — большая величина. Действительно, $A = C_v^0 / kT_v \approx 10^{24} / 10^{-16} \cdot 10^{-2} = 10^{42}$ вакансий·гр / м³·эрг·с (при $T \approx T_{пл}$).

Примем, что пересыщение вакансиями составляет 1%, тогда $\mu_v / T = k \ln(C_v / C_v^0) \approx 10^{-16} \cdot 10^{-2} = 10^{-18}$ эрг/град и, следовательно, $|\sigma_v| \approx 10^{24}$ вакансий/м³·с.

Предположение о равновесной концентрации вакансий физически означает, что все 10^{24} вакансий каждую секунду успевают исчезать на дислокационных стоках. Формально же это значит, что в уравнении (331) $\frac{\partial C_v}{\partial t} = -\text{div } \vec{j}_v^0 + \text{div } (\vec{C}\vec{v})$ член $\partial C_v / \partial t$ в левой части мал и в диффузионной зоне выполняется соотношение

$$\sigma_v \equiv \text{div } (\vec{C}\vec{v}) = \text{div } \vec{j}_v^0. \quad (339)$$

Однако если по каким-либо причинам компенсация (т. е. сток избыточных вакансий) не обеспечивается, то в расчеты следует вводить поправки.

Если раствор, образующийся при взаимной диффузии, не является идеальным, то парциальные коэффициенты (D_i) в уравнениях Даркена содержат термодинамический множитель $D_i = u_i kT (1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln C_i)$, так что если смешивание компонентов приводит

¹ Нгуен Чонг Бао. Исследование влияния малых давлений всестороннего сжатия на процессы в диффузионной зоне. Автореф. канд. дис. Харьков, 1969.

* 1 эрг = 10^{-7} Дж.

к уменьшению энтальпии системы (теплота смешения отрицательна), то усиливается тенденция ко взаимной диффузии и парциальные коэффициенты растут.

Таким образом, для подробного анализа процесса взаимной диффузии необходимо, кроме \tilde{D} и v , знать еще зависимость коэффициента активности от концентрации. Анализ [133] показал, что результаты расчета по уравнениям Даркена достаточно хорошо согласуются с опытом во всяком случае для твердых растворов с г. ц. к. решеткой и в пределах погрешности существующих методов определения \tilde{D} для металлических систем (20—30%). Согласие хуже для твердых растворов с о. ц. к. решеткой.

Особый интерес представляет анализ ситуации, когда скорость перехода меток велика, следовательно, $D_1 \gg D_2$, а концентрации компонентов отличаются не слишком сильно ($N_1 \approx N_2$). Именно это наблюдалось в работах [134, 7; с. 56]: в первой работе — для взаимной диффузии в β -латуни (г. ц. к. решетка), а во второй — для систем типа Nb—V, Mo—Ti и т. д. (о. ц. к. решетка). Совместное решение уравнений Даркена для \tilde{D} и v привело в обоих случаях к отрицательным значениям одного из парциальных коэффициентов (D_2).

Действительно, рассмотрим случай, когда $v/\nabla N_1 > \tilde{D}/N_2$ (именно так было в указанных работах). Из формулы (336) следует, что

$$D_1 = \frac{\tilde{D}}{N_2} - D_2 \frac{N_1}{N_2}.$$

Учтем теперь выражение (334) и получим

$$D_2 = \tilde{D} - \frac{vN_2}{\nabla N_1}. \quad (340)$$

Тщательно проанализировав все упомянутые выше возможные источники ошибок в уравнениях Даркена, включая термодинамический множитель, который в принципе может быть отрицательным, авторы вышеназванных работ пришли к выводу, что не могут найти причин появления не имеющих физического смысла отрицательных парциальных коэффициентов.

В этой связи одним из авторов этой монографии (совместно с Л. С. Швиндлерманом) ситуация, складывающаяся при эффекте Киркендалла, была обсуждена с учетом осмотического эффекта.

Известно, что разница подвижностей компонентов бинарного жидкого раствора приводит к возникновению в растворе осмотического давления. Это — термодинамический эффект в том смысле, что причиной его возникновения является стремление системы к выравниванию химических потенциалов компонентов во всех точках раствора, поэтому величина осмотического давления зависит от разницы химических потенциалов (в разбавленном растворе — концентраций) и обращается в нуль, когда концентрации совпадают. Однако осмотическое давление реализуется благодаря кинетическим причинам — разнице подвижностей. Поэтому оно растет при увеличении разницы

подвижностей компонентов и обращается в нуль, когда подвижности совпадают, даже при наличии разницы концентраций.

Теория осмотических эффектов в растворах была развита для жидкостей, однако аналогичные эффекты должны наблюдаться и в твердых растворах. В рассмотренной выше (гл. III) работе [113] показано, что осмотическое давление возникает при быстрой диффузии примеси по границе зерна (и медленном отсосе в зерно).

Перемещение компонентов с различной скоростью особенно типично для взаимной диффузии в металлах. Как мы видели выше, при рассмотрении взаимной диффузии в бинарных системах, движущей силой диффузионного перемешивания считают градиенты химических потенциалов компонентов ($\nabla \mu_i$), однако в них учитывают только энтропийный член ($kT \nabla \ln C_i$) с поправкой на неидеальность ($1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln C_i$), что и приводит к уравнениям Даркена. В общем случае $\nabla \mu_i$ содержит также член, пропорциональный градиенту давления — $v_i \nabla p$, где v_i — парциальный объем (если парциальные объемы всех компонентов одинаковы, то $v_i = \Omega$). Этот член, как правило, не учитывают, считая $p = \text{const}$. При наличии осмотического давления это неверно.

Рассмотрим процесс взаимной диффузии, введя в выражение для движущей силы (302) член, учитывающий градиент давления:

$$X_i = -kT \nabla \ln C_i - v_i \nabla p. \quad (341)$$

Напишем выражения для потоков в неподвижной системе координат, как и Даркен, пренебрегая перекрестными членами ($L_{12} = L_{21} = 0$) и полагая, что $\nabla C_1 = -\nabla C_2$:

$$\left. \begin{aligned} j_1^0 &= -L_{11} \left(\frac{kT}{C_1} \nabla C_1 + \Omega \nabla p \right), \\ j_2^0 &= -L_{22} \left(-\frac{kT}{C_2} \nabla C_2 + \Omega \nabla p \right). \end{aligned} \right\} \quad (342)$$

Из условия постоянства объема $j_1^0 + j_2^0 = 0$ следует, что

$$\nabla p = kT \frac{L_{22}/C_2 - L_{11}/C_1}{\Omega (L_{11} + L_{22})} \nabla C_1. \quad (343)$$

Так как согласно выражению (323) $L_{ii} = D_i C_i / kT$, то

$$\nabla p = \frac{kT}{\Omega} \frac{D_2 - D_1}{D_1 C_1 + D_2 C_2} \nabla C_1. \quad (344)$$

Из соотношения (344) видно, что возникающий градиент давления пропорционален разности парциальных коэффициентов диффузии и исчезает в отсутствие градиента концентрации, поэтому он обращается в нуль на концах образца.

Определим скорость (v) перемещения плоскости, соответствующей составу (C_1, C_2) как

$$v = uF, \quad (345)$$

где $F = -\Omega \nabla p$ — сила, вызывающая перемещение;

u — средняя подвижность атомов:

$$\begin{aligned} \bar{u} &= u_1 \frac{C_1}{C_1 + C_2} + u_2 \frac{C_2}{C_1 + C_2} = \\ &= \frac{L_{11}}{C_1} \frac{C_1}{C_1 + C_2} + \frac{L_{22}}{C_2} \frac{C_2}{C_1 + C_2} = \frac{L_{11} + L_{22}}{C_1 + C_2}. \end{aligned} \quad (346)$$

Из выражений (344)—(346) получим

$$v = (D_1 - D_2) \nabla N_1. \quad (347)$$

Результат точно совпадает с результатами Даркена (334) и Бардина (338). Это показывает, что два способа описания, вводящих ∇p или поток вакансий, физически эквивалентны.

Вводя \tilde{D} через поток $j_1^\circ = -\tilde{D} \nabla C_1$, получим

$$\tilde{D} = kT \frac{C_1 + C_2}{C_1 C_2} \frac{L_{11} L_{22}}{L_{11} + L_{22}}$$

или

$$\frac{1}{\tilde{D}} = \frac{N_1}{D_2} + \frac{N_2}{D_1}. \quad (348)$$

Результат, полученный для \tilde{D} , отличается от результата Даркена (334). Отличие двух коэффициентов взаимной диффузии [назовем коэффициент, рассчитанный по формуле (348), $D_{\text{осм}}$ в отличие от \tilde{D} , рассчитанного по формуле (336), т. е. в соответствии с теорией Даркена] максимально при $N_2 = N_1$, исчезает при N_1 или $N_2 \rightarrow 0$ и растет при увеличении отношения парциальных коэффициентов диффузии. Если разница D_1 и D_2 невелика, то отношение $D_{\text{осм}}/\tilde{D}$ близко к единице (так, при $D_1/D_2 = 2$, $(D_{\text{осм}}/\tilde{D})_{\text{млп}} = 0,89$) и различие не выходит за пределы точности существующих экспериментов.

В табл. 28 приведены парциальные коэффициенты диффузии компонентов для некоторых систем из числа, вошедших в табл. 27.

Таблица 28

Сравнение осмотической концепции с теорией Даркена

Система	$t, ^\circ\text{C}$	N_1	Парциальные коэффициенты диффузии		
			$D_1, D_2, \text{см}^2/\text{с}$ по формуле (334)	D_1/D_2	$D_1, D_2, \text{см}^2/\text{с}$ по формуле (348)
Ag—Au	940	0,635	$7,3 \cdot 10^{-9}; 1,7 \cdot 10^{-9}$	4,3	$8,4 \cdot 10^{-9}; 2,8 \cdot 10^{-9}$
Cu—Ni	1054	0,899	$3,8 \cdot 10^{-10}; 2,9 \cdot 10^{-10}$	1,3	$3,8 \cdot 10^{-10}; 2,9 \cdot 10^{-10}$
Zn α —Cu	785	0,225	$5,1 \cdot 10^{-9}; 2,2 \cdot 10^{-9}$	2,3	$5,5 \cdot 10^{-9}; 2,6 \cdot 10^{-9}$
Mg—Al	425	0,51	$3 \cdot 10^{-9}; 1,7 \cdot 10^{-9}$	1,8	$3,2 \cdot 10^{-9}; 1,9 \cdot 10^{-9}$
U—Mo	1050	0,90	$3,4 \cdot 10^{-8}; 1,3 \cdot 10^{-8}$	2,6	$3,5 \cdot 10^{-8}; 1,4 \cdot 10^{-8}$
U—Nb	800	0,995	$4 \cdot 10^{-10}; 2 \cdot 10^{-11}$	20	$4 \cdot 10^{-10}; 2 \cdot 10^{-11}$
Au—Pt	1020	0,967	$5,6 \cdot 10^{-9}; 7,3 \cdot 10^{-11}$	77	$5,8 \cdot 10^{-9}; 2,5 \cdot 10^{-10}$

D_1 и D_2 рассчитаны по формулам Даркена и (348). Во всех случаях, кроме последнего, результаты расчета удовлетворительно согласуются. В последнем случае (Au—Pt) $D_1/D_2 = 77$. Результаты расчета D_1 совпадают, а D_2 — отличаются в три раза. Поскольку $N_2 \approx 0,03$, то раствор можно считать разбавленным ($\partial \ln \gamma_i / \partial \ln C_i = 0$) и рассчитать D_2 из независимого эксперимента с радиоактивными изотопами. По данным, приведенным в работе [135], $D_2^* = 3,8 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, таким образом, $D_2^*/D_2 = 1,5$ для расчета по формуле (348) и 5,3 по формуле (334). В литературе приведены и другие случаи, когда $D_1/D_2 \gg 1$ (см. табл. 27). Во всех этих случаях расчет по осмотической теории дает более высокие значения D_2 [например, для Be—Ni, при 900°C , $N_1 = 0,99$, $D_1/D_2 = 112$ по Даркено и 59 по формуле (348)], однако независимые эксперименты по D_2^* отсутствуют.

Из формул (334) и (348) видно, что при $D_1 \gg D_2$, если $N_1 \approx N_2$, скорость перемешивания в теории Даркена определяется диффузией быстрого ($\tilde{D} \approx N_2 D_1$), а в осмотической — медленного компонента ($D_{\text{осм}} \approx D_2/N_1$). Аналогичная ситуация возникает при диффузии двух катионов с различной подвижностью в ионном кристалле. Требование электронейтральности приводит в этом случае к возникновению «диффузионного потенциала» и электрического поля, которое меняет потоки компонентов. Градиент диффузионного потенциала, как и градиент давления, зависит от разности парциальных коэффициентов диффузии катионов и исчезает после выравнивания концентрации.

Легко показать, что расчет по формуле (348) никогда не приводит к отрицательным парциальным коэффициентам. Действительно ($\tilde{D} = D_{\text{осм}}$) из выражения (348):

$$D_1 = \frac{N_2 D_{\text{осм}} D_2}{D_2 - N_1 D_{\text{осм}}}. \quad (349)$$

Подставляя выражение (349) в выражение для v , получим

$$\frac{v}{\nabla N_1} = \frac{D_{\text{осм}} D_2 - D_2^2}{D_2 - D_{\text{осм}} N_1}$$

и, следовательно,

$$D_2^2 + \left(\frac{v}{\nabla N_1} - D_{\text{осм}} \right) D_2 - \frac{v}{\nabla N_1} N_1 D_{\text{осм}} = 0. \quad (350)$$

Решение уравнения (350) имеет вид:

$$D_2 = - \left(\frac{v}{\nabla N_1} - D_{\text{осм}} \right) \pm \left(\frac{v}{\nabla N_1} - \tilde{D}_{\text{осм}} \right) \sqrt{1 + \frac{4 \frac{v}{\nabla N_1} N_1 D_{\text{осм}}}{\left(\frac{v}{\nabla N_1} - D_{\text{осм}} \right)^2}}. \quad (351)$$

Если $\frac{v}{\nabla N_1} > \frac{D_{осм}}{N_2}$, то

$$\sqrt{1 + \frac{4 \frac{v}{\nabla N_1} N_1 D_{осм}}{\left(\frac{v}{\nabla N_1} - D_{осм}\right)^2}} \approx 1 + \frac{2 \frac{v}{\nabla N_1} N_1 D_{осм}}{\left(\frac{v}{\nabla N_1} - D_{осм}\right)^2}$$

и, следовательно, положительный корень выражения (351):

$$D_2 = 2 \frac{\frac{v}{\nabla N_1} N_1 D_{осм}}{\frac{v}{\nabla N_1} - D_{осм}} \approx 2 N_1 D_{осм} > 0. \quad (352)$$

Таким образом, парциальные коэффициенты в осмотической теории не становятся отрицательными даже при больших скоростях сдвига меток.

Возможно, что осмотический эффект при взаимной диффузии есть следствие сильной корреляции, которая никак не учитывается в теории Даркена. Развитое здесь приближение нуждается в дополнительной экспериментальной проверке. Если концепция осмотического давления выдержит эту проверку, она может оказаться полезной для построения общей теории процессов переноса в твердых телах.

4. МНОГОКОМПОНЕНТНАЯ ДИФфуЗИЯ

В принципе теория Онзагера позволяет полностью описать диффузионные процессы в системе, содержащей любое число (n) компонентов. Однако если число компонентов растет как n , то число кинетических коэффициентов как n^2 . Соотношения взаимности не меняют дела; легко видеть, что ввиду симметрии матрицы кинетических коэффициентов число независимых коэффициентов L_{ik} уменьшается, но все-таки равно $\frac{n(n+1)}{2}$. Естественно, что такое описание является в значительной степени формальным, тем более что пренебрегать перекрестными коэффициентами в многокомпонентных системах в большинстве случаев нельзя, поскольку именно они (L_{12} , L_{13} , L_{23} и т. д. и соответствующие D_{12} , D_{13} , D_{23} и т. д.) вызывают интерес исследователей.

Переход от формального описания к физическому пониманию и приложениям требует знания большого числа кинетических и термодинамических параметров систем, и до сих пор между этими двумя этапами понимания существует серьезный разрыв. Однако за последние годы ситуация заметно улучшилась. Благодаря появлению новых — все более точных и достаточно быстрых — экспериментальных методов исследования (в первую очередь следует назвать метод локального рентгеноспектрального анализа) появилась возможность интерпретации кинетических коэффициентов по крайней мере для тройных систем. Интерпретация в данном случае означает умение выразить эти коэффициенты через другие характеристики систем,

которые могут быть измерены независимо (подвижности, коэффициенты активности и т. д.). Современное состояние вопроса достаточно полно отражено в монографии [233].

Хотелось бы согласиться с «личной» точкой зрения Киркалди, высказанной им в обзоре [136], что при исследовании n -компонентных систем почти не возникает новых фундаментальных проблем по сравнению с бинарными. Наибольшую роль в этом плане играет взаимодействие между атомами примесей, являющихся компонентами раствора. Термодинамические характеристики этого взаимодействия, приводящего к образованию комплексов атомов примеси и выделению фаз, и кинетические особенности распада твердых растворов существенно влияют на диффузионные процессы в многокомпонентных системах.

5. ТЕРМОДИФфуЗИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Среди перекрестных эффектов переноса, связанных с наличием других градиентов, кроме градиентов концентраций (или химических потенциалов) компонентов, наибольшее значение для металлов приобрели перенос вещества (ионов) в электрическом (электроперенос) и в температурном полях (термодиффузия). Исследование обоих эффектов позволяет получить уникальную информацию о деталях диффузионного скачка, в частности об активированном комплексе.

Теории электропереноса посвящена монография Фикса [137]. Мы ограничимся лишь кратким описанием термодиффузии в твердых металлах и металлических твердых растворах. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках подробно рассмотрены в монографии [138].

Феноменологическое описание

Под влиянием градиента температуры в первоначально однородном твердом растворе возникает градиент концентрации. Это явление и называют термодиффузией или эффектом Соре. Очевидно, что для полного описания термодиффузии в бинарной системе необходимо рассмотреть четыре потока: атомов растворителя и растворенного вещества, вакансий и энергии (тепла). Мы ограничимся, однако, более простым случаем двух потоков — растворенного вещества (j_1) и тепла ($j_2 \equiv j_T$). Такое описание справедливо для твердых растворов внедрения, в которых диффузия происходит по межузельному механизму и подвижность примеси много больше подвижности растворителя, а также для термодиффузии в однокомпонентной системе¹. Однако оно оказывается применимым и для бинарного раствора, в котором примесь диффундирует по вакансиям, если поток атомов примеси определен по отношению к потоку растворителя.

Кинетические уравнения Онзагера следует записать в виде:

$$\begin{cases} j_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \\ j_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2, \end{cases} \quad (353)$$

¹ Растворенное вещество — вакансии; поток вакансий равен по величине и обратен по знаку потоку атомов растворителя: $j_v = -j_1$.

а термодинамические силы в соответствии с выражением (288) и (289) $X_1 = -T \nabla \left(\frac{\mu}{T} \right)$, где μ — химический потенциал растворенного компонента, или $X_1 = -\nabla_T \mu + \frac{\bar{H}}{T} \nabla T$ (\bar{H} — парциальная энтальпия, рассчитанная на один атом) и $X_2 = -\frac{1}{T} \nabla T$.

Как было указано, определенный таким образом поток энергии (тепла) включает в себя поток энтальпии частиц растворенного компонента и не совпадает с определяемым на опыте. Поэтому целесообразно провести операцию переформулировки диффузионной силы и одновременно исключить из j_2 поток энтальпии [139].

Введем новые термодинамические силы: $X'_1 = -\nabla_T \mu$ и $X'_2 = X_2$. Старые силы выразятся через новые так: $X_1 = X'_1 - \bar{H} X'_2$ и $X_2 = X'_2$. Подставляя X_1 и X_2 в выражение (353), получим

$$\left. \begin{aligned} j_1 &= L_{11} X'_1 + (L_{12} - L_{11} \bar{H}) X'_2, \\ j_2 &= L_{21} X'_1 + (L_{22} - L_{21} \bar{H}) X'_2. \end{aligned} \right\} \quad (354)$$

Заметим, что, заменив диффузионную силу, мы потеряли симметрию перекрестных коэффициентов, теперь $L_{12} \neq L_{21}$. Введем новые потоки: $j'_1 = j_1$, но $j'_2 = j_2 - \bar{H} j_1$. Легко показать, что

$$\left. \begin{aligned} j'_1 &= L_{11} X'_1 + (L_{12} - \bar{H} L_{11}) X'_2, \\ j'_2 &= (L_{21} - \bar{H} L_{11}) X'_1 + (L_{22} - 2\bar{H} L_{12} + \bar{H}^2 L_{11}) X'_2. \end{aligned} \right\} \quad (355)$$

Из формулы (355) следует, что если $L_{12} = L_{21}$, то $L'_{12} = L'_{21}$. Таким образом, вводя одновременно новую диффузионную силу и новый поток тепла, совпадающий с экспериментально измеряемым, мы сохраняем соотношения взаимности Онзагера — симметрию кинетических коэффициентов.

Опустим штрихи и индекс T при $\nabla \mu$, означающий дифференцирование при постоянной температуре, и запишем систему (355) в виде

$$\left. \begin{aligned} j_1 &= -L_{11} \nabla \mu - \frac{L_{12}}{T} \nabla T, \\ j_2 &= -L_{21} \nabla \mu - \frac{L_{22}}{T} \nabla T. \end{aligned} \right\} \quad (356)$$

Если первоначально концентрация примеси во всех точках образца была постоянной ($\nabla C = 0$)*, то под влиянием градиента температуры возникает поток вещества (j_1) даже в отсутствие градиента концентрации (второй член справа в уравнении для j_1). Это приводит к появлению градиента концентрации и встречного (диффузионного) потока (первый член справа в уравнении для j_1), который нарастает до тех пор, пока не уравновесит термодиффузионный поток $\left(-\frac{L_{12}}{T} \nabla T \right)$. В результате устанавливается стационарное

состояние, когда суммарный поток вещества отсутствует: $j_1 = 0$. Разумеется, что поток тепла в стационарном состоянии сохраняется $j_2 \neq 0$.

Из условия стационарности ($j_1 = 0$) следует, что

$$\nabla \mu_{ст} = -\frac{L_{12}}{L_{11} T} \nabla T. \quad (357)$$

Введем тепло переноса (Q^*) как отношение потока тепла к потоку вещества в отсутствие температурного поля:

$$Q^* = \left(\frac{j_2}{j_1} \right)_{\nabla T=0}. \quad (358)$$

Как следует из определения, тепло переноса — это тепло, переносимое одной частицей в изотермическом случае. Подставляя выражение (356) в (358) и учитывая соотношения взаимности, получим

$$Q^* = \frac{L_{12}}{L_{11}}. \quad (359)$$

Следовательно,

$$\nabla \mu_{ст} = -\frac{Q^*}{T} \nabla T \quad (360)$$

или для разбавленного раствора

$$\frac{d \ln C_{ст}}{dT} = -\frac{Q^*}{kT^2}. \quad (361)$$

Формула (361) описывает распределение концентрации растворенного вещества в стационарном состоянии; при $Q^* > 0$ концентрация возрастает на холодном конце; при $Q^* < 0$ — на горячем.

Если бы мы сохранили старую термодинамическую силу $X_1 = -T \nabla \left(\frac{\mu}{T} \right)$, то тепло переноса по формуле (359) $Q^* = L'_{21}/L'_{11}$ было бы связано с теплом переноса $Q^* = L_{21}/L_{11}$ соотношением $Q^{*'} = Q^* - \bar{H}$, которое легко получить из формулы (355). Действительно,

$$Q^{*'} = \left(\frac{j'_2}{j'_1} \right)_{X'_{2=0}} = \frac{L_{21} - \bar{H} L_{11}}{L_{11}} = \frac{L_{21}}{L_{11}} - \bar{H} = \frac{L_{12}}{L_{11}} - \bar{H} = Q^* - \bar{H}. \quad (362)$$

Через тепло переноса можно выразить поток вещества в нестационарном состоянии:

$$j_1 = -L_{11} (\nabla \mu - Q^* \nabla \ln T). \quad (363)$$

Или, вспоминая, что $L_{11} = \frac{DC}{kT}$, где D — коэффициент диффузии, а C — концентрация примеси,

$$j_1 = -\frac{DC}{kT} (\nabla \mu - Q^* \nabla \ln T). \quad (364)$$

* Для разбавленного раствора $\nabla \mu = kT \nabla \ln C = \frac{kT}{C} \nabla C$.

Таким образом, имеются два экспериментальных способа определения тепла переноса. Первый — по распределению концентрации в стационарном состоянии, с помощью уравнения (361) или (360). Второй — по величине потока, если $\nabla\mu = 0$ или во всяком случае выполняется условие $\nabla\mu \ll Q^* \nabla \ln T^*$.

Так, при диффузии водорода в Fe_α [140] при комнатной температуре ($\nabla \ln C = 1 \text{ см}^{-1}$, $Q^* = -10\,000 \text{ кал/г-атом}$ и $\nabla \ln T = 3,33 \text{ см}^{-1}$) $\nabla\mu = kT \nabla \ln C = 4,2 \cdot 10^{-14} \text{ дин/атом}$, а $Q^* \nabla \ln T = 2,3 \times 10^{-12} \text{ дин/атом}$. В этом случае $\frac{j_1}{\nabla \ln T} = + \frac{Q^*}{kT} DC$.

Уравнения (356) и (363) позволяют также выразить кинетические коэффициенты через теплопроводность в стационарном состоянии (λ_{ct}). Действительно, заменяя $\nabla\mu_{ct}$ через $-Q^* \nabla \ln T$, получим $j_2 = (L_{12}Q^* - L_{22}) \nabla \ln T = -\lambda_{ct} \nabla T$, откуда

$$\lambda_{ct} = \frac{L_{22} - L_{12}Q^*}{T}. \quad (365)$$

Аналогичным способом можно ввести обычную теплопроводность (при $\nabla C = 0$): $\lambda_0 = L_{22}/T$, так что $\lambda_0 - \lambda_{ct} = (L_{12}/T) \cdot Q^*$.

Таким образом, можно провести ряд опытов, результаты которых позволят найти все кинетические коэффициенты (L_{11} , L_{12} , L_{22}). Теория Онзагера позволяет также установить связи между результатами различных экспериментов. Например,

$$\lambda_0 - \lambda_{ct} = \frac{L_{12}}{T} Q^* = L_{11} \frac{L_{12}}{L_{11}} \frac{Q^*}{T} = L_{11} \frac{(Q^*)^2}{T} = \frac{DC (Q^*)^2}{kT^2}$$

и т. д.

В более сложных задачах, с большим числом потоков, экспериментальных данных не хватает для определения всех кинетических коэффициентов (поскольку число последних пропорционально квадрату числа потоков), но установить связи все-таки удастся. Внешне эти связи похожи на термодинамические [например, уравнение (361) похоже на уравнение, описывающее зависимость растворимости от температуры], но в них входят кинетические параметры. Таким кинетическим параметром является и тепло переноса.

В табл. 29 приведены некоторые результаты измерения тепла переноса в твердых растворах внедрения, а в табл. 30 — замещения [140]. Данные разных авторов отличаются довольно сильно и сделать какие-либо общие выводы представляется затруднительным. Теплоты переноса примесей различаются и по величине, и по знаку даже для одного растворителя (во всяком случае для примесей замещения). У переходных металлов можно отметить тенденцию к большим $|Q^*|$.

Помимо рассмотренного были развиты и более строгие способы описания [140], связанные с учетом потоков атомов растворителя и вакансий, причем вакансии и атомы можно считать независимыми

* Такая ситуация возникает при исследовании термодиффузии вакансий в однокомпонентном образце — мы обсудим ее ниже.

Таблица 29

Теплоты переноса для примесей внедрения

Примесь	Растворитель	Q^* , ккал/г-атом
H, D	Fe_α	От -8 до -5,5*
C	Fe_α	-24
N	Fe_α	-18
C	Fe_γ	-2
H, D	Ni	От -1,5 до -0,2*
H	$Fe_{0,6}Ni_{0,4}$	От -1,7 до -1,2*
H	Zr β	От +3,5 до +6*
H	ZrH $_{1,76}$	+0,5
H	ZrH $_{1,69}$	+1,3
O	Zr β	+20
H	Zr α	+5,7±0,5
D	Zr α	+6,5
H	Ti α	+5,3
Ag	Bi_2Te_3	+6,1±0,9

* Q^* зависит от температуры.

Таблица 30

Теплоты переноса примесей в разбавленных твердых растворах замещения

Растворитель	Растворенное вещество	Q^* , ккал/г-атом
Цинк	Серебро	+1 (оси C)
	»	+0,9 (⊥ оси C)
	Таллий	-3 (оси C)
	»	-5 (⊥ оси C)
Медь	Индий	-6 (⊥ оси C)
	Серебро	-5
	Золото	-5
	Кобальт	+4
Серебро	Германий	-8
	Золото	0
Золото	Сурьма	-29
	Серебро	-4
	Таллий	-8

компонентами, либо связывать их химические потенциалы по Гиббсу — Дюгему: $\sum C_i d\mu_i = 0$, и т. д. Остановимся только на результате, полученном в работе [141] для стационарного распределения примеси в разбавленном твердом растворе замещения, в котором оба компонента подвижны:

$$\frac{d \ln C_2}{dT} = - \frac{Q^*}{kT^2} = - \frac{1}{kT^2} \left[(Q_2^* - H_v^{i2}) - \frac{D_1}{D_2} (Q_1^* - H_v^{i1}) \right], \quad (366)$$

где Q_1^* и Q_2^* — теплоты переноса чистых компонентов при самодиффузии в температурном поле; H_v^{i1} и H_v^{i2} — теплоты образования в них вакансий; D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии, определенные с помощью радиоактивных изотопов (D_i^*). Напомним, что D^* равен коэффициенту самодиффузии, умноженному на фактор корреляции (гл. IV).

Из выражения (366) следует, что $Q^* = Q_2^* - H_v^{i2}$ [причины появления члена H_v^{i2} были рассмотрены выше, см. выражение (362)], только если $D_1/D_2 \ll 1$, т. е. атомы растворителя намного менее подвижны, чем атомы растворенного вещества. Интересно отметить, что в обратном случае $Q^* \neq Q_1^* - H_v^{i1}$, а отличается на множитель

D_1/D_2 . В реальном растворе следует еще учитывать, что каждый из коэффициентов содержит термодинамический множитель:

$$\frac{d \ln C_2}{dT} = -\frac{C_1}{kT^2 \bar{D}} [D_2(Q_2^* - H_v^{f2}) - D_1(Q_1^* - H_v^{f1})], \quad (367)$$

где $\bar{D} = (C_2 D_1 + C_1 D_2)$, а $D_i = D_i^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i}\right)$.

Как и в классической термодинамике, расчет параметров (в данном случае кинетических L_{ik} , Q^*) выходит за рамки феноменологического описания, которое дает термодинамика необратимых процессов.

Параметры должны быть определены из опыта. Их можно также рассчитать, однако для этого требуется рассмотрение конкретных моделей и привлечение кинетических методов.

Кинетические модели

Наибольшее распространение получили работы, развивающие модель Вирца [142]. Это единственные пока расчеты, доведенные до численных значений.

В модели Вирца используют представления теории переходного состояния, согласно которым выражение для частоты скачков

$\omega \approx \exp\left(-\frac{H}{kT}\right)$, причем частота в двух соседних плоскостях различна из-за разницы температур. Модель существенно дискретна: предполагается, что энергия затрачивается в плоскости начала скачка (H_1), плоскости конца скачка (H_2) и в плоскости, расположенной посередине между первыми двумя ($H_{1/2}$).

Рис. 49. Модель Вирца: в плоскости I затрачивается энергия H_1 , в плоскости II — H_2 и в пунктирной плоскости — $H_{1/2}$.

Таким образом, если рассматриваются скачки между двумя соседними плоскостями решетки (рис. 49), то частоты скачков слева направо (ω_{12}) и справа налево (ω_{21}) отличаются следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \omega_{12} &\approx \exp(-H_1/kT) \exp\left[-H_{1/2}/k\left(T + \frac{\Delta T}{2}\right)\right] \times \\ &\times \exp[-H_2/k(T + \Delta T)], \\ \omega_{21} &\approx \exp[-H_1/k(T + \Delta T)] \exp\left[-H_{1/2}/k\left(T + \frac{\Delta T}{2}\right)\right] \times \\ &\times \exp(-H_2/kT). \end{aligned} \right\} \quad (368)$$

Отношение частот можно получить из системы (368) (при этом энергия $H_{1/2}$ сократится). Оно равно отношению концентраций $C_2/C_1 = 1 + \Delta C/C_1$, так что

$$\frac{\omega_{12}}{\omega_{21}} = \exp\left(\frac{-H_1 + H_2}{kT}\right) \exp\left[\frac{-H_2 + H_1}{k(T + \Delta T)}\right] = 1 + \frac{\Delta C}{C} \approx 1 + \frac{\Delta}{C} \frac{dC}{dx}, \quad (369)$$

где Δ — расстояние между плоскостями.

Полагая $\Delta T \ll T$, разлагаем экспоненты в выражении (369) в ряд и ограничиваемся двумя членами разложения. Тогда

$$\frac{\omega_{12}}{\omega_{21}} \approx 1 + \frac{H_2 - H_1}{kT^2} \Delta \frac{dT}{dx}. \quad (370)$$

Из выражений (369) и (370) следует, что

$$\frac{d \ln C}{dT} = -\frac{H_1 - H_2}{kT^2},$$

следовательно,

$$Q^* = H_1 - H_2. \quad (371)$$

Поскольку энергия активации диффузии в модели Вирца равна сумме всех энергетических затрат $E = H_1 + H_{1/2} + H_2$, очевидно, что $|Q^*| \leq E$. Измеряя Q^* , можно с помощью модели Вирца получить важную информацию о пространственном распределении энергии активации скачка. Если основной барьер связан с необходимостью раздвинуть атомы в процессе скачка (в переходном состоянии), то $E \approx H_{1/2}$, а $Q^* \rightarrow 0$. Если самое трудное вырвать атом с места, то $E \approx H_1$ и $Q^* \approx E$. Наконец, если труднее всего для атома найти место в конце скачка, то $E \approx H_2$ и $Q^* = -E$. Разумеется, рассмотрены только предельные случаи.

Теория Вирца позволяет связать тепло переноса с характеристиками вакансий. Если принять, что в исходной плоскости затрачивается энергия, необходимая для перемещения (обмена местами между атомом, находившимся на плоскости I, и вакансий в плоскости II), а в конечной плоскости — энергия, необходимая для образования вакансии, т. е. $H_1 = H_v^m$, а $H_2 = H_v^f$, то

$$Q^* = H_v^m - H_v^f, \quad (372)$$

т. е. энергия перемещения вакансии переносится частицей в направлении своего движения, а энергия образования — в обратном направлении. Напомним, что $E = H_v^m + H_v^f$.

Поскольку обычно H_v^f несколько больше H_v^m , то из выражения (372) следует, что $Q^* < 0$ и невелико по модулю. Опыт (табл. 30) часто противоречит этому.

Модель Вирца неоднократно подвергали критике, в частности за сделанное в ней предположение о дискретности затрат энергии (в трех плоскостях). Вводили параметры, описывающие возможность непрерывного обмена энергией с окружающей решеткой в процессе скачка, однако все это не выходило за рамки модели Вирца, а точность экспериментов не такова, чтобы придавать серьезное значение полученным значениям подгоночных параметров, если нет возможности независимого их определения.

Таких возможностей формальная теория Вирца не дает; она не позволяет установить связь между теплом переноса и свойствами частиц системы.

Новый подход к проблеме был сформулирован Фиксом [143] и Ориани [140]. По существу он сводится к увлечению примесных ато-

мов электронами и фононами. Градиент температуры возмущает электронную и фононную системы, в результате на примесный ион начинает действовать дополнительная сила. Величина этой силы определяется соответствующим сечением рассеяния и средней длиной свободного пробега.

В работе [143] для силы увлечения примесного иона i -того сорта электронами было получено выражение

$$F_i = -\frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{k^2}{\varepsilon_F} T \frac{dT}{dx} \left[n l \sigma_i + Z_i + v \left(n l \frac{d\sigma_i}{dv} + \frac{Z_i}{l} \cdot \frac{dl}{dv} \right) \right], \quad (373)$$

где σ_i — сечение рассеяния;
 l — длина свободного пробега;
 v — скорость электрона;
 ε_F — энергия Ферми;
 n — число электронов в единице объема;
 Z_i — эффективный заряд иона.

Для оценки электронного вклада в термодиффузию (s_{ni}) * необходимо знать зависимость длины свободного пробега и сечения рассеяния от скорости электрона. Принимая (по крайней мере для щелочных металлов) $l \approx v^4$ и $\sigma \approx v^{-4}$, автор работы [143] получил

$$s_{ni} = -\frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{k}{\varepsilon_F} \left(4 + Z_i - \frac{2v_i}{v_0} - \frac{3\Delta\rho_i}{C_i\rho_0} \right), \quad (374)$$

где индекс 0 относится к чистому металлу, а отношение σ/σ_0 выражено через дополнительное сопротивление, вносимое примесными ионами:

$$\sigma_i/\sigma_0 = \frac{1}{C_i} \frac{\Delta\rho_i}{\rho_0} \quad (\rho — удельное сопротивление).$$

Член $3\Delta\rho_i/C_i\rho_0$ в металлах с хорошей проводимостью значительно больше остальных слагаемых, т. е. основную роль играет увлечение примесных ионов электронами проводимости. Электронный вклад в термодиффузию должен быть больше в металлах, где есть электроны и дырки. Оценки показывают, что этот вклад может определять величину коэффициента Соре и термодиффузии в переходных металлах.

В случае термодиффузионного переноса в однокомпонентных металлческих системах роль примеси играет собственный активированный ион (или активированная вакансия). Сечение рассеяния иона в переходном состоянии (активированного комплекса), как правило, гораздо больше, чем в основном.

Взаимодействие активированного комплекса с фононами для линейной цепочки рассмотрел Шоттки [144], используя представление динамической теории диффузии (гл. II).

В работе [144] сравниваются частоты скачков двух атомов, соседних с вакансией и находящихся при более высокой (+1) и более низкой (-1) температурах, чем вакансия (V) (рис. 50). Вектора сме-

* Коэффициент Соре (s) связан с теплом переноса (Q^*) следующим образом:
 $s = -\frac{Q^*}{kT^2}$.

щений этих атомов представляют суперпозицию нормальных колебаний (фононов). Равновесное распределение фононов симметрично по отношению к вакансии и частоты скачков обоих атомов одинаковы. Градиент температуры нарушает симметрию, и частоты скачков становятся различными. Средние числа заполнения фононов были найдены путем приближенного решения интегро-дифференциального кинетического уравнения Больцмана. Если для равновесного распределения средняя энергия $\varepsilon = k_B T$ (k_B — постоянная Больцмана)

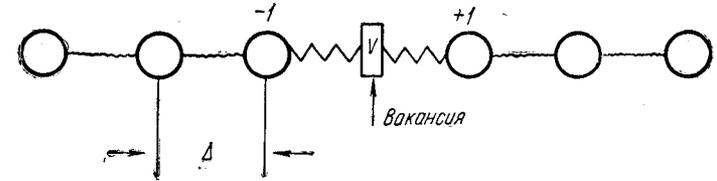


Рис. 50. Модель Шоттки

и не зависит от волнового вектора фонона (\vec{k}), то в температурном поле

$$\varepsilon_k = k_B T - k_B \tau v_k \nabla T, \quad (375)$$

где τ — время релаксации фононов;

$$v_k = \frac{d\omega_k}{dk},$$

т. е. групповая скорость, соответствующая нормальному колебанию с вектором \vec{k} и частотой ω_k .

В результате

$$Q^* = -\frac{2E_v^m \tau \omega_1}{a}, \quad (376)$$

где E_v^m — энергия активации перемещения вакансии;

a — период решетки;

ω_1 — среднеквадратичная скорость фононов.

Автор связал ω_1 с силовыми постоянными кристалла, а τ — с теплопроводностью и не получил удовлетворительного совпадения с опытом для Q^*/E_v^m при термодиффузии в чистых меди, серебре и золоте.

Однако это не обесценивает подход, предложенный в работах [140, 143, 144]. Выход за рамки модели Вирца и возможность связать тепло переноса с параметрами металла, продемонстрированные в этих работах, представляются обнадеживающими. Анализ более поздних работ по увлечению диффундирующих ионов фононами в металлах был сделан в обзоре [145].

В 1953 году Шокли предсказал, что термодиффузия в однородной однокомпонентной системе должна привести к появлению потока вакансий и, следовательно, к массопереносу через решетку, даже если в каждой точке кристалла, помещенного в температурное поле, имеется равновесная для соответствующей температуры концентрация вакансий.

Этот результат получается из выражения (361), если его рассматривать как выражение для потока вакансий в однокомпонентной системе: $j_v = -L_{vv}(\nabla \mu_v - Q_v^* \nabla \ln T)$. Считая, что вакансии находятся в равновесии, следовательно, $\mu_v = 0$ и $\nabla \mu_v = 0$, получим

$$j_v = -L_{vv} Q_v^* \nabla \ln T = \frac{D_v C_v^p}{kT} Q_v^* \nabla \ln T, \quad (377)$$

где D_v — коэффициент диффузии;

C_v^p — равновесная концентрация вакансий.

Первые опыты по изучению термодиффузии вакансий в металлах были проведены Шьюмоном [146]. Он и последующие исследователи измеряли сдвиг меток, обычно макроскопических (проволочки, царапины), возникающий при наличии потока вакансий и равного ему по величине, но противоположно направленного потока атомов (j_1). Направление сдвига меток совпадает с направлением потока вакансий.

Судить о величине потока (j_1, j_v) по скорости сдвига меток можно, если возникновение и уничтожение вакансий происходит так, что размер образца в направлении градиента температуры не меняется. Например, вакансии могут исчезать благодаря переползанию дислокаций перпендикулярно градиенту температуры. В любом другом случае поток вакансий или атомов по абсолютной величине больше, чем об этом можно судить по скорости меток, и следует вводить соответствующие поправки. Критерием обычно служит отсутствие сдвига меток в направлении, перпендикулярном градиенту температуры. Метки, как правило, располагаются на поверхности, т. е. вблизи области, служащей источником или стоком вакансий, так что $C_v = C_v^p$. Результаты опытов указывают в большинстве случаев на отсутствие или малую величину эффекта, из чего следует, что $|Q_v^*| \ll E$ и даже $|Q_v^*| \ll E^m$. Результаты различных опытов противоречивы и плохо воспроизводятся. Некоторые из них см. в табл. 31.

В работе [147] был предложен другой способ экспериментального изучения термодиффузии, связанный с измерением стационарного распределения концентрации примесных атомов замещения в разбавленном растворе при $\nabla T \neq 0$.

Если принять вакансионный механизм диффузии, то в обычной кинетической модели (см. рис. 49) поток атомов примеси в температурном поле с плоскости I на плоскость II (j_{12}) определяется концентрацией (C_n) и подвижностью (u) атомов примеси на плоскости I

Теплоты переноса при термодиффузии в однокомпонентных твердых металлах [140]

Металл	Тепло переноса, ккал/г-атом	Металл	Тепло переноса, ккал/г-атом	
Литий	+12	Цинк	0	
Натрий	-1,5		0	
Алюминий	-1,5		-2,3	
»	-2,0		+3,5	
Алюминий (монокристалл)	+11,0		-0,2 ± 1,5	
Медь	+4 -5,4 0	α-железо	0 +9,2	
Серебро	0	γ-железо Кобальт Платина β-титан	+18+75* +130+330* +9+14* +185	
Золото	-5 -6,5 0 -5,5 ± 0,9		β-цирконий	-120 -6,8 ± 2,2
Свинец	+2,1 ± 4			

* Сильная температурная зависимость.

и концентрацией вакансий C_v на плоскости II: $j_{12} = C_n(x) C_v(x + \Delta) u(x)$ и обратный поток $j_{21} = C_n(x + \Delta) C_v(x) u(x + \Delta)$. Учитывая, что в изотермическом случае $j_n = -D_n \nabla C_n$ (D_n — коэффициент диффузии атомов примеси), и полагая $C_v = C_v^p$, получим для результирующего потока атомов примеси:

$$j_n = j_{12} - j_{21} = -D_n C_n \left(\nabla \ln C_n - \frac{2H_v^f - E}{kT^2} \nabla T \right), \quad (378)$$

где E — энергия активации диффузии примеси.

В приближении «слабой связи» между атомами примеси и вакансиями¹ можно записать связь между потоками атомов примеси и вакансий в виде

$$j_n = -C_n j_v. \quad (379)$$

¹ Когда частоты обменов вакансии с атомом примеси и растворителя одинаковы: $\omega_0 = \omega_1 = \omega_2 = \dots$ (см. гл. IV).

Считая выражение (379) условием стационарности (а не $j_n = 0$), подставляя в формулу (379) j_n из (378) и j_v из (377), получим

$$\frac{d \ln C_n}{dT} = -\frac{Q_n^*}{kT^2}, \quad (380)$$

где тепло переноса примеси

$$Q_n^* = E - 2H_v^i + \frac{D}{D_n} (H_v^i - H_v^m). \quad (381)$$

В формуле (381) принято, что $Q_v^* = -Q^* = H_v^i - H_v^m$ (см. выражение 372) и $D = D_v C_v^p$.

На рис. 51 приведена связь между теплом переноса нескольких примесей в меди и соответствующими энергиями активации диффузии

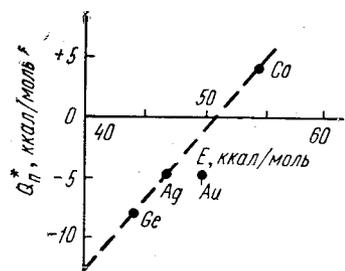


Рис. 51. Связь между теплом переноса (Q_n^*) и энергией активации диффузии (E) примесей в меди

по данным работы [141]. Эта связь — приблизительно линейная, хотя отношение D/D_n (D — коэффициент самодиффузии меди) в опытах [141] изменялось от 0,2 (для гелия) до 1,9 (для кобальта). Из рис. 51 видно, что тангенс угла наклона прямой близок к единице, а отсекаемый на оси ординат отрезок равен примерно 50 ккал/моль. Все эти результаты удовлетворительно согласуются с формулой (381), поскольку для меди $H_v^i \approx 24$ ккал/моль и $H_v^m = 19$ ккал/моль.

Особый интерес приобретают опыты по термодиффузии вакансий в связи с возможностью существования неравновесных вакансий. Ле Клер [262] впервые четко указал на роль источников и стоков, определяющих скорость образования и исчезновения вакансий, и выделил два предельных случая. В первом — скорость образования и исчезновения вакансий бесконечно велика, так что $C_v = C_v^p$, и всегда существует поток вакансий, не равный нулю. Во втором случае скорость мала (в пределе стремится к нулю при отсутствии источников и стоков) и в стационарном состоянии поток вакансий исчезает, а концентрация их описывается выражением вида (361):

$$\frac{d \ln C_v}{dT} = -\frac{Q_v^*}{kT^2}.$$

Более подробно задача была рассмотрена в работе [147], где была предложена модель термодиффузионного переноса вакансий по двум путям, второй из которых формально описывал процесс возникновения или исчезновения вакансий. Таким образом, отсутствие источников и стоков означало в этой модели отсутствие потока вакансий по второму пути. В стационарном состоянии потоки по обоим путям уравниваются, так что их сумма равнялась нулю в кристалле, помещенном в температурное поле. Модель позволяет рассмотреть

оба предельных случая, сформулированных выше, и любую промежуточную ситуацию.

Если вакансии не находятся в равновесии, то их поток меньше¹, чем это следует из выражения (377), а абсолютная величина тепла переноса тоже меньше. Одним из авторов монографии (совместно с Ю. С. Нечаевым) были сделаны оценки величины потока и распределения концентрации вакансий в таком неравновесном случае. Поток вакансий вводили кинетически (аналогично потоку примесей, см. рис. 49):

$$j_v = j_{12} - j_{21} = C_v(x) u(x + \Delta) - C_v(x + \Delta) u(x) \quad (382)$$

Разлагая в выражении (382) $f(x + \Delta)$ в ряд: $f(x + \Delta) = f(x) + \Delta \frac{df}{dx}$ и учитывая, что в изотермическом случае $j_v = -D_v \nabla C_v$, получили

$$j_v = -D_v \left(\nabla C_v - \frac{H_v^m}{kT^2} C_v \nabla T \right) \quad (383)$$

и подставляли это выражение для потока в уравнение непрерывности для вакансий. После некоторых преобразований получали следующее дифференциальное уравнение (одномерная задача):

$$\frac{d^2 C_v}{dx^2} + \left[\frac{1}{l^2} - \frac{H_v^m \alpha^2}{kT^3} \left(\frac{H_v^m}{kT} - 1 \right) \right] C_v = \frac{1}{l^2} \exp \left(-\frac{H_v^i}{kT} \right). \quad (384)$$

В этом уравнении $\alpha = \nabla T$ и l — средний путь вакансии от источника или до стока.

Точное решение уравнения (384) для произвольных градиентов представляет значительные трудности и существенно зависит от граничных условий задачи. Однако уже предварительные оценки² позволили получить интересные результаты. Например, оказалось, что потоки вакансий на концах образца имеют разный знак, что совпадает с экспериментом [141], в котором «метки» на холодном и горячем краях сдвигались в разные стороны.

В работе [149] была изучена термодиффузия вакансий в чистом алюминии. Авторы нашли, что тепло переноса вакансий в монокристаллическом алюминии равно 11 ккал/моль, а в поликристаллическом — 2 ккал/моль. Обсудив возможные причины такого различия, они пришли к выводу, что его можно объяснить только большим пересыщением кристалла вакансиями.

Один из авторов этой работы рассчитал [150] скорость возникновения энтропии в однокомпонентном твердом кристалле, помещенном в температурное поле, и оценил условия, при которых она достигает минимума в стационарном состоянии. Он обнаружил, что требование минимума скорости производства энтропии, впервые сформулиро-

¹ В пределе равен нулю при отсутствии источников и стоков.

² Для образца-стержня с равновесной концентрацией вакансий на концах при условиях $H_v^m \gg kT$ и $H_v^m \alpha / kT^2 \approx H_v^m \alpha / kT_1^2$, что справедливо, если перепад температур на концах образца $\alpha L \ll T_1$ — температуры холодного конца.

ванное Пригожиным, удовлетворяется как при равновесной, так и при неравновесной концентрации вакансий. Вообще концентрация вакансий в таком кристалле описывается уравнением

$$C_v = \beta C_v^p, \quad (385)$$

где

$$\beta = \beta_0 \exp \frac{(1-\gamma) H_v^f}{kT}, \quad (386)$$

причем $\beta_0 = \text{const}$, а γ зависит от координат. Из экспериментальных результатов [149] следует, что в поликристалле $\gamma \approx 1$, так что $C_v \approx C_v^p$, а в монокристалле $\gamma \approx 0$, вследствие чего концентрация вакансий практически не зависит от температуры. На холодном конце образца концентрация вакансий почти такая же, как на горячем, где она совпадает с равновесным значением при этой температуре.

Физические мотивы такого вывода не обсуждаются, однако они могут быть связаны только с недостаточной эффективностью дислокационных стоков вакансий и отсутствием в монокристалле других стоков, кроме поверхности.

ГЛАВА VI

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ДИФфуЗИЯ

В предыдущих главах были рассмотрены параметры диффузии в условиях, когда кристаллическая решетка металла содержит дефекты разного сорта — как равновесные (вакансии), так и неравновесные (избыточные вакансии, дислокации, границы зерен и т. д.).

Наличие в кристалле дефектов определяет его диффузионные характеристики, поскольку коэффициент диффузии зависит от концентрации вакансий, их подвижности, степени релаксации окружающих атомов, а в сплавах — также от соотношения частот обмена вакансий с атомами разного сорта. Еще более усложняется кинетика процесса диффузии в неравновесном металле, а фактически, как правило, реализуется именно эта ситуация.

С одной стороны, особенности диффузии в металле, находящемся в метастабильном состоянии, связаны с возникновением в нем дополнительных вакансионных потоков, уменьшением — благодаря наличию различных путей перемещения — степени однородности диффузионного переноса, развитием фазовых превращений.

С другой стороны, скорость диффузионного перемещения зависит от свойств, присущих самой решетке, т. е. определяется свойствами данного материала. Об этом говорят корреляции между диффузией и величинами, характеризующими межатомное взаимодействие, — теплотой испарения, упругими модулями и т. д. Однако мы уже ви-

дели (гл. II), что это соответствие ни в коей мере не является однозначным. По-видимому, для описания диффузионного переноса необходимы более детальные характеристики возникающих в кристалле связей — их тип, пространственное распределение, степень жесткости, направленность и т. д. Многообразие металлических связей определяется в конечном счете электронным строением металла, распределением электронной плотности в нем.

Этот аспект проблемы диффузионной подвижности будет рассмотрен в данной главе. Мы хотим только подчеркнуть, что отделить роль электронного коллектива от свойств решетки и от влияния дефектов в большинстве случаев очень трудно. Эти трудности типичны именно для металлов (по сравнению, например, с полупроводниками). По этой причине, а также по причине отсутствия хорошей количественной теории металлической связи (особенно для переходных металлов) наше рассмотрение будет носить в основном качественный характер.

1. ДИФфуЗИЯ В АНОМАЛЬНЫХ О. Ц. К. МЕТАЛЛАХ

Напомним (см. гл. I), что для этих металлов не выполняется линейная зависимость $\ln D$ от обратной температуры (см. рис. 3), энергия активации и предэкспоненциальный фактор относительно низки, а некоторые примеси диффундируют намного быстрее, чем при самодиффузии. Коэффициент диффузии в этих металлах можно представить в виде суммы двух коэффициентов. Первый из них высокотемпературный коэффициент D_1 подчиняется правилам моновакансионной диффузии и характеризует свойства данного металла; это, так сказать, собственный коэффициент диффузии. Все споры касаются механизма, ответственного за D_2 — второй, низкотемпературный коэффициент, значительно более чувствительный к условиям проведения опыта.

Ко времени Гэтлинбургской конференции [7] 1964 г. к числу аномальных металлов с о. ц. к. решеткой относили Ti_B , Zr_B , и U_γ ; позднее — Ni_B , Pt_B , Se_B и Pu_B , хотя во всех этих металлах аномалия, если и наблюдается, то в очень узком интервале температур.

Некоторые отклонения от линейной зависимости наблюдали также у ванадия и хрома, однако они, по-видимому, связаны с бивакансионным вкладом при высоких температурах [67].

По поводу причин аномалии было высказано несколько предположений.

Прежде всего, естественно, предположение о том, что коэффициент D_2 связан с диффузией по границам зерен. Однако ни вид концентрационных кривых, ни автордиографические измерения не подтверждают этого предположения.

Было рассмотрено влияние бивакансионного вклада [151]. В пользу такого подхода говорили результаты работы [152], в которой был измерен изотопный эффект (E) при диффузии железа в ванадии. Авторы нашли, что значение $E = f \Delta K$ при низких температурах (ниже $1350^\circ C$) равняется 0,7, а затем падает и при $1800^\circ C$

доходит до 0,3. Таким образом, низкотемпературное значение совместимо с диффузией по моновакансиям (фактор корреляции $f = 0,72$ и $\Delta K \approx 1$). Для бивакансий $f \approx 0,5$, а сильная релаксация атомов около бивакансии приводит к тому, что $\Delta K < 1$ (гл. IV).

Однако это объяснение приемлемо только для ванадия и не годится для основных аномальных металлов β -Ti, β -Zr, β -Hf, γ -U. Оценки показывают, что для них бивакансионный вклад, если имеет значение, то только при $T \approx T_{пл}$.

Можно отметить, следовательно, что «большая» аномалия характерна только для металлов, претерпевающих фазовый переход из низкотемпературной (α , гексагональной) в высокотемпературную (β , о. ц. к.) решетку. Поэтому получила широкое распространение точка зрения, что D_2 соответствует диффузии по дислокациям, возникающим в результате α - β -превращения. Согласно Харту—Мортулоку при наличии в кристалле изолированных дислокаций

$$D = D_{реш} + \gamma \frac{C_{дискл}}{C_{реш}} D_{дискл} \quad (387)$$

где $C_{дискл}$ и $C_{реш}$ — равновесные концентрации примеси на дислокации и в решетке (для самодиффузии это отношение равно единице);

$D_{дискл}$ и $D_{реш}$ — соответствующие коэффициенты диффузии;
 γ — доля атомов на дислокациях.

С помощью этой формулы легко объяснить сильное ускорение диффузии примесей по сравнению с самодиффузией ($C_{дискл}/C_{реш} \gg 1$).

Для объяснения наблюдаемых значений D_2 требуется плотность дислокаций не менее 10^{10} см^{-2} , а для самодиффузии еще больше. В хорошо отожженном металле она составляет 10^6 — 10^7 см^{-2} . Однако не исключено, что полиморфное превращение создает большую плотность дислокаций.

Действительно, было показано [153], что в результате превращения в титане и его сплавах возникает структурно и химически неоднородное состояние — наблюдается сильная сегрегация β -стабилизаторов и большая плотность дислокаций на границе пластинок α -фазы. Пластинчатая структура Ti_α характеризуется значительной термической стабильностью.

С целью установления связи между тонкой структурой, возникающей в процессе полиморфного превращения, и диффузионными параметрами была изучена диффузия Sn^{113} в титане [29, с. 73]. Специальная установка позволяла наносить изотоп методом испарения в вакууме при температуре измерения. Коэффициент диффузии определяли методом снятия слоев и измерения интегральной интенсивности остатка. При 800°C (Ti_α) $D = 2,6 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$. Затем образцы подвергали промежуточному отжигу в β -области в течение трех часов при различных температурах с последующим измерением коэффициента диффузии при 800°C , т. е. снова в α -области, так что образцы дважды претерпевали полиморфное превращение ($\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$). Промежуточный отжиг при 950°C привел к увеличению коэф-

фициента диффузии более чем на порядок ($31,0 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$). Предварительные отжики при более высоких температурах давали значения D , уменьшавшиеся с ростом температуры нагрева: 17,0 после отжига при 1100°C ; 5,8 — при 1500°C и всего в 1,5 раза больше исходного значения — $4,1 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ после отжига на 1600°C .

Коэффициент диффузии, измеренный при 950°C (после $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения), оказался равным $9,1 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, а промежуточный отжиг при 1600°C в течение 25 ч снизил его до $0,24 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$. Таким образом, D при 950°C после предварительного нагрева до предплавиной температуры оказался на порядок ниже, чем при 800°C , и в 40 раз меньше, чем без промежуточного отжига. Приведенные результаты безусловно говорят о сильном влиянии дефектов, возникающих при полиморфном превращении в титане, на диффузионную подвижность и их значительной температурной устойчивости.

В работе [154] была обнаружена заметная зависимость коэффициента диффузии Sn^{113} в титане от времени в интервале 200°C выше температуры α - β -превращения, а в работе [155] авторы нашли длинные «хвосты» на концентрационных кривых (самодиффузия урана) при температурах, значительно более высоких, чем $T_{\alpha\beta}$. Эти эффекты также можно связать с возникновением дислокаций при α - β -превращении и последующим их отжигом. Интересно, что, если даже подвергнуть образцы до диффузии высокотемпературному отжигу, указанные эффекты сохраняются, если сплав после отжига претерпевал полиморфное превращение.

Факт исключительной температурной устойчивости возникающих дефектов (вероятно, дислокаций) является наиболее непонятным во всей этой модели. Для того чтобы 10^{10} см^{-2} дислокаций сохранялись после длительного отжига, необходим специальный механизм стабилизации, который пока не был предложен.

Кидсон [7, с. 328] предположил, что в низкотемпературной области аномальные металлы содержат большое число «примесных», т. е. связанных с атомами примеси вакансий. При высоких температурах это не так, и энергия активации диффузии равна, как обычно, сумме энергий образования и перемещения вакансий ($E^f + E^m$), зато при низких температурах, благодаря указанному обстоятельству, эта энергия равна только E^m — энергии перемещения. Оценки, сделанные Кидсоном и Ле Клером [7, с. 25], показали, что достаточно весьма небольшого количества примесей (10^{-3} — 10^{-4} в молярных долях), чтобы объяснить аномалию самодиффузии. Поскольку о. ц. к. металлы (гл. IV) очень трудно очистить от примесей, особенно от примесей внедрения — растворенных газов, такая цифра вполне правдоподобна.

Чтобы самодиффузия при этих условиях происходила, примесь должна быть очень подвижной. Кидсон предположил, что это — кислород. Однако в работе [156] была измерена диффузия Ta^{182} в Ti_β в интервале температур 1000 — 1600°C в аргоне, с вакуумом $5 \cdot 10^{-5}$ и $8 \cdot 10^{-9}$ тор и не обнаружено никакой разницы. Следовательно, либо кислород вообще не играет роли, либо его достаточно при вакууме

$8 \cdot 10^{-9}$ тор, либо трактовка Кидсона (во всяком случае в части, касающейся кислорода) неверна.

Другая группа опытов, напротив, говорит в пользу гипотезы примесных вакансий. В работе [29 с. 273] было измерено киркендалловское смещение вольфрамовых меток, помещенных в плоскости границы между A и AB в трехслойных образцах «бутербродного» типа $A-AB-A$ (рис. 52). Крайние слои A — титан повышенной чистоты; средний слой AB : в одном случае сплав $Ti + 2\% Ni$, в другом $Ti + 2\% Ni + 0,6\% O$. Диффузионный отжиг проводили при $1400^\circ C$, смещение меток измеряли на микроскопе и катетометром. Результаты приведены на рис. 53. Сдвиг меток имеет разный знак: метки сближаются в системе, не содержащей кисло-

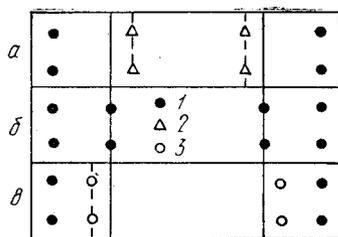


Рис. 52. Схема расположения вольфрамовых меток (1) в трехслойных образцах: до диффузионного отжига (б), после отжига (2) при $1400^\circ C$ в системе $Ti-Ti + 2\% Ni-Ti$ (а) и после отжига (3) при $1400^\circ C$ в системе $Ti-Ti + 2\% Ni + 0,6\% O_2-Ti$ (б)

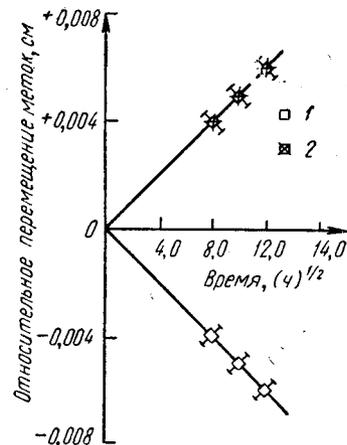


Рис. 53. Относительное перемещение вольфрамовых меток в диффузионных парах типа $A-AB-A$ при $1400^\circ C$:

1 — $Ti-Ti + 2\% Ni-Ti$; 2 — $Ti-Ti + 2\% Ni + 0,6\% O_2-Ti$

рода, и расходятся при наличии кислорода. В соответствии с обычной трактовкой эффекта Киркендалла это означает, что в отсутствие кислорода избыток вакансий возникает в средней зоне, а при наличии кислорода — в крайних.

Результаты этой работы наряду с обнаруженным в работе [153] замедлением диффузии никеля в приповерхностной зоне титана (где растворен кислород) по сравнению с более глубокими слоями (где кислорода нет) заслуживают пристального внимания.

В пользу модели Кидсона говорят также результаты некоторых мессбуэровских наблюдений. Одним из авторов этой книги (совместно с Ю. Б. Войтковским¹) было показано, что спектр поглощения ядрами Fe^{57} в β -твердом растворе с титаном представляет собой дублет квадрупольного расщепления. Появление дублета было объяснено возникновением пар вакансия—атом кислорода. По сделанным

¹ Войтковский Ю. Б. Изучение электронной структуры примесных атомов при фазовом переходе и структуры дефектных областей методом Мессбауэра. Автореф. канд. дис. М., 1969.

оценкам концентрация «примесных» вакансий составляла около $3 \cdot 10^{-4}$ атомной доли.

В работе [157] была измерена частота скачков и коэффициент диффузии железа в сплавах $Ti_\beta-Fe$ по диффузионному уширению мессбуэровской линии (гл. IV) в интервале температур $931-1101^\circ C$.

Авторы пришли к выводу, что эти результаты не могут иметь отношения к атомам железа, сегрегированным на дислокациях, — даже при плотности дислокаций в 10^{10} см^{-2} их слишком мало, чтобы детектор зафиксировал соответствующий сигнал. Такой вывод говорит в пользу модели Кидсона, если принять, что взаимодействие между атомом примеси и вакансией является дальнедействующим, захватывая по крайней мере три координационные сферы. Таким образом, внедренный атом, блуждая по кристаллу, тащит с собой вакансию, даже если она сравнительно далеко от него. Образуется протяженный комплекс, содержащий постоянно атом внедрения и вакансию, а также некоторое число атомов железа, которые сменяют друг друга. Попадая (при очередном скачке внедренного атома) внутрь комплекса, атом железа сам совершает несколько быстрых скачков и выскакивает, значительно сместившись из первоначального положения. Затем он ожидает подхода следующего комплекса, будучи практически неподвижным. Время ожидания гораздо больше времени движения. По мнению авторов, эффект Мессбауэра дает информацию о «неподвижном» атоме железа, а опыты с радиоактивными изотопами — о подвижном. Согласно развитой концепции энергия активации диффузии железа в β -титане должна совпадать с энергией активации диффузии кислорода, что и происходит: 31700 и 31200 кал/г-атом соответственно. Оценка содержания кислорода дала значение 310 ppm ($3 \cdot 10^{-4}$) в хорошем соответствии с данными нейтронного активационного анализа (650 ppm). Модель Кидсона требует, чтобы между атомом примеси и вакансией была большая энергия связи — не менее $0,5$ эВ. Лазарус [7, с. 173] указал, что для нормальных металлов это невысказимо, так как электроны проводимости эффективно экранируют возмущение потенциала, вызванное атомом примеси. Он заметил, однако, что в металлах с незаполненной d -оболочкой можно ожидать экранирования связанными d -электронами в большей мере, нежели электронами проводимости, а это может привести к существенному изменению взаимодействия примесного атома с вакансией. В работе [158] при измерении внутреннего трения в сплавах титана и циркония также высказано предположение, что наличие вакансий в этих металлах возмущает локальную электронную конфигурацию в окрестности вакансии и приводит к стабилизации вакансий.

В этой связи представляет интерес обсуждение вопроса, как меняется энергия активации диффузии (по моновакансионному механизму) атома примеси по сравнению с атомом растворителя. Очевидно, обсуждение этого связано с рассмотрением тех возмущений, которые возникают в металле-растворителе при введении в него примеси.

2. ОБЪЕМНЫЙ И ЭЛЕКТРОННЫЙ ЭФФЕКТЫ ПРИ ДИФФУЗИИ ПРИМЕСЕЙ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

Энергия активации диффузии примеси (E) в разбавленном растворе может быть больше и меньше энергии активации самодиффузии растворителя, причем разница этих двух величин

$$\Delta E = \delta E_v^f + \delta E_v^m + kT^2 \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial T} \right) \quad (388)$$

складывается из разницы энергий образования и перемещения вакансий и температурной зависимости фактора корреляции примеси.

В литературе были рассмотрены две возможные причины изменения E : а) размерный эффект ΔE , возникающий вследствие отличия атомных диаметров примеси и матрицы; б) электронный эффект или эффект валентности ΔE , возникающий вследствие отличия валентностей (или эффективных зарядов) атомов примеси и растворителя.

Оба эффекта приводят к изменению, как f_2 , так и E_v^f и E_v^m .

Оверхаузером, а затем Сволиным [159] было рассчитано изменение высоты потенциального барьера для перемещения вакансии из-за упругой деформации матрицы в окрестности примесного атома. Большое число параметров делает полученные результаты по существу полуэмпирическими. Как правило, примесные атомы, увеличивающие период решетки матрицы (по Оверхаузеру) или имеющие больший атомный диаметр (по Сволину), двигаются быстрее за счет уменьшения энергии перемещения вакансии. Эффекты оказались сравнительно маленькими; во многих случаях предсказания теории противоречат опыту. Например, из теории Сволина следует, что в твердых растворах на основе серебра эффект практически отсутствует, хотя эксперимент показывает, что энергия активации уменьшается с ростом атомного диаметра (рис. 54). Аналогичное уменьшение наблюдается для меди (рис. 55). Возможно, что мы имеем дело с косвенным эффектом: поскольку атомный диаметр есть периодическая функция заряда ядра, то изменение энергии активации (ΔE) может быть следствием электронных эффектов.

На рис. 56 и 57 показано изменение энергии активации гетеродиффузии в зависимости от разницы валентностей (Z) примесного атома и атома растворителя (серебро, медь). Уточним, что под Z понимают не валентность в химическом смысле, а разницу номеров групп в периодической системе: элементы, стоящие справа от растворителя, характеризуются $\Delta Z > 0$, а слева $\Delta Z < 0$. Знак ΔE противоположен знаку ΔZ .

Лазарус [160] пренебрег температурной зависимостью фактора корреляции и рассчитал изменение энергии образования и перемещения вакансий (δE_v^f и δE_v^m) в следующей модели: атом примеси отличается от атома матрицы зарядом ядра и числом валентных электронов, но не вызывает упругой деформации решетки, хотя и меняет значение упругих модулей вблизи себя. Замена атома матрицы (например, одновалентного, с зарядом $+e$) атомом примеси с зарядом

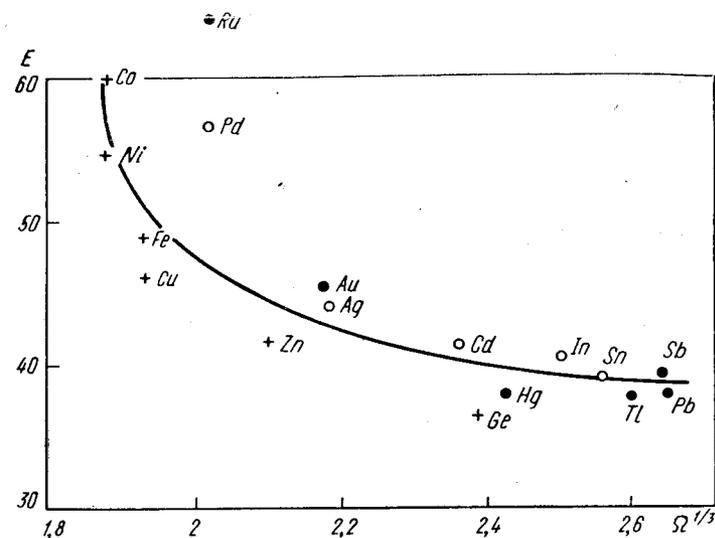


Рис. 54. Зависимость энергии активации диффузии различных примесей в золоте (E) от атомного диаметра примеси (Ω — атомный объем)

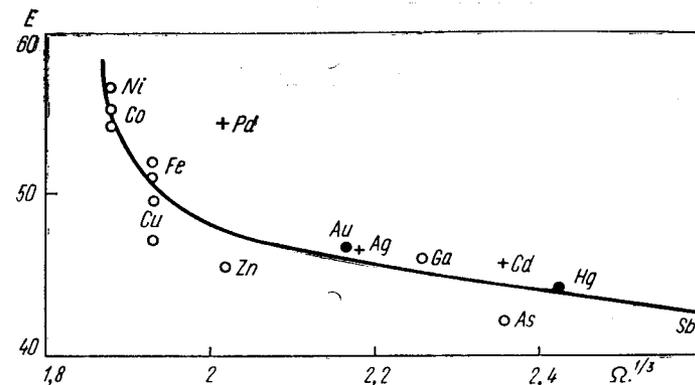


Рис. 55. Зависимость энергии активации диффузии различных примесей в меди (E) от атомного диаметра примеси (Ω — атомный объем)

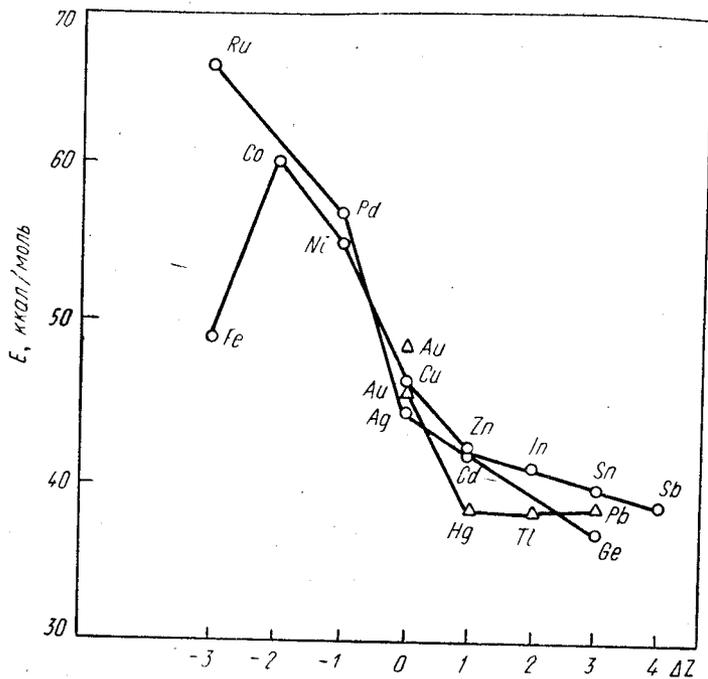


Рис. 56. Зависимость энергии активации диффузии различных примесей в серебре (E) от разницы валентностей между атомами примеси и растворителя (ΔZ)

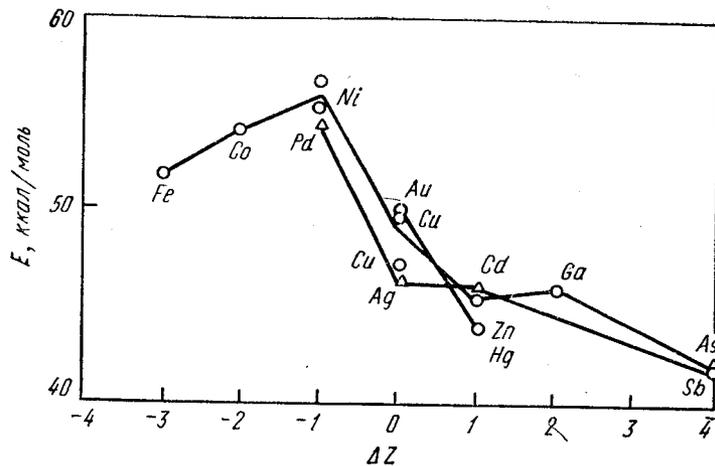


Рис. 57. Зависимость энергии активации диффузии различных примесей в меди (E) от разницы валентностей между атомами примеси и растворителя (ΔZ)

$(Z + 1)e$ приводит к возникновению экранирующего потенциала $V(r)$, который можно написать на основе приближенного линейризованного уравнения Томаса—Ферми. В этом случае потенциал равен

$$V(r) = \frac{Ze}{r} \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right), \quad (389)$$

где ρ — радиус экранирования:

$$\rho = \frac{\hbar^2}{4me^2} \left(\frac{\pi}{3n_e}\right)^{1/3}. \quad (390)$$

Здесь \hbar — постоянная Планка ($1,03 \cdot 10^{27}$ эрг·с);
 n_e — число электронов в единице объема;
 m и e — масса и заряд электрона.

Атом примеси находится в точке $r = 0$. Для серебра $\rho = 0,58 \text{ \AA}$.

Между вакансией ($Z = -1$) и примесным атомом, находящимся на расстоянии d от нее, возникает энергия взаимодействия $-eV(d)$, и энергия образования вакансии уменьшается на величину

$$\delta E_v^f = -\frac{Ze^2}{d} \exp\left(-\frac{d}{\rho}\right). \quad (391)$$

Для оценки δE_v^m Лазарус находил изменение упругих модулей вблизи примесного атома, причем основной вклад в энергию перемещения вакансии (во всяком случае в благородных металлах) дает модуль $C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$. В результате

$$\delta E_v^m = \Omega \delta C' = \frac{1}{4} eV(d) \left[\frac{d^2}{\rho^2} - 5 \frac{d}{\rho} - 5 \right], \quad (392)$$

где Ω — атомный объем.

Окончательно:

$$\Delta E = -\frac{Ze^2}{d} \exp\left(-\frac{d}{\rho}\right) \left[1 - \frac{1}{4} \left(\frac{d^2}{\rho^2} - 5 \frac{d}{\rho} - 5 \right) \right]. \quad (393)$$

Из рис. 58 видно, что теория удовлетворительно выполняется для серебра (хуже для меди), если примеси — элементы, принадлежащие тому же периоду системы Менделеева, что и растворитель. Для элементов с $Z < 0$ теория, по-видимому, не всегда правильно предсказывает не только величину ΔE , но даже знак. Учитывая допущения¹, сделанные при расчете, это не удивительно. Различные уточнения мало изменяют численные результаты Лазаруса.

Ле Клер [161] развил теорию Лазаруса в трех отношениях. Во-первых, было использовано более точное решение уравнения Томаса — Ферми, в результате чего величина δE_v^f изменилась на множитель γ (γ слабо зависит от Z при $Z > 0$, изменяясь от 0,75 для $Z = 1$ до 0,50 для $Z = 4$ в серебре).

¹ Пренебрежение искажениями решетки вблизи примесного атома, приближенное решение уравнения Томаса—Ферми, почти полностью «интуитивное» введение δE_v^m .

Во-вторых, величина δE_v^m рассчитана как разница электростатических энергий взаимодействия примесного атома с одной вакансией (заряд $-e$) в исходном состоянии (рис. 59, а) и примесного атома (заряд Ze) с двумя вакансиями (заряд каждой $-\frac{e}{2}$) в переходном состоянии (рис. 59, б).

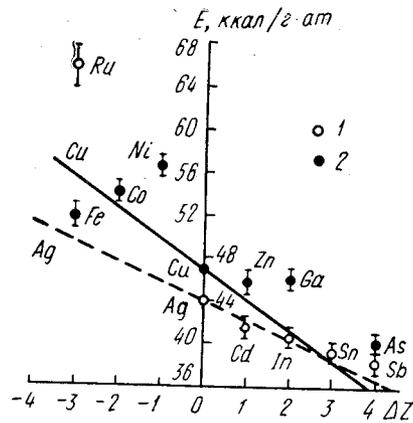


Рис. 58. Сравнение теории Лазаруса (прямые) с экспериментом (точки): зависимость энергии активации (E) диффузии примесей в серебре (1) и меди (2) от разницы валентностей (ΔZ) [160]

Сумма этих двух членов

$$\delta E_v^f + \delta E_v^m = -\frac{Ze^2}{11d} \gamma \exp\left(-\frac{11}{16} \cdot \frac{d}{\rho}\right). \quad (394)$$

В-третьих, Ле Клер учел вклад в ΔE члена $kT^2 \frac{\partial \ln f_2}{\partial T} = -C$. Как было показано в гл. IV (см. рис. 43), для диффузии примесей

$$f_2 \approx \frac{\omega_1 + \frac{7}{2} \omega_3}{\omega_1 + \omega_2 + \frac{7}{2} \omega_3}. \quad (395)$$

Ясно, что оценка $C = -kT^2 \frac{\partial \ln f_2}{\partial T}$ требует знания величин δE^{m1} , δE^{m2} и δE^{m3} — различий энергий активации скачков типа ω_1 , ω_2 , ω_3 и ω_0 (обмен вакансии с атомом растворителя в чистом растворителе), а также отношения соответствующих частот колебаний ν_1 , ν_2 и ν_3 к ν_0 . Упрощая ситуацию, Ле Клер положил $\nu_1 = \nu_3 = \nu_0$. Не будем приводить громоздких расчетов Ле Клера. Отметим только, что величины δE^{m1} и δE^{m3} были рассчитаны в той же модели,

что δE_v^m (две полувакансии в переходном состоянии). Приведем приблизительные значения для двухвалентной примеси (например, цинк) в серебре ($Z = +1$, $\gamma = 0,75$, $\delta E_v^f = -0,64$; $\delta E^{m2} = -3,66$; $\delta E^{m1} = +0,29$; $\delta E^{m3} = +0,11$; $C = -2,06$; $\Delta E = \delta E_v^f + \delta E_v^m - C = -2,24$ ккал/г-атом).

Энергия активации самодиффузии серебра равна 44,1 ккал/г-атом, а энергия активации диффузии цинка в серебре 41,7 ккал/г-атом. Таким образом, $\Delta E = -2,4$ ккал/г-атом в хорошем соответствии с теорией Ле Клера.

Из приведенных цифр видно, что основной вклад в ΔE дают появление энергии обмена вакансии с атомом примеси и температурная зависимость фактора корреляции. Изменение энергии образования вакансий пренебрежимо мало ($1/40$ эВ). Частота обмена вакансий с атомом примеси сильно возрастает ($\delta E^{m2} < 0$) по сравнению с частотой скачков вакансии в чистом растворителе. В случае $Z < 0$ теория предсказывает $\delta E^{m2} > 0$, что согласуется с данными по меди в алюминии [48]. Частота обмена вакансии с атомами растворителя, напротив, почти не меняется при введении примеси: $\delta E^{m1} \approx \delta E^{m3} \approx 0$, следовательно, $\omega_1 \approx \omega_3 \approx \omega_0$.

В целом согласие теории с опытом — скорее качественное. Наилучшее согласие наблюдается для благородных растворителей (особенно серебра) и электроположительных примесей. Для электроотрицательных примесей несоответствие удаётся иногда устранить подбором Z . Например, заряды переходных примесей в меди приходится выбирать равными — 0,75 для никеля, —0,5 для кобальта и —0,25 для железа.

Наиболее уязвимыми являются, по-видимому, два положения теории Ле Клера. Во-первых, вызывает сомнения выбранная модель переходного состояния (особенно нереалистичной она кажется для многовалентных растворителей). Во-вторых, неудачен выбор потенциала, особенно для многовалентных металлов с высокой плотностью состояний на поверхности Ферми.

Тем не менее важно подчеркнуть, что именно электронный эффект играет наиболее существенную роль в наблюдаемом изменении энергии активации диффузии. Можно ожидать, что еще большее значение он должен иметь для диффузии переходных металлов. Расчеты $V(r)$ в этом случае чрезвычайно осложняются, а теория Ле Клера является, видимо, плохим приближением.

В работе [162] была изучена взаимная диффузия переходных металлов группы железа и показано, что разница энергий активации гетеродиффузии и самодиффузии $\Delta E = \alpha \Delta Z$ (где $\Delta Z = Z_{\text{примеси}} - Z_{\text{растворителя}}$ и $\alpha > 0$), причем $\Delta Z > 0$, если примесь стоит правее растворителя в периодической таблице элементов (кобальт в железе, никель в железе, никель в кобальте), и $\Delta Z < 0$ — в обратном случае. По мнению авторов, если $\Delta Z > 0$, то наблюдается отталкивание атомов примеси и вакансий, чем и объясняется рост ΔE .

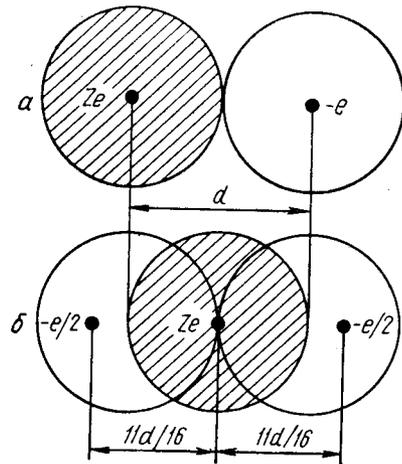


Рис. 59. Модель основного (а) и переходного (б) состояний при расчете изменения энергии перемещения примесного атома по Лазарусу [160]

3. СВЯЗЬ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРОЙ И ДИФфуЗИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

В последние годы наибольшую популярность приобрела теория Энгеля—Брюэра¹. Эта теория [163, с. 72] представляет собой применение к металлам квантовомеханических методов, впервые развитых для молекул, — метода молекулярных орбиталей и метода валентных связей. Согласно этой теории электроны наружных оболочек (*s*, *p*, *d*) можно разделить на связывающие и несвязывающие. Предлагается простой метод разделения, которое зависит только от типа решетки, и метод расчета энергии связи на один связывающий электрон по экспериментальным данным о теплотах испарения.

Для переходных металлов оказалось, что основной вклад дают *d*-электроны: энергия связи, рассчитанная на один *d*-электрон, в пределах, например, V периода, постоянна [7, с. 93] для всего периода и более чем вдвое превосходит энергию связи на один *sp*-электрон. Чтобы получить полную энергию связи, эти величины надо умножить на число связывающих электронов, *d* и *sp* соответственно. Наблюдается удовлетворительная корреляция между энергией активации самодиффузии и полной энергией связи (по Энгелю—Брюэру), деленной на атомный объем.

Некоторым развитием этой концепции явились представления [164] о стабильных электронных конфигурациях. В основе этих представлений лежит модель конфигурационной локализации, которая постулирует разделение внешних (валентных) электронов на локализованные (у ионных остовов) и делокализованные. Локализованная часть валентных электронов образует энергетически устойчивые (стабильные) электронные конфигурации, и энергия активации самодиффузии пропорциональна статистическому весу атомов, обладающих этими конфигурациями; делокализованные электроны роли не играют. Рентгеновские данные, а также измерения эффекта Холла позволяют, хотя и довольно грубо, оценить соответствующие статистические веса.

Для металлов с незаполненной *d*-оболочкой наиболее стабильной является d^5 -конфигурация, а f — f^7 . На языке метода молекулярных орбиталей это просто означает, что заняты все связывающие орбитали. На рис. 60 приведена зависимость энергии активации самодиффузии некоторых *d*-переходных металлов от доли атомов, имеющих d^5 -конфигурации электронных оболочек. Для титана и циркония автором приняты низкотемпературные значения энергии активации, иначе соответствующие точки оказались бы значительно выше кривой. Менее ясно, почему стабильными являются также конфигурации d^0 и f^0 (все орбитали свободны), d^{10} и f^{14} (все орбитали заняты). В дальнейшем эти представления были распространены и на гетеродиффузию [165].

Были развиты и другие подходы, в которых рассматривались корреляции между параметрами самодиффузии и различными характеристиками электронного распределения, например плотностью

состояний на уровне Ферми. В табл. 32 такое сопоставление сделано нами для некоторых *3d*-переходных элементов с о. ц. к. решеткой. Значения плотности состояний взяты из работы [166], где методом присоединенных плоских волн была рассчитана структура энергетических зон *d*-переходных металлов, от титана до меди; данные приведены для более устойчивой конфигурации внешних электронов s^1d^{n+1} по сравнению с атомной s^2d^n . Минимум плотности состояний совпадает с максимумом энергии активации самодиффузии (хром). Аналогичная корреляция обсуждалась Дехтяром.

По-видимому, на значения параметров диффузии в переходных металлах существенное влияние оказывает возможность возникновения гибридных связей с участием *d*-электронов. Согласно Паулингу, подходящие комбинации *d*, *s*, *p* атомных орбиталей позволяют получить четко направленные гибридные орбитали, дающие координационные числа и валентные углы, совершенно отличные от тех, которые возникают при *sp*-спаривании. В частности, при образовании связей в переходных металлах наибольшее значение, по-видимому, имеют гибридные атомные орбитали типа sp^3d^2 — октаэдрической группы, sp^2d — тетрагональной и d^3s — тетраэдрической. Авторы работы [167] рассмотрели подходящие для разных структур гибридные связи и показали, что доля *d*-орбиталей в гибриде убывает в последовательности о. ц. к. — г. п. у. — г. ц. к.

Это привело к идее о направленности связей в переходных металлах. В них, особенно в переходных металлах с о. ц. к. решеткой, кроме обычной металлической связи (с большим координационным

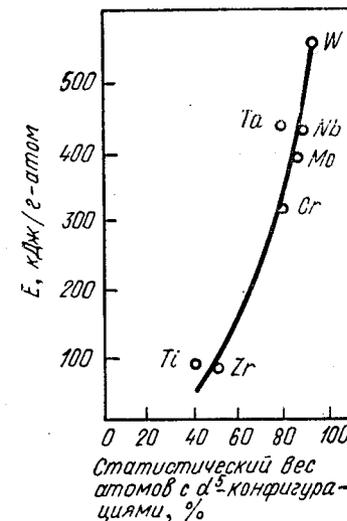


Рис. 60. Зависимость энергии активации самодиффузии некоторых *d*-переходных металлов от статистического веса атомов с d^5 -конфигурацией электронной оболочки [165]

Сопоставление энергии активации самодиффузии (*E*) и плотности состояний на уровне Ферми $N(\epsilon_F)$

Таблица 32

Металл	Строение внешних оболочек	$N(\epsilon_F)$ -состояний/эВ атом	<i>E</i> , ккал/г-атом [2]
Титан	d^3s^1	1,35	60 *
Ванадий	d^4s^1	1,0	61—73,6
Хром	d^6s^1	0,5	73,7—76
α -железо	d^7s^1	1,8	57,3

* $T > 1300^\circ \text{C}$.

¹ Первая публикация Энгеля относится к 1939 г.

числом и симметрией электронного облака, близкой к сферической), появляется пространственно направленная (ковалентная) компонента межатомной связи. По мнению многих исследователей (Делингера, Коулсона, Юм-Розери), она выражена наиболее четко у металлов VIA группы периодической системы. Сам факт существования у металлов этой группы о. ц. к. упаковки, не являющейся наиболее плотной, — следствие существования определенного пространственного распределения электронной плотности, навязывающего элементам VIA группы этот тип упаковки.

Наиболее типичным в этом смысле представителем VI группы, по мнению авторов работы [168], является хром. Энергетическая

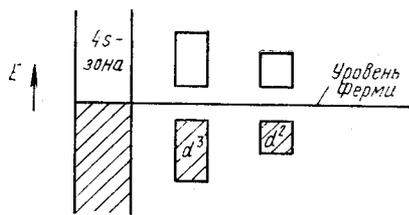


Рис. 61. Схема энергетической структуры внешних зон хрома (теория Бадера—Ганцгорна — Делингера)

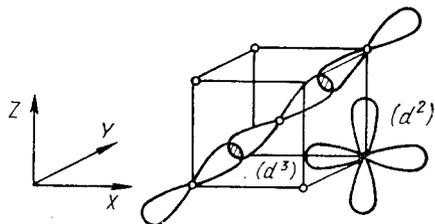


Рис. 62. d-орбитали в о. ц. к. решетке. Из четырех преимущественных направлений d³-функций показаны только две (по Ганцгорну)

структура хрома в представлении теории Бадера—Ганцгорна—Делингера приведена схематически на рис. 61. При образовании межатомной связи один s-электрон атома хрома (также молибдена и вольфрама) переходит в d-зону (вместо конфигурации d^4s^2 возникает d^5s^1), так что связывающие орбитали d-зоны (d^3 и d^2) оказываются заполненными. Волновые функции трехкратно (d^3) и двукратно (d^2) вырожденных состояний в о. ц. к. решетке описывают компоненту межатомной связи соответственно по $\langle 111 \rangle$ (первая координационная сфера о. ц. к. упаковки) и $\langle 100 \rangle$ (вторая сфера) направлениям (рис. 62).

Такая направленность связей приводит к затруднению высокотемпературной пластической деформации (высокие напряжения Пайерлса—Набарро, большие значения энергии активации сдвига) и диффузии (высокая энергия активации, несмотря на «открытость» о. ц. к. решетки).

К сожалению, прямых экспериментальных сведений об электронной структуре примесных атомов, особенно переходных элементов, мало. Немногочисленные имеющиеся данные получены с помощью различных резонансных методов: электроннопозитронной аннигиляции, рентгеновской спектроскопии, дифракции нейтронов, ядерного магнитного резонанса. В последние годы широкое распространение получила мессбауэровская спектроскопия [169]. Наряду со сдвигом Найта в спектрах ЯМР изомерный или химический сдвиг мессбауэровской линии позволяет непосредственно судить об электронной плотности на примесных ядрах. Измерение химических

сдвигов для одного и того же мессбауэровского ядра в различных растворителях позволяет получить информацию об изменении электронной плотности на ядре, отражающем изменение в электронной структуре и характере химической связи. В ряде случаев наблюдалось четкое соответствие между величиной химического сдвига на примесном ядре и силовыми постоянными матрицы [170]. Наличие таких экспериментальных возможностей позволяет поставить задачу изучения связи между электронной плотностью и диффузионными характеристиками примесных атомов.

В табл. 33, взятой из работы [171], собраны величины химических сдвигов (δ) * линии (или центра тяжести расщепленного спектра) поглощения на ядрах Fe^{57} в различных растворителях и энергии активации диффузии атомов железа в тех же растворителях. Собственные данные авторов отмечены звездочкой.

Сопоставление, приведенное на рис. 63, не вызывает сомнений в существовании между этими величинами четкой связи.

Поскольку химический сдвиг пропорционален разнице электронных плотностей на ядре в поглотителе и источнике

$$\delta = A \{ \psi_{\text{полг}}^2(0) - \psi_{\text{ист}}^2(0) \} \quad (396)$$

и для железа $A < 0$, то увеличение химического сдвига означает, что плотность s-электронов на ядрах поглотителя уменьшается.

Таблица 33

Корреляция между энергией активации диффузии и химическим сдвигом

Растворитель	Химический сдвиг, мм/с	Литературный источник	Энергия активации, ккал/г-атом	Растворитель	Химический сдвиг, мм/с	Литературный источник	Энергия активации, ккал/г-атом
Бериллий	0,52	[1]	51,8	Кобальт	0,30	[4]	60,5—
Ванадий	0,08—	[2]	70,5—	Медь	0,48	[2]	62,7
	0,18 *		71,0				51,8
Вольфрам	0,26—	[3, 2]	66,0	Никель	0,30 *	—	60,4—
	0,42						61,0
α -железо	0,26	[2]	60,0	Ниобий	0,16 *	—	77,7
γ -железо	0,22	[2]	64,5	Серебро	0,50	[4]	49,0
Золото	0,62	[1]	41,6	Тантал	0,29 *	—	71,4
				Хром	0,07	[3, 4]	79,3

Примечания:

1. Вага У., Hryniewicz A. Z. — «Phys. Stat. Sol.», 1966, v. 15, p. 205—215.
2. Muir A. H., Ando K. J., Coogan H. M. Mössb. Effect Data Index, 1958—1965, Intersc. Publ., N. Y., 1966, 26 p.
3. Ingalls R. a. o. — «Phys. Rev.», 1967, v. 155, p. 165—169.
4. Quaim S. M. — «Proc Phys. Soc.», 1967, v. 90, p. 1065—1074.

* Величины химических сдвигов на ядрах железа приведены по отношению к стандартному поглотителю—нитропруссиду натрия.

Теплоты растворения железа в различных металлах

Растворитель	Молярная доля железа	t, °C	Теплота растворения, ккал/г-атом	
			эксперимент	расчет
Ванадий	<0,1	—	0	—
Золото	0,1	850	+0,48	—
Кобальт	γ-фаза	1020	0	—
Кремний	0,1	25	-1,9	—
Марганец	0,1	1127	-0,43	—
Медь	0,1	1550	—	+0,12
Хром	0,1	1355	—	+0,70

Примечание. Расчетное значение теплоты получали из свободной энергии растворения в предположении, что растворы являются совершенными.

направленных ковалентных связей должно существенно затруднять диффузионный перескок.

С целью выяснения степени общности полученных результатов анализ, аналогичный описанному, был проведен в работе [171] также для примесных атомов Sn¹¹⁹ (конфигурация наружных оболочек — 5s5p³) и Au¹⁹⁷ (5d¹⁰6s¹). В случае олова — тенденция та же, что и для железа; энергия активации уменьшается с увеличением степени металличности связи, однако влияние электронной плотности на энергию активации по крайней мере на порядок слабее, чем для железа. В случае золота никакой связи не наблюдается.

Таким образом, можно предположить, что электронная плотность существенно определяет энергию активации в случае диффузии переходных элементов с наружной недостроенной d-оболочкой, в меньшей степени — с наружной sp-оболочкой, и незначительна, если d-оболочка заполнена, а p-электронов нет.

4. МЕЖУЗЕЛЬНАЯ ДИФФУЗИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ЗАМЕЩЕНИЯ

Еще в 1954 г. было обнаружено, что коэффициент диффузии меди в германии очень велик: $D = 4 \cdot 10^{-5}$ см²/с и слабо зависит от температуры в интервале 700—900° С. Авторы работы [172] предположили, что значительная доля атомов примеси находится в междоузлиях, а поскольку соответствующий коэффициент диффузии гораздо больше вакансионного, то именно диффузия по междоузлиям и определяет экспериментально наблюдаемое значение D. В дальнейшем оказалось, что и другие примеси, например железо, диффундируют по междоузлиям в полупроводниках.

Позднее, в серии работ [173, 174], было показано, что примеси в полупроводниках — не единственный пример «сверхбыстрой» диффузии в твердом состоянии. По-видимому, благородные примеси

Таким образом, увеличение плотности s-электронов на примесных ядрах Fe⁵⁷ приводит к значительному увеличению энергии активации диффузии атомов железа.

Как было показано (гл. II), энергия активации диффузии примесного атома представляет собой (на основе теории переходного состояния) разность двух величин: энергии связи примесного атома в узле решетки, равной теплоте сублимации (H_s), и энергии его связи в перевальной точке (H^*). Таким образом (см. рис. 9):

$$E = H^* - H_s \quad (397)$$

Очевидно, что энергия активации диффузии примесного атома в различных растворителях может меняться за счет изменения теплоты сублимации и высоты потенциального барьера. Рост H_s и уменьшение H^* (по модулю) приводят к увеличению E.

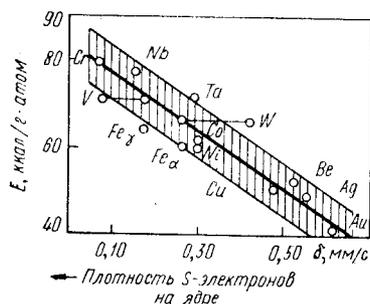


Рис. 63. Сопоставление энергии активации диффузии атомов железа в различных растворителях (E) и химических сдвигов (δ) на ядрах Fe⁵⁷ в этих же растворителях (все растворы разбавленные)

Теплота испарения примесного атома железа может быть представлена как сумма двух величин: теплоты испарения атома железа из железа (H_{s0}) и теплоты растворения атома железа в другом растворителе (H_1):

$$H_s = H_{s0} + H_1 \quad (398)$$

Поскольку H_{s0} не зависит от металла-растворителя, то изменение H_s при переводе железа из одного растворителя в другой определяется изменением теплоты растворения (H_1).

Приведенные в табл. 34 значения теплот растворения железа в различных металлах показывают, что теплота меняется мало (приблизительно на 2 ккал), в то время как энергия активации диффузии меняется почти на 40 ккал.

Таким образом, мы приходим к выводу, что изменение электронной плотности сказывается главным образом на энергии переходного состояния: с увеличением электронной плотности на ядре энергия переходного состояния должна уменьшаться по абсолютной величине, так как высота диффузионного барьера растет. Следовательно, электронный фактор влияет на диффузионный перескок, изменяя активированное состояние, во всяком случае для атомов переходного металла — железа.

Если принять, что увеличение плотности s-электронов на ядре атома в кристалле означает усиление степени локализации электронов и может быть истолковано как увеличение ковалентной составляющей в межатомной связи и соответственно уменьшение степени металличности, то из полученного результата, по-видимому, следует, что связь примесного атома железа в переходных растворителях, особенно с о. ц. к. решеткой (ванадий, ниобий, тантал, хром и вольфрам), является в некоторой степени ковалентной. Усиление жестких,

(медь, серебро, золото) диффундируют частично по межузельному механизму в многовалентных растворителях III и IV групп периодической системы: свинце, олове, индии, таллии. Эффект был обнаружен также для меди в празеодиме [175], как в α [г. ц. к. — Pr; $D = 8,4 \cdot 10^{-2} \exp(-18100/RT) \text{ см}^2/\text{с}$], так и β -состоянии [о. ц. к. — Pr; $D = 5,7 \cdot 10^{-2} \exp(-17800/RT) \text{ см}^2/\text{с}$].

Коэффициент диффузии примесей по крайней мере на три порядка превышает коэффициент самодиффузии, а для меди в олове при 25°C это отношение доходит до $2 \cdot 10^9$ (в направлении оси a) и 10^{12} (параллельно оси c). Заметим, что радиус атомов золота и серебра составляет около 80% от атома свинца и еще большую долю от радиусов олова, индия и таллии, тем не менее всю совокупность опытных данных¹ удается объяснить, только приняв предположение о межузельном механизме.

Объяснение обсуждаемой аномалии на основе вакансионного механизма потребовало бы огромного увеличения частоты перескоков иона растворителя в присутствии примеси. Однако добавление к свинцу 0,02% меди или серебра практически не меняло его подвижности. Аналогичным образом в вышерассмотренном случае аномальной диффузии примесей в о. ц. к. металлах добавление кобальта к γ -урану не ускоряло существенно самодиффузию урана.

В работе [176] авторы качественно объяснили, почему благородные металлы могут занимать междоузлия в многовалентных растворителях. Обычно этому препятствует сильное ион-ионное отталкивание. Однако ионные оболочки индия, олова, свинца и теллура относительно маленького размера, а междоузлия — достаточно велики, так что перекрытие практически отсутствует. Кроме того, кулоновское отталкивание ионов ослаблено экранирующим эффектом большого числа валентных электронов растворителя.

Вместе с тем между d -электронами примеси и растворителя возникает сильное корреляционное взаимодействие. Этому благоприятствует изоэлектронность ионных оболочек, а также равенство ионного расстояния с тем, которое есть в примесном металле. Оба условия лучше выполняются для междоузлий и хуже для узлов. Расстояние между последними слишком велико для возникновения эффективной $d-d$ -связи.

В пользу предложенного объяснения говорит и одно месбауэровское наблюдение. В работе [177] показано, что интенсивность месбауэровской линии Fe^{57} в индии очень медленно падает с температурой. Авторы объясняют это тем, что железо находится в междоузлиях.

Во всех рассмотренных случаях общее содержание примесей не превышало 0,1%. Из теоретического анализа не следует, что это условие является обязательным.

¹ Большие значения D по сравнению с D самодиффузии; $E_{\text{примесей}} \approx (0,33 - 0,5) E_{\text{самодиффузии}}$; $D_{\parallel c} \gg D_{\perp c}$ в противоположность самодиффузии, причем направление диффузии параллельно оси c благоприятно для примесей внедрения и т. д.

В работе [178] сделана попытка применения представлений о межузельном механизме к диффузии железа в β -титане, не в разбавленном растворе. Месбауэровские спектры поглощения снимали при 900°C в специально изготовленной высокотемпературной печи. Необходимость высокотемпературных измерений была связана с тем, что при комнатной температуре β -фаза в этих сплавах нестабильна и образцы имеют сложный фазовый состав (β' , ω и т. д.). Конструкция печи позволяла проводить измерения в инертной атмосфере (аргона) и поддерживать постоянную температуру. Образцы-поглотители готовили из сплавов титана с 4,8; 9,8 и 15% (вес.) Fe; их наносили в виде порошка на бериллиевую фольгу толщиной 0,3 мм; плотность по железу составляла около 4 мг/см². Образцы подвергали длительной (более 10 ч) выдержке при 900°C , после чего проводили измерения. Спектры поглощения на ядрах Fe^{57} в β -титане (рис. 64) представляли собой во всех сплавах дублет квадрупольного расщепления.

Плотность s -электронов падает с увеличением содержания железа в титане; квадрупольное расщепление, характеризующее степень искаженности решетки, также уменьшается с увеличением содержания железа.

Данные о концентрационной зависимости коэффициента диффузии железа в сплавах Ti—Fe были взяты из работы [129, с. 84], в которой была также исследована сравнительная диффузионная проницаемость α - и β -титана. Измерения проводили в интервале температур $700-850^\circ \text{C}$ (α -титан) и $1000-1400^\circ \text{C}$ (β -титан). Радиоактивное Fe^{59} наносили при температуре измерения, т. е. при исследовании диффузии в β -фазе выше температуры $\alpha-\beta$ -превращения, непосредственно в диффузионной ячейке, на образец, прошедший предварительно длительный (60 ч) высокотемпературный отжиг при 1650°C , так что дефектность, возникающая в результате превращения, была практически устранена. Коэффициенты диффузии определяли методом остаточной активности; для β -фазы по данным, полученным в интервале температур $1000-1300^\circ \text{C}$, поскольку при 1400°C значения сильно отклонялись кверху от линейной зависимости (от T^{-1}).

Подвижность железа в α -фазе в точке $\alpha-\beta$ -перехода значительно (примерно в пять раз) выше, чем в β -фазе.

Сопоставление диффузионных измерений с химическим сдвигом показывает, что энергия активации диффузии железа в β -титане растет с уменьшением электронной плотности на ядре.

Ранее было показано, что если железо диффундирует по обычному вакансионному механизму, то наблюдается обратная зависимость:

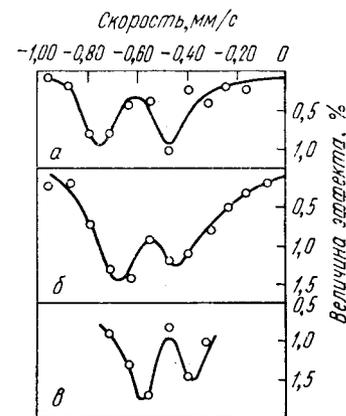


Рис. 64. Спектры поглощения ядрами Fe^{57} в β -титане. Содержание железа, %: а — 4,8; б — 9,8; в — 15

энергия активации диффузии железа в различных растворителях растет с увеличением плотности s -электронов на ядре железа. Результат, полученный для β -титана, позволил авторам работы [178] предположить, что наблюдающаяся в β -титане в разбавленном растворе аномалия связана с частичным изменением механизма диффузии. Следует подчеркнуть, что при увеличении содержания железа диффузия становится более «нормальной»: при 15% Fe энергия активации и величина химического сдвига укладываются в корреляционную полосу, найденную в работе [171].

Совокупность полученных в работе [178] данных не противоречит предположению о том, что железо в разбавленных растворах в β -титане диффундирует частично по межузельному механизму. Согласно работе [176], межузельному механизму диффузии благоприятствует изоэлектронность примеси и растворителя, причем учитываются электроны, эффективно участвующие в связи. Таких электронов у β -титана и у металлического железа по четыре; они имеют конфигурацию d^3s^1 . Отличие этой конфигурации от обычно приписываемой металлическому железу (d^7s^1) связано с тем, что четыре парных d -электрона не участвуют в связи. Указанная конфигурация благоприятствует возникновению тетраэдрической гибридизации, обеспечивающей максимальное перекрытие электронных оболочек.

Межузельному механизму благоприятствуют и геометрические факторы. Период решетки β -титана, равный 3,32 Å, — наибольший по сравнению с периодами решеток других элементов четвертого периода таблицы Менделеева (3,03 Å для ванадия; 2,88 Å для хрома), и, следовательно, β -титан обладает наибольшей тетрапорой, что облегчает диффузию по межузельному механизму. Однако размещение атомов железа в тетрапорах, не вызывающее большой деформации решетки, возможно лишь при малых концентрациях железа; увеличение содержания железа затрудняет выход атома железа в тетрапору и диффузию по межузельному механизму. С увеличением содержания железа энергия активации диффузии растет, приближаясь к значениям, соответствующим диффузии по вакансионному механизму.

Предположение о возникновении связей гибридного типа позволяет объяснить зависимость между энергией активации диффузии и электронной плотностью на ядре. Действительно, d -электроны атомов железа, находящихся в тетрапорах, образуя гибридные орбитали d^3s -типа, принимают большое участие в связи и слабо экранируют собственные $3s$ -электроны, что приводит к увеличению плотности s -электронов на ядре. По мере заполнения атомами железа узлов кристаллической решетки β -титана участие d -электронов в связи уменьшается, так как расстояния между атомами увеличиваются. Возрастает плотность d -электронов внутри s -сферы, увеличивается создаваемое ими экранирование и плотность s -электронов падает. Одновременно уменьшается и квадрупольное расщепление: поскольку d -орбиты становятся менее вытянутыми, более симметричными, тензор градиента электрического поля уменьшается.

Таким образом, анализ имеющихся в настоящее время опытных данных показывает, что особенности диффузионной подвижности в титане (и, по-видимому, в других «аномальных» металлах, имеющих о. ц. к. решетку) могут быть связаны как с возникновением развитой дефектной структуры и избыточных вакансий в результате α — β -превращения, так и с особенностями электронного строения этих металлов.

ГЛАВА VII РОЛЬ ДИФфуЗИИ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ

1. ДИФфуЗИЯ И ДВИЖЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ (ДЕФОРМАЦИЯ)

Пластичность является одним из наиболее характерных свойств кристаллических тел. Однако пластичность различных веществ колеблется в очень широких пределах. Кристаллы чистого алюминия, например, пластически деформируются уже при деформации порядка 10^{-5} , а нитевидные кристаллы даже после деформации на несколько процентов деформируются упруго. Небольшую пластическую деформацию удается заметить и в хрупких материалах.

Механизм пластического течения на атомном уровне удалось объяснить, после того как были созданы представления, экспериментально подтвержденные значительно позже, о наличии в кристаллическом теле линейных дефектов — дислокаций. Расчеты показали, что одиночная дислокация в кристалле может перемещаться при очень небольших напряжениях (меньше $0,5$ дин/см²) и именно последовательное прохождение дислокации через плоскость скольжения кристалла эквивалентно пластическому сдвигу.

Реально возможность движения дислокаций и необходимые для этого усилия зависят от многих обстоятельств: природы и величины сил химической связи в кристаллической решетке, их направленности, от типа решетки, геометрии и плотности дислокаций, наличия других дефектов и т. д. Все это обуславливает сложную картину движения дислокаций в реальном сплаве и соответственно широкий диапазон механических свойств.

Во многих случаях движение дислокаций существенно зависит от интенсивности диффузионных потоков — вакансий и атомов. В ряде случаев направленная диффузия эквивалентна пластической деформации.

Переползание дислокаций

Дислокация, как известно, может перемещаться двумя способами: параллельно ее вектору Бюргерса (так называемое консервативное движение) и перпендикулярно (неконсервативное движение), путем удаления или поставки ряда атомов (от A к B или от A к C соответ-

ственно на рис. 65). Во втором случае (переползание) процесс осуществляется диффузионным способом [50].

Скорость такого процесса существенно зависит от взаимодействия дислокаций с вакансиями, в результате которого последние притягиваются к дислокации, образуя атмосферы, аналогичные примесным.

Чтобы осуществить переползание дислокаций (неконсервативное движение), надо удалить ряд атомов, образующих край лишней полу-плоскости краевой дислокации. Это возможно за счет диффузии атомов от дислокации и, следовательно, вакансий к ней (соответственно дислокация будет стоком вакансий). Таким образом, переползание является термически активируемым процессом и протекает при повы-

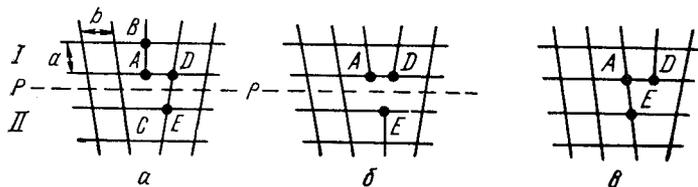


Рис. 65. Движение дислокаций путем скольжения и путем переползания [50]

шенных температурах, когда энергия тепловых колебаний достаточно велика.

Вообще говоря, переползание можно осуществить также за счет приложенных извне напряжений. Однако для этого нужны очень большие усилия по порядку величины, равные теоретической прочности. Поэтому реально процесс протекает медленно путем диффузии.

Практически процесс переползания может быть реализован только при наличии на дислокации ступенек, где легче всего рождается или поглощается вакансия. Процесс образования вакансии сводится к тому, что к ступеньке пристраивается один атом. В результате в объеме появляется одна вакансия, а ступенька сохраняется, смещаясь на одно межатомное расстояние. При отсутствии ступеньки одиночный атом не может пристроиться к торцу атомно-гладкой плоскости. В этом случае необходимо добавить полный ряд атомов вдоль линии дислокации. Вероятность такого процесса определяется выражением

$$W \approx \exp\left(-\frac{nE^f}{kT}\right), \quad (399)$$

где n — число атомов в ряду;

E^f — энергия образования атомного дефекта.

Легко видеть, что при отсутствии ступенек, т. е. когда величина n очень велика, вероятность ничтожно мала. Процесс реализуется при $n \approx 1$, т. е. в случае наличия ступенек. Реально такие ступеньки всегда имеются в кристалле, например в результате пересечения дислокаций и диффузия сводится к перемещению ступеньки.

Таким образом, скорость переползания зависит от концентрации ступенек и скорости их перемещения, а следовательно и от скорости образования вакансий (или межузельных атомов).

Конечное выражение для скорости движения ступеньки вдоль дислокационной линии α в плоскости Q (рис. 66) имеет вид [50]

$$v_i = \frac{D}{b \sin \psi} [\exp(F_j b^2/kT) - \exp(F_s b^2/kT)], \quad (400)$$

где F_j и F_s — силы, действующие на единицу длины ступеньки (они имеют размерность энергии, деленной на площадь);

ψ — угол между линией дислокации и вектором Бюргерса (b);

D — коэффициент самодиффузии.

Сила F_j обусловлена упругим сжатием, действующим на плоскость переползания ступеньки, и равна $\frac{1}{b} \sigma \Omega$, где σ — приложенное напряжение и Ω — атомный объем.

Сила F_s обусловлена пересыщением вакансиями и равна

$$\frac{kT}{b^2} \left(\frac{N_v}{N_v^p} - 1 \right),$$

где N_v — концентрация вакансий вблизи дислокационной линии,

а N_v^p — равновесная концентрация.

Из формулы (400) видно, что направление смещения ступеньки зависит от соотношения F_j и F_s .

Аналогичное выражение можно получить для диффузии за счет межузельных атомов. Только в этом случае энергии активации образования и движения дефекта E_i^f и E_i^m значительно больше, а скорость движения ступеньки гораздо меньше, чем при диффузии за счет вакансий.

Выражение (400) позволяет оценить диффузионную скорость движения дислокации также в процессе ползучести при постоянной концентрации ступенек c_j . Так, например, для случая, когда на ступеньку действует малая суммарная сила $F = F_j - F_s$, а пересыщение вакансиями ничтожно мало, выражение (400) можно разложить в ряд по малому параметру Fb^2/kT и при вакансионном механизме диффузии получается формула, связывающая диффузионную скорость ступенек с приложенной силой ($\sin \psi = 1$):

$$v_i = Dc_j \frac{Fb}{kT}. \quad (401)$$

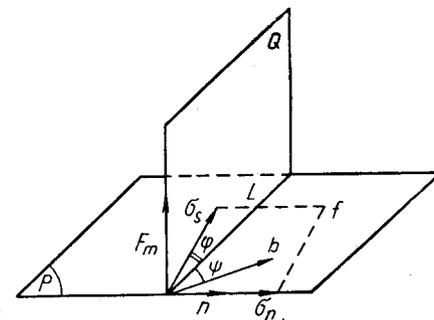


Рис. 66. Переползание произвольной дислокационной линии [50]

При выводе выражений (400) и (401) предполагалось, что в стационарном состоянии поток вакансий, испускаемых ступеньками, совпадает с диффузионным потоком, идущим от дислокации под действием градиента концентрации, т. е. сколько вакансий испускается на единицу длины дислокационной линии в секунду, столько и уносится в объем. Именно это условие определяет стационарную скорость переползания.

Анализ, проведенный в работе [51] (см. также гл. III), показал, что все интересующие нас стационарные величины — пересыщения (N_v/N_v^p), скорости (v) и силы, действующей на ступеньку (F), зависят от параметра

$$\eta = \frac{1}{1 + x/l},$$

где x — среднее расстояние между ступеньками;

l — характеристическая длина, на которой достигается равновесная концентрация вакансий.

Анализ показал также, что пересыщение вакансиями максимально, когда сила, действующая на ступеньку, мала. Это — случай, когда ступенька насыщена вакансиями и переползание контролируется диффузией. Когда пересыщение отсутствует, сила, действующая на ступеньку, максимальна. Скорость переползания контролируется скоростью образования вакансий на ступеньках. Это — случай так называемого кинетического контроля.

В гл. III мы показали, что величина η совпадает с введенным в работе [39] показателем эффективности дислокационных источников вакансий, поскольку она равна отношению скорости переползания дислокаций к максимальной, контролируемой диффузией. Таким образом, скорость переползания тем выше, чем больше пересыщение вакансиями и чем более эффективно дислокации испускают вакансии. Такая эффективность достигается благодаря высокой плотности ступенек.

Мы имеем дело с типичной многостадийной задачей гетерогенной кинетики, когда суммарная скорость процесса определяется скоростью его наиболее медленной стадии. Такой стадией может быть и образование вакансий на ступеньках, и их диффузионное перемещение, и образование самих ступенек.

В стационарном состоянии энергия активации процесса переползания складывается из трех компонентов:

$$E_n = E_c + E_v^f + E_v^m = E_c + E, \quad (402)$$

где E_c — энергия образования ступенек;

$E = E_v^f + E_v^m$ — энергия активации самодиффузии, равная сумме энергий активации образования и движения вакансий (см. гл. III).

В пластически деформированном металле концентрация ступенек значительно больше равновесной. Например, при возврате дислока-

ции перемещаются не только переползанием, но также скольжением, когда ступеньки легко образуются. Поэтому

$$E_c \approx 0 \text{ и } E_n = E. \quad (403)$$

Кроме того, в процессе возврата легко образуется также большее количество избыточных вакансий и $E_v^f \approx 0$. Тогда только энергия активации движения вакансий определяет переползание

$$E_n \approx E_v^m. \quad (404)$$

Такая картина наблюдается, например, в процессе ползучести или при испытаниях на усталость.

Существенную роль в процессе переползания играет энергия дефектов упаковки: если она высока, то энергия образования ступенек мала и реализуется случай (403) или (404).

Полигонизация и диффузия

При самых различных процессах при повышенных температурах часто наблюдается полигонизация структуры, особенно при нагреве деформированного металла. При этом именно переползание дислокаций существенным образом формирует тонкую, в частности полигонизованную структуру. В некоторых случаях субзеренная структура может возникать непосредственно путем зарождения дислокаций при деформации. Однако для этого требуются значительные напряжения. Более тривиальный случай — образование субграниц в результате перераспределения (за счет переползания) уже имеющихся дислокаций — металлографически хорошо наблюдаемых, например, при нагреве деформированного металла [18]. В результате процесса полигонизации кристалл разделяется на совершенные области когерентного рассеяния (блоки) размером 10^{-3} — 10^{-4} см с разориентировкой в несколько минут. В этом случае субграницы состоят из нескольких десятков параллельных дислокаций, принадлежащих одному или нескольким семействам плоскостей скольжения.

На основе теории дислокаций образование субзерен объясняется следующим образом: в кристалле может быть (и обычно бывает) неодинаковое число дислокаций разного знака. При нагреве в результате процесса переползания и аннигиляции разноименных дефектов остаются дислокации одного знака — они выстраиваются в вертикальные стенки и образуют границы субзерен. Движущей силой такого перераспределения дислокаций является уменьшение упругой энергии при линейном расположении дислокаций.

Поскольку для образования полигональной структуры дислокациям приходится переходить с одной плоскости на другую, то скорость полигонизации определяется термически активируемым процессом переползания. Как было указано, необходимые для этого вакансии легче всего образуются на ступеньках, поэтому чем больше таких ступенек, тем скорость полигонизации выше и в соответствии с выражением (403) $E_n \approx E$, т. е. скорость полигонизации опреде-

ляется энергией активации самодиффузии, что и наблюдается на опыте.

В работе [179] показано, что в изогнутом кристалле цинка выше 525°K энергия активации полигонизации $E \approx 22$ ккал/г-атом, что соответствует энергии активации самодиффузии, а ниже 525°C — в три раза больше — 61 ккал/ч-ат. Очевидно, в последнем случае надо еще затратить работу на образование ступенек и в соответствии с формулой (402):

$$E_{\text{п}} = E_{\text{с}} + E.$$

Если в металле много ступенек и образуется много избыточных вакансий, например в условиях одновременного нагрева и пластической деформации (ползучесть, термомеханическая обработка и другие), то в соответствии с выражением (404) $E_{\text{п}} = E_{\text{в}}^m$, условия для полигонизации оказываются весьма благоприятными — процесс протекает быстро и полно.

В процессе нагрева размер ячеек субзеренной структуры может возрастать, а разориентировка их уменьшаться в результате так называемого процесса рекристаллизации на месте (in situ), связанного с диффузионным перемещением границ. При этом энергия активации процесса огрубления субструктуры (E_1) при высоких температурах равна энергии активации объемной самодиффузии (E), а при низких температурах выше $E_2 > E$.

Большое и резкое изменение энергии активации кажется странным. Не исключено, что оно может быть связано с влиянием растворенных примесей, которые до некоторой температуры могут сильно тормозить границу.

Известно, что кинетика полигонизации металла сильно зависит от его чистоты. Удаление примесей приводит к понижению температуры начала процесса. Так, согласно Тейдену, уменьшение общего содержания примесей в алюминии с $5 \cdot 10^{-2}\%$ до $10^{-3}\%$ понижает температуру на 200°C . Аналогично при переходе от армко-железа к железу, полученному зонной плавкой (0,001% C), температура полигонизации понижается с 850 до 200°C .

Одна из возможных причин состоит в том, что при уменьшении количества примесных атомов освобождаются вакансии, необходимые для процесса переползания.

В работе [180] отмечалось, что энергия (тепловой эффект), освобождаемая при нагреве деформированного металла (меди или никеля), сильно зависит от чистоты металла (рис. 67). На стадии отдыха тепловой эффект обычно связывают с адсорбцией вакансий на дислокациях, образующих субграницы полигонизованной структуры. В соответствии с этим Мотт объяснил замедление переползания дислокаций примесями. Механизм не вполне ясен, поскольку скорость диффузии примесей обычно больше скорости самодиффузии. В данном случае необходимо, однако, учесть роль ступенек: при взаимодействии примесей со ступеньками, более сильным, чем с остальной частью дислокаций, ступеньки, адсорбирующие примеси, теряют свою эффективность как источники и стоки вакансий и

скорость переползания уменьшается. По этой же причине выделение дисперсных частиц на границе полигонизованной структуры уменьшает скорость самодиффузии и повышает стабильность полигонизованной структуры. Это, в частности, наблюдали в никелевом сплаве, подвергнутом слабой деформации (примерно 0,3%), нагреву при 550°C , 200 ч для полигонизации и старению при 700°C , при котором происходило выделение γ' -фазы на дислокациях, образующих субструктуру [181].

Распространенный метод выявления полигонизованной структуры по ямкам травления основан на обогащении границ субзерен примесями или дисперсными частицами и увеличением при этом травимости. Количественная оценка скорости сегрегации примесей на дислокациях была дана Коттреллом. Опыт показывает, что время насыщения сильно зависит от температуры.

Процесс образования вакансионных атмосфер Коттрелла вокруг дислокаций может реализоваться при наличии в кристалле избыточных вакансий¹ благодаря их диффузии к дислокациям. Это приводит к замедлению движения дислокаций и к упрочнению. Можно было бы ожидать, что поскольку вакансии легко исчезают на ступеньках, то ступеньки быстро поглотят облако и эффекты будут кратковременными. Однако это не так. В работе [180] была развита теория, из которой следует, что облако из вакансий может стабилизироваться в результате образования мельчайших пор (10^{-6} см). Такие поры весьма устойчивы, эффективно удерживают дислокации, а, следовательно, могут вызывать сильное упрочнение. Они также могут быть зародышами более крупных пор.

Наличие дисперсных пор, трудно различаемых под микроскопом, отмечалось, в частности, в ионных кристаллах. Можно ожидать аналогичного эффекта и в металлах. Облако вакансий и мелкие поры образуются на дислокациях, если скорость подхода вакансий к дислокациям больше скорости их исчезновения на ступеньках.

В работе [182] при анализе взаимодействия дислокаций с точечными дефектами отдельно рассмотрено поведение инородных атомов и «собственных» дефектов решетки — вакансий и межузельных атомов. Последние эффективнее влияют на движение дислокаций и определяют формирование атмосфер Коттрелла. Существенно также, что равновесное распределение примесей вдали от дислокаций наступает значительно позже, чем вблизи нее. Показано, что учет влияния

¹ Например, после облучения или закалки.

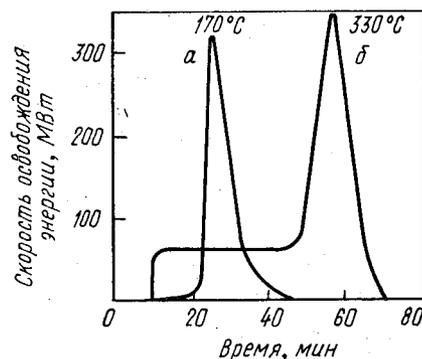


Рис. 67. Скорость выделения запасенной энергии после нагрева деформированной меди различной чистоты:

а — 99,98%; б — 99,6% + 0,35% As [180]

на диффузию вакансий поля упругих напряжений, создаваемого дислокациями, дает большую скорость переползания, чем без учета упругих напряжений.

Полигонизованная структура в металле, как известно, может также возникать в результате полиморфного превращения: напряжения и деформация, возникающие при фазовых переходах, и развитие диффузионных процессов при повышенной температуре способствуют стабильному распределению дислокаций.



Рис. 68. Субструктура в чистом титане после циклической обработки в интервале полиморфного превращения, $\times 1250$

Исследования [18] показали, что эффект полигонизации в этом случае зависит от скорости охлаждения. Оптимальной является некоторая средняя скорость: с увеличением скорости охлаждения возрастают напряжения и плотность дислокаций, однако ухудшаются условия для диффузионного подвода вакансий, необходимых для переползания. При очень медленном охлаждении обеспечиваются условия диффузии, но плотность дислокаций недостаточна. На рис. 68 показана субструктура, полученная в техническом титане после многократных $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -переходов при циклической обработке в интервале $850-950^\circ \text{C}$.

Заметим, что процесс полигонизации, контролируемый диффузией, оказывает влияние на кинетику диффузионных процессов. Однако

обратные связи достаточно сложные. Поскольку субструктура полигонизованного металла очерчивается рядами дислокаций, можно ожидать повышенной диффузионной проницаемости по границам субзерен. Положение осложняется тем, что на этих границах могут быть скопления примесей, затрудняющие обмен атомов и вакансий.

В работе [183] теоретически рассмотрено влияние субструктуры на диффузионную подвижность. Была использована ранее предложенная модель, в которой субзерна трактовались как плотно упакованные шары. В расчете принимали, что диффундирующее вещество за время отжига проникает на расстояние, значительно превышающее размеры субзерен, так что концентрация вещества на границе и внутри субзерен выравнивается. Обработка экспериментальных данных по диффузии олова в никеле показала, что коэффициент диффузии по границам субзерен может быть на несколько порядков больше, чем коэффициент диффузии внутри зерен.

Методом электронномикроскопической автордиографии [29] непосредственно показана преимущественная самодиффузия вдоль границ субзерен.

На рис. 69 показана самодиффузия никеля по субграницам эвтектического сплава $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{Ni}_3\text{Nb}$. Аналогичный эффект наблюдается для примесей внедрения. На рис. 70 показано распределение водорода (H^3) при диффузии в титановом сплаве с метастабильной β -структурой (BT 15) после обработки сплава на полигонизацию (деформация растяжением 6%, отжиг и закалка). Видно обогащение полигональных границ водородом. По-видимому, это свидетельствует

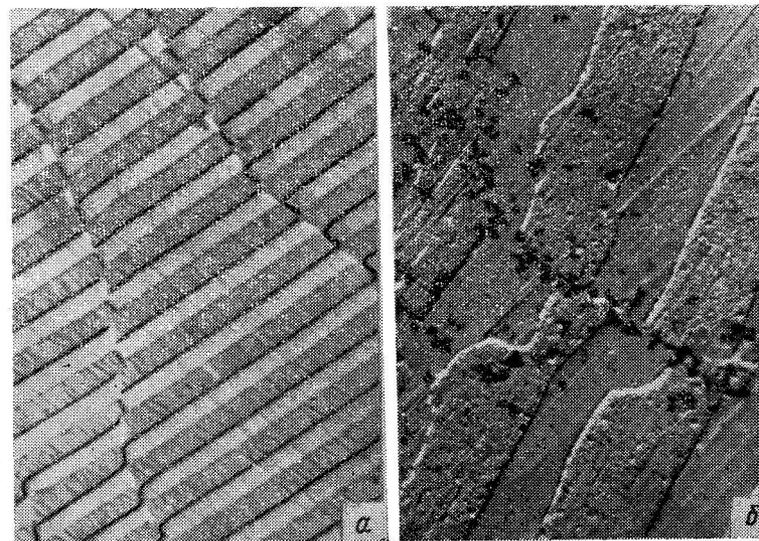


Рис. 69. Самодиффузия Ni^{63} по субграницам эвтектического сплава $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{Ni}_3\text{Nb}$; а — микроструктура, $\times 1000$; б — автордиограмма—реплика, $\times 5500$

о взаимодействии и контакте водорода с дислокациями, ограничивающими субзерна. В других исследованиях отмечено, что водород (в отличие от многих примесей) локализуется преимущественно не на границах зерен, а внутри — в местах скоплений дислокаций. Это могут быть скопления единичных дислокаций и границы субзерен в однофазных сплавах и границы раздела фаз — в многофазных сплавах, где дислокации характеризуют структуру границ [29, с. 109]. Однако диффузионные измерения в сплавах при наличии субструктуры дают противоречивые результаты.

В работе [184] методом механико-термической обработки (МТО) была создана полигонизованная структура в никелевом сплаве (ХН 77ТЮР): сплав подвергли закалке с 1080°C , деформации растяжением 0,3% и нагреву при 550°C (для образования субструктуры), а также дополнительно старению при 700°C (для выделения γ' -фазы на полигональных стенках). Определение коэффициента самодиффузии Ni^{63} при 800°C показало, что по сравнению с обычной обработкой D уменьшается примерно в два раза ($2,4 \cdot 10^{-12}$ и $4,5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$).

В результате анализа автордиограмм, иллюстрирующих картину диффузии, показано, что после МТО путей облегченной диффузии меньше: диффузия протекает в основном по границам зерен и немного внутри зерен, а после обычной обработки, помимо граничной диффузии, наблюдается значительная диффузия внутри зерен. Авторы объясняют такой результат следующим образом. В результате процесса полигонизации дефекты структуры вытесняются из тела зерна, плотность их становится здесь меньше — они сосредотачиваются на границах субзерен, а выделение при старении дисперсных частиц на субграницах делает их диффузионно менее проницаемыми и термически более стабильными — скорость ползучести после такой обработки

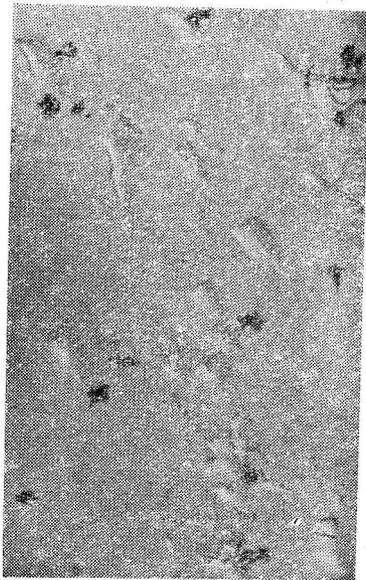


Рис. 70. Распределение водорода в полигонизованном титановом сплаве (ВТ 15)

после такой обработки

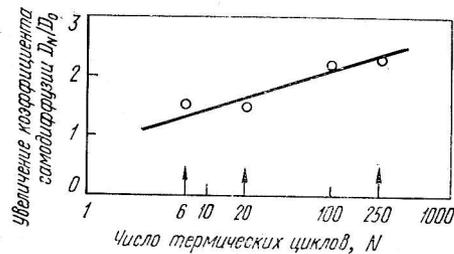


Рис. 71. Влияние предварительного термоциклирования (900—1000° С) на коэффициент самодиффузии Ni⁶³ в никеле при 900° С

(МТО) уменьшается в том же районе температур, где отмечено уменьшение скорости диффузии (800° С).

Аналогично при исследовании титанового сплава с β -структурой (ВТ 15) было показано, что после образования в результате термоциклирования в интервале полиморфного превращения полигонизованной структуры (рис. 70) коэффициент самодиффузии уменьшается примерно в два-три раза, а время до разрушения такого сплава при повышенных температурах (450—500° С) возрастает.

С другой стороны, в работе [29, с. 50] отмечено, что после термоциклирования (900—1000° С) образцов никеля коэффициент самодиффузии Ni⁶³ в никеле растет с увеличением числа циклов (рис. 71).

Очевидно, конкретный результат зависит от соотношения двух тенденций: уменьшения диффузионной проницаемости субзерен вследствие очищения их от дефектов и увеличения диффузионной проницаемости в результате образования границ субзерен. Существенна также проницаемость самих границ, определяемая степенью разориентировки субзерен и наличием примесей на субграницах.

Перемещение вакансий определяет не только скорость полигонизации — предрекристаллизационной стадии, но играет также существенную роль в процессах, протекающих вслед за ней, в процессах первичной рекристаллизации. В работе [185] при электронномикроскопическом исследовании фольг алюминия высокой чистоты было замечено, что рекристаллизация происходит только при толщине фольги больше 1500 Å, в более тонких фольгах не наблюдается даже образования зародышей рекристаллизации. Это объяснялось тем, что при размере пластинок меньше некоторой критической величины нет избыточных вакансий, необходимых для процесса рекристаллизации, поскольку они успевают продиффундировать к поверхности, которая служит для них эффективным местом стока (см. гл. III).

Следует отметить, что энергия активации рекристаллизации во многих случаях (хотя и не всегда) совпадает с энергией активации самодиффузии, так как именно диффузия часто контролирует процесс рекристаллизации. Физически это можно объяснить тем, что рекристаллизация определяется направленным потоком вакансий и, подобно коэффициенту диффузии, скорость рекристаллизации зависит от температуры экспоненциально.

Однако заметим, что в общем случае энергия активации рекристаллизации не имеет ясного физического смысла, поскольку рекристаллизация — сложное явление, определяемое совокупностью ряда элементарных процессов.

Ползучесть и диффузия

Ползучесть — процесс деформации, зависящий от времени, — наблюдается при напряжениях, значительно меньших, чем макроскопический предел текучести. Ползучесть наблюдается при комнатной и более низкой температурах, однако практическое значение имеет главным образом при повышенных температурах. Процессы диффузии играют существенную роль, а в определенных случаях контролируют деформацию металла при высоких температурах.

Анализ большого числа экспериментальных данных показывает, что ползучесть в широком интервале температур не удается охарактеризовать одним значением энергии активации. Это указывает на преимущественное влияние одного из механизмов ползучести в различных температурных зонах.

Так, например, для случая монокристалла алюминия предлагались три механизма с тремя энергиями активации: связанные с преодолением дислокациями сил Пайерлса—Набарро (<100° К), с поперечным скольжением (<600° К) и с переползанием (>600° К). В последнем случае энергия активации процесса совпадает с энергией активации самодиффузии.

Ползучесть, как известно, имеет три стадии: логарифмическую (не нуждается в термической активации), установившуюся (отчетливо наблюдается при достаточно высоких температурах) и стадию, характеризующуюся быстрым возрастанием деформации, приводящим к разрушению.

Большое практическое значение имеет вторая стадия. Она дает основной вклад в деформацию и характеризуется динамическим равновесием между процессами упрочнения и возврата.

При высоких температурах, когда преобладает установившаяся стадия ползучести, энергия активации процесса чаще всего близка к энергии активации диффузии. Например, энергии активации ползучести и самодиффузии различных металлов соответственно равны:

Металл	Mg	Al	Fe _α	Fe _γ	Cu
E_p , ккал/г-атом	25—31	33,5	68—78	70—73	46,5—47,5
E ккал/г-атом	и	и	и	и	и
	32	33	52—82	64,5—74	44—49

Это свидетельствует о том, что именно процесс диффузии контролирует ползучесть в данном случае.

Известно также, что на установившейся стадии ползучести происходит процесс полигонизации с образованием субзерен и, следовательно, скорость ползучести должна контролироваться процессом переползания дислокаций. Таким образом, образование и движение вакансий играет важнейшую роль при ползучести.

Именно эти представления легли в основу известной модели ползучести Виртмана, согласно которой на второй стадии действуют многочисленные источники Франка—Рида в различных параллельных плоскостях скольжения. При высоких температурах дислокационные петли способны переползать, аннигилируя друг с другом, а источники могут генерировать новые дислокации.

Скорость установившейся ползучести, контролируемая переползанием, при малых напряжениях определяется следующим выражением:

$$\dot{\epsilon} = A \frac{\sigma^n}{kT} \exp(-E/kT), \quad (405)$$

где A — постоянная;

σ — приложенное напряжение;

E — энергия активации самодиффузии;

$n = (3—4)$ в зависимости от структуры металла.

Уравнение (405) хорошо выполняется для чистого алюминия в пределах десятикратного изменения скорости ползучести. При высоких напряжениях скорость ползучести выше расчетной.

Исследовали также ползучесть очень чистых металлов, имеющих г. ц. к. решетки — серебра, меди, никеля и алюминия. Испытание ползучести проводили при таких температурах, при которых коэффициент самодиффузии и отношение σ/E (E — нерелаксированный модуль Юнга) были одинаковыми. Результаты показали, что скорость ползучести на линейной стадии возрастает в соответствии с теорией Виртмана пропорционально коэффициенту диффузии. Характерно, что при постоянных значениях D и σ/E скорость ползучести уменьшается с уменьшением энергии дефектов упаковки исследованных металлов, что объясняется замедлением динамического возврата, поскольку затрудняются процессы переползания и поперечного скольжения.

Когда происходит переползание дислокаций вдоль границ зерен, то энергия активации в уравнении Виртмана должна совпадать с энергией активации не объемной, а граничной самодиффузии.

Как отмечено в работе [180, с. 259], величина энергии активации на установившейся стадии ползучести (E_p) зависит от конкретного механизма отдыха на этой стадии.

В металлах, где динамический отдых реализуется с помощью механизма переползания дислокаций, отдых на установившейся стадии тоже совершается за счет переползания. Такая картина наблюдается, например, в металлах, подобных цинку и кадмию, или в г. ц. к. металлах с высокой энергией дефектов упаковки (γ): алюминии, свинце, однако, вероятно, и в металлах с низкой энергией дефектов упаковки — меди, никеле и других. Зеегер объясняет это следующим образом: в металлах с высоким значением γ энергия образования ступенек на краевых дислокациях (E_c) мала по сравнению с энергией активации самодиффузии (E). В этом случае в температурном районе, в котором диффузия и соответственно переползание протекает достаточно быстро, концентрация ступенек вдоль линии дислокации обеспечивает равновесную концентрацию вакансий и процесс ползучести контролируется скоростью самодиффузии, как это вытекает из теории Виртмана и показано экспериментально [$E_p \approx E$, см. формулу (403)].

В металлах с низкой энергией дефектов упаковки величина E_c велика, и в процессе установившейся ползучести при обычных температурах термического образования ступенек не наблюдается. Однако они образуются в условиях ползучести, когда скользящие дислокации пересекают лес дислокаций и вновь соблюдается условие $E_p = E$. В этом анализе энергия образования ступенек вообще не входит в величину E_p , как это вытекает из соотношения Мотта [$E_p = E_c + E$, см. формулу (402)]. Однако могут наблюдаться случаи, когда E_p зависит от E_c , если, например, концентрация ступенек в процессе ползучести недостаточна, чтобы поддерживать равновесную концентрацию вакансий вблизи дислокационных линий. В такой ситуации значение E_p лежит между значениями, полученными из соотношений (403) и (402), т. е. E_p меньше $E_c + E$, но больше E .

В работе [187] исследована высокотемпературная ползучесть хрома высокой чистоты (количество примесей меньше 0,0001%). Испытания проводили в условиях вакуума (10^{-6} торр) в интервале $816—982^\circ\text{C}$ и для предотвращения сублимации хрома — в атмосфере чистого аргона при давлении, близком к атмосферному в интервале $1149—1316^\circ\text{C}$.

Скорость ползучести была пропорциональна коэффициенту самодиффузии хрома для температурного интервала (0,51—0,28) $T_{пл}$, причем отношение $\dot{\epsilon}/D \leq 10^8 \text{ см}^{-1}$. Энергия активации процесса также соответствовала энергии активации самодиффузии хрома (73,2 ккал/г-атом).

Исследование поверхности образцов, испытанных на ползучесть, с помощью сканирующего электронного микроскопа показало очень

малые расстояния между линиями скольжения в случае ползучести при высоких температурах. Такая картина соответствует модели, когда ползучесть контролируется переползанием дислокаций. При более низких температурах (816°С) расстояние между линиями скольжения значительно больше. Это может означать, что скорость переползания и аннигиляции дислокаций меньше, чем скорость их генерирования.

Исследования с помощью трансмиссионного микроскопа также показали существенную разницу: после испытания при высокой температуре (1049 и 1316°С) субзерна хорошо выражены, а внутри их дислокаций нет, благодаря легко протекающему переползанию и аннигиляции дислокаций. После испытания при пониженных температурах (816 и 982°С) внутри субзерен достаточно много дислокаций. Общий вывод — ползучесть хрома при температуре выше $0,5T_{пл}$ контролируется процессом соматодиффузии.

В работе [188] было проведено исследование высокотемпературной ползучести меди высокой чистоты в интервале 400—800°С. Определение энергии активации процесса и электронномикроскопический анализ структуры привел авторов к выводу, что кинетика процесса зависит от особенностей тонкой структуры, возникающей на установившейся стадии ползучести. Оказалось, что для объяснения наблюдавшихся кривых ползучести и значений энергии активации необходимо учитывать распределение энергетических барьеров для движения дислокаций в связи с неоднородной структурой, а не ограничиваться рассмотрением процессов переползания, связанных с преодолением одинаковых барьеров.

В определенных условиях деформация вещества полностью протекает за счет диффузии (диффузионная ползучесть, которая впервые была описана Френкелем).

Если на материал действуют небольшие напряжения или деформируется хрупкий материал, то значительного движения дислокаций не происходит, а ползучесть все-таки протекает. Она происходит за счет самодиффузии, которая реализуется благодаря потоку вакансий между источниками и стоками, аналогично тому как это происходит при переползании дислокаций. Как отмечалось в гл. III, эффективными стоками вакансий могут служить поверхности раздела — свободная поверхность, граница зерна (в поликристаллическом материале), граница фаз (в многофазном сплаве). При наличии градиента концентрации вакансий деформация осуществляется за счет потока вакансий и энергия активации процесса равна энергии активации самодиффузии.

Ползучесть может протекать со значительной скоростью, если граница зерна (или свободная поверхность) является источником вакансий, а перенос вещества осуществляется через тело зерна. Под воздействием растягивающих напряжений на поверхности (AB) кристалла (рис. 72) возникают вакансии. Приложенное напряжение осуществляет работу σb^3 , а избыточная концентрация вакансий пропорциональна $\exp(\sigma b^3/kT)$ или при малых пересыщениях — $\sigma b^3/kT$. Под влиянием сжатия на поверхности кристалла (AD)

возникает локальное недосыщение. В результате градиент концентрации создает поток вакансий от AB к AD, а в противоположную сторону — поток атомов, за счет чего и происходит деформация. Если границы зерен действуют как источники и стоки, то удлинение образца должно зависеть от величины зерна.

Херринг и Набарро вывели уравнение диффузионной ползучести, в котором скорость деформации зависит от коэффициента объемной

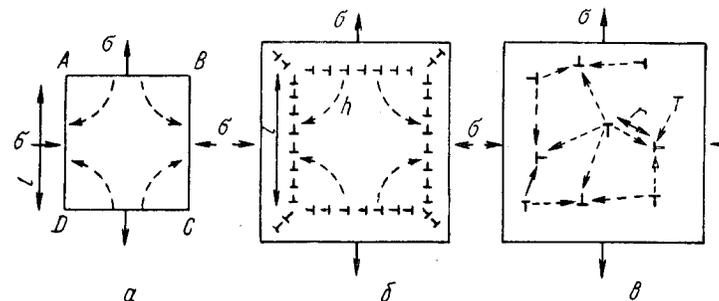


Рис. 72. Диффузионная ползучесть:

a — границы зерен или внешняя поверхность; б — субграницы, состоящие из дислокаций; в — отдельные дислокации

самодиффузии (D), величины приложенных напряжений (σ) и размера кристалла (l):

$$\dot{\epsilon} = \alpha \frac{D\sigma b^3}{l^2 kT}, \quad (406)$$

где b — вектор Бюргерса;

α — постоянная, зависящая от геометрии, согласно Херрингу $\alpha = 25$.

Как отмечает Фридель [50], формула справедлива, когда дислокации не являются эффективными источниками и стоками вакансий, что возможно, если дислокации сильно расщеплены или «отравлены» примесями.

Однако линейная зависимость ползучести от напряжений в соответствии с выражением (406) действительно наблюдалась при малых нагрузках и высоких температурах для пластичных материалов — серебра, золота и меди, а также для хрупких ионных кристаллов Al_2O_3 и UO_2 (образцы последних имели в сечении одно зерно). Теория диффузионной ползучести была разработана также применительно к порошковым материалам.

Теория диффузионной ползучести для процесса, контролируемого диффузией по границам зерна, была разработана в работе [189]. Автор использовал соотношение Херринга, но скорость ползучести ($\dot{\epsilon}$) выразил через коэффициент диффузии по границам зерна ($D_{гp}$):

$$\dot{\epsilon} = \frac{B}{\pi l^3} \cdot \frac{b^3 \sigma D_{гp} \delta}{kT}, \quad (407)$$

где B — константа (примерно равная 150);

δ — ширина границы зерна;

l — размер зерна;

σ — напряжение.

Диффузионная ползучесть может быть также обусловлена наличием субграниц или отдельных дислокаций [50]. Если дислокации слабо расщеплены, то источниками или стоками вакансий могут быть дислокационные стенки или отдельные дислокации (рис. 72). Для полигонизованных структур, если на единицу длины субграницы приходится много ступенек, диффузионная ползучесть может быть также описана формулой (406), только здесь l — размер не зерен, а субзерен. В этом случае ползучесть протекает быстрее, просто потому что путь, который проходят вакансии, меньше. Такой вид ползучести, наблюдаемый при высоких температурах и малых напряжениях, обнаружен, например, у алюминия.

Отметим, что при разных механизмах скорость ползучести и время до разрушения, подобно коэффициенту диффузии, изменяется с температурой экспоненциально.

Движением дислокаций по диффузионному механизму объясняется также микроползучесть — ползучесть, связанная с увлечением облаков примесей при движении дислокаций и наблюдавшаяся при комнатной температуре на олове, а также в никелевых сплавах [190, с. 651].

Если действующие напряжения недостаточны, чтобы освободить дислокации от примесного облака, то только диффузионные перемещения создают условия для движения дислокаций. Теория вопроса была, в частности, рассмотрена Коттреллом и Фриделем [50].

При условии, когда дислокации не насыщены примесями, и при достаточно высоких температурах, когда энергия тепловых колебаний kT существенно больше энергии связи дислокации с примесным атомом, согласно работе [50], скорость ползучести определяется выражением

$$\dot{\epsilon} \approx \frac{2\rho_d D \sigma b^3}{kT}, \quad (408)$$

где D — коэффициент диффузии;

ρ_d — плотность дислокаций.

Здесь скорость ползучести пропорциональна коэффициенту диффузии, плотности дислокаций и величине приложенных напряжений σ , т. е. определяется движением закрепляющих примесей и не зависит от концентрации их в облаке.

Движение большеугловых границ зерен

Движение внутренних границ раздела в твердых телах — один из наиболее интересных и в то же время наименее исследованных процессов, основным элементом которого является диффузия.

Попытки связать движение границ в твердых телах (преимущественно металлах) с диффузионной подвижностью атомов начались тогда, когда появились исследования по миграции границ, но вна-

чале они ограничивались чисто описательным, «полукачественным» анализом.

Диффузию и движение границ объединяет характер температурной зависимости¹, зависимость от движущих сил, а с точки зрения математического формализма использование одного и того же аппарата — теории переходного состояния.

Вместе с тем надежные корреляционные зависимости между важнейшими параметрами, описывающими процесс миграции границы: энергией активации, предэкспонентой и свойствами системы, столь характерные для диффузии, полностью отсутствуют для движения границ.

Основной причиной подобного различия является, по-видимому, то, что подавляющее большинство данных по движению границ получено при изучении рекристаллизации. Интерпретация этих данных чрезвычайно затруднительна, а полученные результаты зависят от большого числа факторов. Кроме того, наблюдается сильная (не характерная для диффузии) зависимость скорости миграции границ от содержания примесей.

Первая трудность в известной мере устраняется постановкой исследований миграции границ на бикристаллах. В настоящее время имеются обнадеживающие результаты [104, 191, 192]. Отметим лишь, что трудоемкость экспериментов на бикристаллах сильно тормозит постановку подобных работ. Важнейшей особенностью экспериментов последних лет является использование постоянной или контролируемой движущей силы процесса миграции, что позволяет корректно определить подвижность границы.

Учет влияния примесей на процесс движения границы² — задача, которая решается в настоящее время благодаря применению материалов высокой чистоты.

Теория миграции границ зерен

Расчеты миграции границ зерен основаны на теории переходного состояния. Первыми среди них были работы Мотта и Тарнбалла, являющиеся логической основой дальнейших разработок. Согласно Тарнбаллу, скорость v миграции границы при условии, что разность свободных энергий обоих зерен $\Delta F \ll kT$:

$$v = bv \exp\left(\frac{\Delta F}{kT}\right) \exp\left(\frac{S}{k}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (409)$$

где b — элементарное смещение границы при переходе через границу одного атома;

$\nu = kT/h$ — частота колебаний атома;

S — энтропия;

E — энергия активации.

Экспериментальная проверка показала, что выражение (409) хорошо описывает опыт и что энергия и энтропия активации значи-

¹ Здесь и далее речь идет о большеугловых границах.

² Вторая основная причина противоречивости большинства опубликованных данных по подвижности границы.

тельно больше, чем соответствующие значения даже объемной самодиффузии. Для объяснения этого загадочного явления Мотт выдвинул представление о групповом переходе в элементарном акте процесса миграции. Дальнейшее развитие технологии получения чистых веществ позволило сделать выбор между теориями единичных и групповых переходов: для чистого вещества скорость движения границы, по крайней мере с точностью до порядка, совпадает с теорией единичных переходов. Однако полностью исключить возможность существования механизма миграции, основанного на групповых переходах, нет оснований. Так, в работе [193] на основе механизма групповых переходов было объяснено аномальное поведение температурной зависимости скорости миграции единичной границы зерна в весьма чистых кристаллах нафталина. «Низкотемпературная» миграция характеризуется энергией активации, близкой к энергии активации пограничной самодиффузии (около 20 ккал/г-атом). Для «высокотемпературной» миграции (непосредственно вблизи температуры плавления T_0) энергия активации существенно выше (100 ккал/г-атом). Для «высокотемпературной» ветви кривой предложен механизм групповых переходов атомов, в которых размер групп зависит от температуры.

Значительно менее ясна ситуация при наличии даже малых количеств примесей. Скорость миграции границы исключительно резко зависит от содержания примесей: так, 0,001% Mn уменьшает скорость миграции в алюминии в 10^{11} раз.

Первая теория, качественно связавшая скорость миграции с концентрацией и характеристиками примеси, была предложена в работе [194]. Отметим, что основные представления этой теории входят в более поздние. Авторы учитывали образование атмосферы растворенных примесных атомов вблизи границы зерна, причем считали, что примесные атомы диффундируют вместе с движущейся границей.

На основе сделанных предположений и считая распределение концентрации примеси в объеме (C) и границе ($C_{гp}$) бoльцмановским, они получили выражение для силы, действующей на границу:

$$F = nf = \frac{k'}{b^2} C_{гp} f = \frac{k'}{b^2} f C \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (410)$$

где $C_{гp} = C \exp(U/kT)$;

U — энергия взаимодействия между атомом примеси и границей.

Величина U может быть оценена различными методами: из коттрелловского взаимодействия атомов примеси с дислокацией, из диаграмм фазового равновесия сплава (в предположении, что структура границы подобна жидкости) и т. д.

k'/b^2 — число атомов на 1 см² границы. Из эйнштейновского определения скорости движения атома под действием силы f получаем:

$$f = \frac{v}{D} kT = \frac{v}{D_0} kT \exp(E/kT), \quad (411)$$

где E — энергия активации диффузии примесных атомов.

В случае равномерного движения движущая сила ΔF равна задерживающей силе F , откуда

$$f = \frac{\Delta F}{k'} b^2 C^{-1} \exp(-U/kT), \quad (412)$$

а скорость движения границы

$$v = \frac{\Delta F}{kT} \frac{b^2}{k'} \frac{D_0}{C} \exp\left(-\frac{U+E}{kT}\right). \quad (413)$$

Таким образом, скорость миграции определяется диффузией наиболее медленного, но и наиболее сильно связанного компонента примеси. Если движущая сила превысит силу торможения, граница может оторваться от своей атмосферы.

В дальнейшем эта теория была уточнена с сохранением ее физической основы.

Уточнение [195] касается влияния скорости движения границы на форму распределения примеси вблизи нее.

Авторы показали, что примесная атмосфера «улетучивается» как при повышении температуры (это естественно), так и при увеличении скорости движения границы. Кроме того, распределение примеси вблизи движущейся границы становится несимметричным, причем центр тяжести атмосферы с ростом скорости все более отстает от границы.

Определение подвижности границы зерна, движущейся в среде с такой концентрацией примеси, показывает, что в общем случае скорость движения границы не прямо пропорциональна движущей силе. Кроме того, при достаточно больших концентрациях примеси может наблюдаться рост скорости при уменьшении движущей силы. Это отвечает явлению отрыва границы от атмосферы примеси.

В работе [196] получены достаточно общие уравнения распределения примеси вблизи границы и скорости движения границы в системе с растворенной примесью. Эта общность обеспечивалась рассмотрением и коэффициента диффузии D , и энергии взаимодействия примеси с границей U , функционально зависящих от расстояния до границы. Анализ предельных случаев (для очень малой или очень большой скорости движения) приводит к примерно тем же результатам, что и предыдущая теория. Достоинством работы [196] является возможность показать, что быстро диффундирующие примеси сильнее тормозят границу, что как будто находится в согласии с экспериментом. При сравнении влияния малых добавок олова, серебра или золота на миграцию границ зерен в свинце оказалось, что быстро диффундирующие примеси серебра и золота значительно сильнее понижали подвижность границ, чем медленно диффундирующие атомы олова.

В работе [197] исследована миграция индивидуальной границы в чистом алюминии. Движение границы изучали при постоянной движущей силе. Данные по энергии активации E для образцов с различной суммарной концентрацией $C = \sum_i C_i$ растворимых примесей

в интервале $(2-40) \cdot 10^{-4}\%$ (ат) показали существенное влияние

концентрации примесей на энергию активации. На рис. 73 (кривая 1) приведена зависимость E от содержания растворимых примесей. Анализ экспериментальных данных был проведен на основе теории адсорбции с учетом взаимодействия адсорбированных атомов. Результаты сравнения расчетов с экспериментом показали, что согласие наблюдается, если считать границу неоднородной (изо-

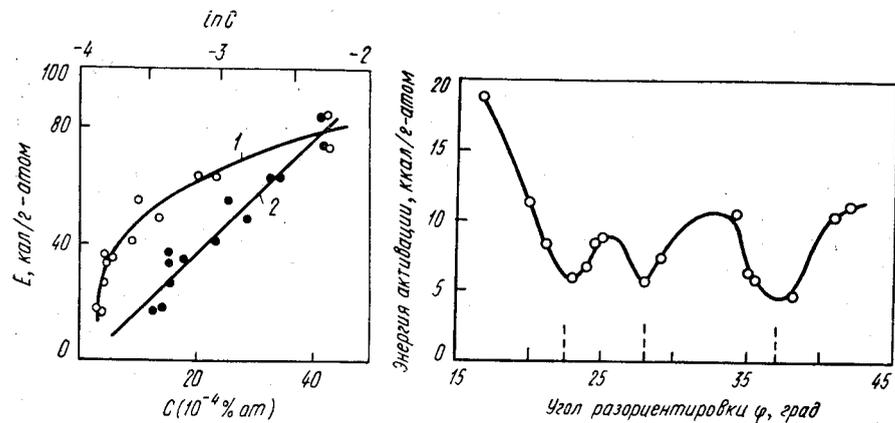


Рис. 73. Зависимость энергии активации миграции границ в алюминии от концентрации примесей (1 — с; 2 — Inc[197])

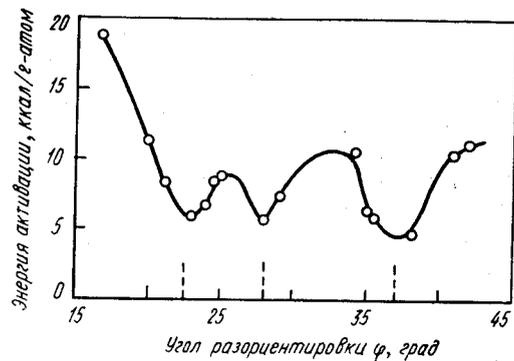


Рис. 74. Зависимость энергии активации миграции границы наклона типа <100> в свинце от угла разориентировки (ϕ)

терма Темкина). В этом случае энергия активации миграции для средних заполнений границы имеет вид:

$$E = E_0 + \beta' \ln C, \quad (414)$$

где E_0 и β' — постоянные.

В величину E_0 входит энергия активации диффузии примесных атомов. Соответствие эксперимента и теории видно из рис. 73 (кривая 2). Как отмечено в работе [197], наблюдаемую корреляцию можно трактовать как довод в пользу неоднородности структуры большеугловой границы. В соответствии с этим сравнение результатов эксперимента с моделью однородной границы (изотерма Лангмюра) показало согласие лишь в области малых концентраций примеси. Действительно, лишь в области малых концентраций граница может предоставить ограниченное число примерно равноценных центров адсорбции.

Зависимость подвижности границ от разориентировки зерен

В настоящее время можно назвать очень мало работ, в которых изучена подвижность границ особого типа (наклона или кручения) в интервале углов разориентировки. В работе [104] исследовано движение границ наклона типа [001] в свинце. Зависимость энергии активации для интервала углов разориентировки (ϕ) 0—45° приведена на рис. 74. Немонотонность функции $E = E(\phi)$ авторы объяснили наличием «особых» границ — границ хорошего соответствия.

В работе [197] изучали миграцию границ наклона, образованных поворотом зерен бикристалла цинка вокруг оси [1010]. Интервал исследованных углов разориентировки составлял 10—90°. На рис. 75 приведена зависимость $E = E(\phi)$. Немонотонности, отмеченной в работе [104], не наблюдается. Однако аналогичное исследование на алюминии [198] привело к аналогичному результату [104]: минимумы на кривой $E(\phi)$ точно соответствовали «особым» границам — 22; 28 и 38° (рис. 76). Чрезвычайно интересно, что при увеличении чистоты алюминия на два порядка (с 10^{-5} до $5 \cdot 10^{-7}$ ppm) немонотонность исчезает, следовательно, можно предположить, что она связана с наличием примесей.

В работе [199] для объяснения угловой зависимости скорости миграции границ предложена модель, в которой перемещение границы рассмотрено как результат диффузионных актов в зернах и самой границе. Получено выражение для скорости движения границы:

$$v = \frac{b}{\delta} \nu C_{\text{гp}}^2 \frac{Z_1}{C_I} \frac{\Delta F}{kT} \exp\left(-\frac{F}{kT}\right) \cdot \left(1 + \frac{b}{\delta} C_{\text{гp}} \left(\frac{1}{C_I} + \frac{1}{C_{II}}\right)\right)^{-1}, \quad (415)$$

где C_I , C_{II} — число вакантных мест в зернах (I и II) и $C_{\text{гp}}$ — границе;

Z_1 — число атомов/см² на поверхности зерна;

δ — ширина границы;

F — свободная энергия активации.

Так как концентрация вакансий $C_{\text{гp}}$ должна зависеть от типа границы и угла разориентировки, выражение (415) может характеризовать угловую зависимость подвижности границ.

На основе модели, близкой к предложенной в работах [199] и [198], получена зависимость скорости движения границы от концентрации вакансий в границе. Воспользовавшись для определения концентрации вакансий в границе бальмановским распределением, получили выражение, связывающее скорость миграции с энергией границы $\sigma_{\text{гp}}$:

$$v = \nu b \frac{\Delta F}{kT} \exp\left(-\frac{E^m + E_v^f - \frac{\sigma_{\text{гp}} \Omega}{\delta}}{kT}\right), \quad (416)$$

где E^m — некоторая феноменологическая энергия активации миграции;

Ω — атомный объем;

E_v^f — энергия активации образования вакансий.

Сравнение экспериментально определенной энергии активации (рис. 71) с величиной E , полученной из уравнения (416) с учетом значений граничной энергии, показало, что согласие наблюдается

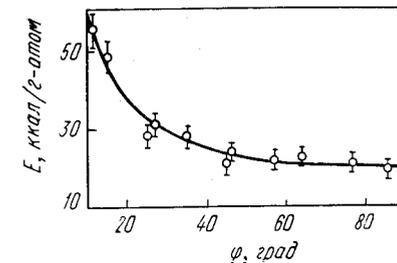


Рис. 75. Зависимость энергии активации миграции границы наклона вокруг оси [1010] в цинке от угла разориентировки (ϕ)

в предположении, что энергия границы может быть приписана лишь некоторой доле β атомов, находящихся в полосе $\delta/2$ от осевой линии границы. В частности, на языке островковой модели это означает, что энергия границы должна быть приписана островкам плохого соответствия. Оценка доли β таких атомов дала значения порядка 0,1, что представляется разумным.

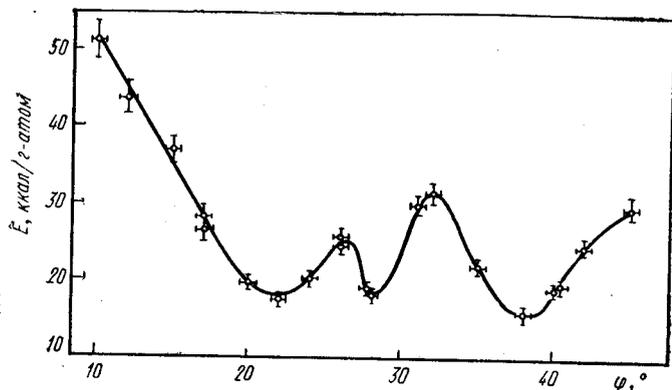


Рис. 76. Зависимость энергии активации миграции границ наклона в бикристалле алюминия от угла разориентировки (ϕ) [198]

Таким образом, в любой модели миграции границ зерен описание механизма и кинетики процесса невозможно без учета процесса диффузии, в ряде случаев контролирующего движение границы.

Проскальзывание по границам зерен

В поликристаллических материалах в процессе длительной ползучести при повышенных температурах происходит проскальзывание по границам зерен.

Сдвиг по границам зерен характеризуется относительно малой энергией активации, и поэтому скорость процесса достаточно велика. Скорость относительного смещения двух зерен выражается следующим соотношением [50]:

$$v = A\sigma \exp(-U/kT), \quad (417)$$

где σ — напряжение сдвига;
 U — энергия активации процесса;
 A — постоянный коэффициент.

Если предположить, что сдвиг происходит в результате диффузии по границам зерен при скачке атомов на величину b (как и в случае миграции границы), то можно получить выражение (417), воспользовавшись соотношением Эйнштейна:

$$v = D_{гр} \frac{\sigma b^2}{kT}, \quad (418)$$

где $D_{гр} = D_0^{гp} \exp\left(-\frac{E_{гp}}{kT}\right)$ — коэффициент диффузии по границам зерна.

Действительно, соотношение Эйнштейна дает связь между подвижностью, т. е. скоростью под действием единичной силы (v/F) и коэффициентом диффузии: $v/F = D/kT$ (гл. V). Если учесть, что сила это $F = \sigma b^2$, то $v = D_{гр} \frac{\sigma b^2}{kT}$.

Из соотношений (417) и (418) $U = E_{гp}$, а $A = D_0^{гp} (b^2/kT)$. В действительности для алюминия, например, опыт дает величину A на несколько порядков больше; U также получается больше. В целом скорость смещения меньше, чем следует из оценок. Такое расхождение может быть связано с наличием примесей на границах зерен, затрудняющих процесс диффузии. Действительно, в работе [18] отмечено увеличение энергии активации ($E_{гp}$) самодиффузии по границам зерен Ni с 23 000 до 24 500 ккал/моль и уменьшение $D_{гр}$ в два раза (при 800° С) при введении в никелевый сплав ХН80ТЮР около 0,01% В. Как следует из вышеизложенного, влияние примесей на скорость миграции границ выражено еще более резко.

Следует отметить, что энергия активации скольжения при высокотемпературной ползучести в ряде случаев совпадает с энергией активации объемной диффузии. Этот вопрос был детально проанализирован в работе [198]. В общем случае скольжение происходит вдоль границы, форма которой отклоняется от плоской, и скорость процесса контролируется процессом аккомодации, в результате которого граница становится плоской. По мнению авторов, аккомодация может идти чисто упруго, а также и диффузионно. Ползучесть поликристаллического материала путем скольжения по границам зерна с диффузионной аккомодацией границы и составляет характерную особенность диффузионной ползучести. В работе дано количественное описание процесса аккомодации, протекающего обоими механизмами. «Исправление» границы переносом вещества от одной части границы к другой описано в предположении синусоидальной и ступенчатой (симметричной и несимметричной) формы границ зерен. Учтены миграция границ и возможность выделения на границах зерен частиц.

При количественном описании авторы полагают, что стационарное состояние возникает, когда диффузионный поток атомов (или вакансий) компенсирует относительное смещение двух зерен, т. е. перестраивает решетку в соответствии с этим смещением. Соответствующий поток обеспечивается объемной диффузией в зернах и диффузией в плоскости границы. Условие компенсации физически соответствует непрерывному распределению вещества (закону сохранения) при переходе от одного зерна к другому.

Если по границе расположился периодический ряд выделившихся частиц или включений, то они образуют периодический ряд дискретных источников и стоков для вакансий, поскольку когда приложенное напряжение сдвига τ_a вызывает скольжение, на поверхностях каждой частицы возникают нормальные напряжения σ_n .

Диффузионная задача решается на основе аналогии с электростатической: диффузионный поток, обтекающий частицу под влиянием σ , моделируется как электрический ток при соответствующем распределении зарядов.

Предполагается также, что частица пропускает диффузионный поток и что она когерентно связана с одним из зерен.

В результате скорость скольжения при наличии выделений равна

$$v = 1,6 \frac{\tau_a \Omega}{kT} \cdot \frac{\lambda^2}{a^3} D \left(1 + 5 \frac{\delta}{a} \cdot \frac{D_{гр}}{D} \right), \quad (419)$$

где τ_a — приложенное напряжение;

Ω — атомный объем;

D — коэффициент объемной диффузии;

$D_{гр}$ — коэффициент диффузии на поверхности раздела между матрицей и частицей;

δ — толщина поверхности раздела;

a — размер частицы.

Таким образом, диффузия контролирует процессы, играющие существенную роль в деформации при повышенной температуре, в том числе связанной с движением дислокаций, в частности переползание, формирование субструктуры, микроползучести и ползучести, проскальзывание и миграцию границ зерен и т. д. Диффузия является непосредственным механизмом деформации при высокотемпературной ползучести (механизм Херринга — Набарро).

Именно по этой причине при достаточно высоких температурах и малых скоростях деформации часто наблюдается совпадение значений энергии активации установившейся ползучести и самодиффузии.

Исследование ползучести никеля в широком интервале напряжений¹ (0,25—28 кгс/мм²) и температур (400—1000° С) дало энергию активации 65 ккал/г-атом, а энергия активации самодиффузии никеля 65,9 ккал/г-атом.

Хорошее соответствие наблюдается для тугоплавких металлов: для молибдена энергия установившейся ползучести 114,4 ккал/г-атом, а самодиффузии 115 ккал/г-атом; для ниобия 113 ккал/г-атом и 108 ккал/г-атом соответственно.

В работе Бринкмана сравнивали скорость ползучести и самодиффузии железа в α - и γ -состояниях при температуре полиморфного превращения 1183° К (910° С). Оказалось, что скорость ползучести α -железа примерно в 200 раз, а скорость самодиффузии в 350 раз больше, чем γ -железа.

Качественное соответствие отмечается часто для разбавленных твердых растворов. Например, легирование ниобия молибденом в пределах растворимости приводит к одинаковому понижению энергии активации ползучести на установившейся стадии и энергии активации самодиффузии, а максимум этих величин 124,6 и 119,9 ккал/г-атом соответственно наблюдается при одинаковом содержании молибдена, около 5%.

В сложных по составу гетерофазных сплавах картина более запутана. В некоторых случаях отмечается существенное расхождение

¹ 1 кгс/мм² = 10 МН/м².

величин энергии активации ползучести и самодиффузии даже для чистых металлов. Следует иметь в виду, что сравнение параметров, описывающих ползучесть и диффузию, часто проводят без учета условий, в которых эти параметры определены. Не учитывается воздействие внешних условий — напряжений и деформации, структуры металла и неравновесного состояния сплава на процессы диффузии [18]. Нет сомнений, что между деформацией при высокой температуре и элементарными актами диффузии существует глубокая физическая связь.

Диффузия и сверхпластичность

Бочваром и Свицерской в 1946 г. впервые был введен в металлургическую литературу термин «сверхпластичность». Суть этого явления [200] заключается в том, что в некоторых сплавах (например, Al—Zn) при определенных условиях¹ в области повышенной температуры и двухфазного состояния наблюдается очень низкая твердость (провал твердости) и одновременно высокая пластичность (до 2000%) без признаков разрушения металла (рис. 77). Это явление в дальнейшем многократно исследовалось и наблюдалось на многих сплавах — алюминиевых, медных, железных, никелевых, кобальтовых, титановых, циркониевых, вольфрамовых и других.

Приведем некоторые характеристики сверхпластичности различных сплавов:

Сплав	Bi+44% Sn	Pb+38% Sn	Mg+33,5% Al
δ , %	1500	1500	2000
t , °С	20—30	20—70	350—400
Сплав	Железный	Никелевый	Co+10% Al
δ , %	500—1000	~1000	850
t , °С	980	980	1000

Однако до сих пор явление сверхпластичности не получило однозначного объяснения.

Предполагается, что большая пластичность получается за счет межзеренной деформации, при этом, однако, должен работать механизм, ликвидирующий возможность разрушения металла. По мнению Бочвара [200], залечивание надрывов происходит за счет процесса массопереноса — так называемого диффузионного растворно-осадительного механизма, когда происходит растворение одних частиц и рост других (коагуляция).

Именно процесс переноса является в данном случае решающим.

Обратим внимание на то, что показатель, характеризующий зависимость от скорости деформации (\dot{m}) в эмпирическом уравнении, описывающем сверхпластичность, близок к 0,5:

$$\sigma = K (\dot{\epsilon})^m, \quad (420)$$

¹ Мелкозернистая, равноосная исходная структура; достаточное количество второй фазы.

где σ — напряжение;

$\dot{\epsilon}$ — скорость деформации;

K — константа, т. е. скорость деформирования пропорциональна напряжению не в первой степени, как полагается при диффузионной ползучести (см. с. 221), а квадрату.

Поэтому в условиях сверхпластичности не действует механизм диффузионной ползучести. Вероятно, работают два механизма —

диффузионный и дислокационный, а эмпирическое уравнение должно соответственно включать два члена.

Иногда предполагается, что в основе сверхпластичности лежит механизм межзеренной деформации, однако аккомодация зерен, предотвращающая образование пустот, происходит дислокационно — за счет движения дислокаций к границам зерен и по ним. При этом

$$\dot{\epsilon} = K \left(\frac{\sigma}{L} \right)^2 \exp \left(- \frac{U}{kT} \right), \quad (421)$$

т. е. скорость деформации пропорциональна σ^2 . Однако и в этом случае движение дислокаций происходит переползанием, контролируемым диффузией по границам зерна. Энергия активации этого процесса U в сплаве Al—Zn оказалась равной 0,67 эВ. Это близко по значению к половине энергии активации объемной самодиффузии цинка (около 0,63 эВ) и алюминия (около 0,73 эВ).

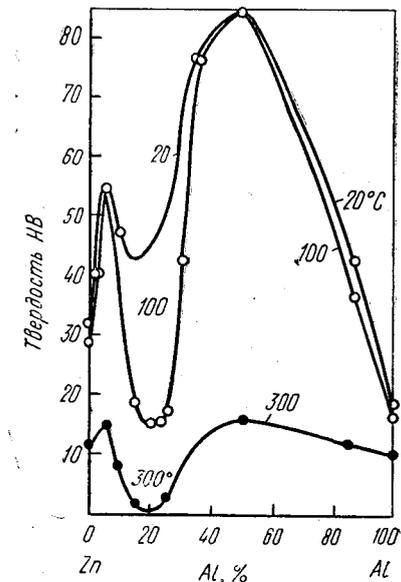


Рис. 77. Изменение твердости в сплаве Al—Zn в зависимости от состава и температуры [200]

В этой модели важно, чтобы величина зерна была очень малой, меньше величины дислокационной ячейки, образующейся под воздействием напряжений при высокой температуре.

В работе [201] предложен чисто дислокационный механизм сверхпластичности. Автор исследовал сплав Zn—Al эвтектоидного состава [40,6% (ат) Al]. Результаты металлографического и рентгеноструктурного анализа показали, что в деформированном сплаве при 250° С обе фазы равноосны без предпочтительной ориентации; исследование ползучести показало, что при температуре выше 200° С скорость деформации контролируется термически активируемым процессом с энергией активации 35,3 ккал/моль, ниже 175° С — 21,0 ккал/моль. Автор вывел зависимость скорости деформации от напряжений исходя из дислокационной модели, в которой рассматривалось движение дислокаций в поле внутренних напряжений, генерируемых соседними дислокациями.

Анализ, проведенный в работе [200], как отмечалось выше, привел автора к выводу, что определяющим при сверхпластичности

процессом является перенос массы, т. е. диффузия. Поэтому температура должна быть достаточно высокой — 0,3—0,5 $T_{пл}$. Аргумент против такого предположения: диффузия идет во времени и не реализуется в условиях кратковременности процесса — опровергается тем, что атомы перемещаются на малые расстояния в условиях воздействия напряжений и деформации, ускоряющих диффузию. Кроме того, следует учесть, что процессы диффузии на границе фаз протекают существенно быстрее, чем в объеме. Заметим также, что (см. с. 229) сглаживание неправильного рельефа границ зерен, обеспечивающего межзеренную деформацию, может контролироваться диффузией [198].

В работе [231] было показано, что переход сплавов Ni + 49% Cr и Ni + 33% Mo в двухфазное состояние сопровождается резким (на два порядка) ростом диффузионной подвижности атомов с одновременным¹ ростом пластичности (в два-три раза; до 330 и 140% удлинения соответственно при 1000° С).

Из трех обсуждаемых в литературе механизмов сверхпластичности — диффузионной ползучести, дислокационной ползучести и скольжения по границам зерен — последний механизм наиболее популярен, поскольку с его помощью можно объяснить, почему даже при очень большой деформации (1000% и более) структура практически не меняется (зерна остаются мелкими и равноосными). Дислокационный механизм обычно опровергается тем, что дислокационная структура при сверхпластичной деформации никогда не наблюдалась.

В последнее время явление сверхпластичности наблюдалось в объемноцентрированных титановых и медноцинковых сплавах с исходной крупнозернистой структурой [202]. Детальный анализ привел авторов к выводу о решающей роли механизма диффузионной ползучести (Херринга—Набарро).

В работе [202] исследовались сплавы с о. ц. к. решеткой — титановые (Ti—Mn, Ti—Mo, Ti—Cr—Al—V) и медные (Cu—Zn). Типичная кривая растяжения для сплава Ti + 8% Mn, полученная при 865° С, показана на рис. 78. Из графика видно, что деформация непрерывно возрастает вплоть до разрушения (верхняя кривая). Величина m из соотношения $\sigma = K(\dot{\epsilon})^m$ зависит от фазового состояния. В случае испытания в двухфазной области зависимость $\lg \sigma$ — $\lg \dot{\epsilon}$ линейна и $m = 0,25$, а в однофазной β -области m зависит от скорости деформации, а также температуры и при наименьшей скорости деформации (около $20 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$) приближается к единице.

Авторы оценили энергию активации сверхпластичности (Q) из следующего соотношения:

$$\sigma = K \dot{\epsilon}^m \exp \left(- \frac{Q}{kT} \right), \quad (422)$$

$Q \approx 20\,000$ ккал/г-атом, что существенно меньше энергии активации самодиффузии титана (около 35 000 ккал/г-атом). Расхождение авторы объясняют тем, что в основе расчета лежат эмпирические

¹ И, как полагают авторы работы, связанным с этим эффектом.

уравнения, и тем, что величина m зависит от σ и $\dot{\epsilon}$. Следует, однако, иметь в виду, что элементарные акты диффузии, контролирующие пластическое течение, могут происходить преимущественно по границам зерен или пластин и тогда полученная величина энергии активации сверхпластичности была бы близка к энергии активации диффузии титана. Согласно данным работы [153] в титановых сплавах с α - и $\alpha + \beta$ -структурой, диффузия протекает главным образом

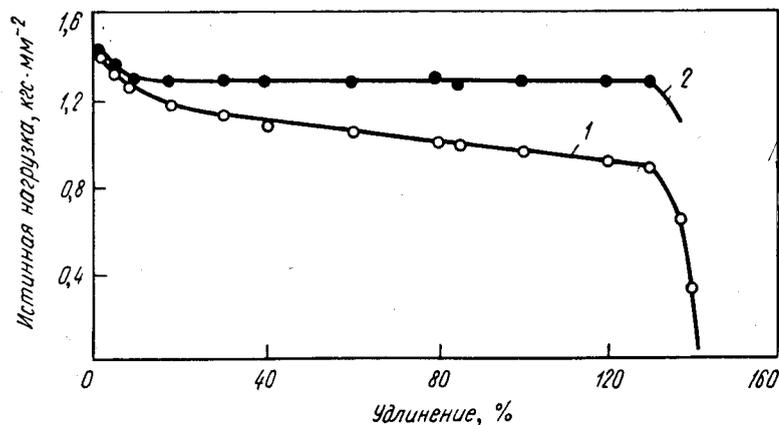


Рис. 78. Кривая истинных напряжений для сплава Ti + 8% Mn при 865° С (1) — и скорректированная с учетом уменьшения сечения образца в процессе испытания (2)

по границам пластин и именно здесь обнаружены дислокации, окаймляющие субзеренную структуру.

Как указывалось ранее, обычно полагают, что необходимым условием сверхпластичности является мелкозернистость. Однако результаты этой работы показали, что это не всегда так, поскольку она обнаружена в титановых и медных сплавах с исходным крупным зерном.

Важным условием для сверхпластичности является большая скорость динамического возврата и именно в мелкозернистых сплавах отмечается большая скорость возврата и массопереноса, что позволяет объяснить две основные особенности сверхпластичности — стабильность микроструктуры и большую скорость деформации. В этом случае нельзя использовать теорию скольжения по границам зерен, скорость которой контролируется диффузией вблизи ступенек: из-за большой величины зерна — скольжение по границам не дает большой деформации.

Как показал металлографический анализ и характер кривых деформации исследованных сплавов, в результате процесса переползания дислокаций образуется субструктура, которая затем не меняет свою равноосность и степень разориентировки.

Для объяснения сверхпластичности исследованных сплавов может быть использована теория диффузионной ползучести Херринга—

Набарро или Кобле [189] (см. с. 221). В первом случае процесс контролируется потоком вакансий между границами зерен (являющимися хорошими источниками и стоками вакансий). Расчет скорости деформации по этой модели дает заниженный результат из-за большого размера зерна.

Как отмечалось выше, можно учитывать поток вакансий между границами субзерен, поскольку они состоят из смешанных дислокаций¹.

Количественная оценка по модели Кобле, учитывающая возможность переноса массы вдоль границы зерен (или субзерен) — [см. уравнение (407)], затрудняется из-за неопределенности значения δ -ширины границы.

Расчет с использованием анализа Херринга—Набарро представлен в табл. 35.

Таблица 35

Расчет скорости деформации по модели Херринга—Набарро

Сплав	σ , дин/см ²	D , см ² /с	Ω , см ³	l , см	K	T , °К	$\dot{\epsilon}$ (с ⁻¹)	
							рас- четная	из опыта
Ti+8% Mn	$0,5 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^{-9}$	$17 \cdot 10^{-24}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,38 \times 10^{-23}$	1140	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Ti+15% Mo	$0,6 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^{-10}$	$17 \cdot 10^{-24}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$1,38 \times 10^{-23}$	1180	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
β -латунь	$0,04 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^{-7}$	$14 \cdot 10^{-24}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \times 10^{-23}$	1000	5,0	$5,0 \cdot 10^{-5}$

Примечания: 1. Диффузионные данные взяты из литературных источников, размер субзерен на основе металлографического исследования, а значение $m = 1$ из соответствующего участка зависимости $\lg \sigma - \lg \dot{\epsilon}$.

2. Ω — атомный объем.

Хорошее совпадение получено также по формуле (407): для сплава Ti + 8% Mn (если принять $D_{gr} = 1 \cdot 10^{-7}$ см²/с⁻¹ и ширину субграниц $\delta = 5 \text{ \AA}$) расчетная величина $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹, экспериментальная $\dot{\epsilon} = 6 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹. Однако поскольку величина δ по существу неизвестна, то совпадение достаточно случайно².

Однако диффузионная природа деформации не вызывает сомнений (субзерна остаются равноосными благодаря миграции их границ и непрерывному образованию на них стенок за счет переползания дислокаций). Такой механизм сверхпластичности, наблюдаемый в исследованных сплавах при достаточно высоких температурах

¹ В этом случае переползание происходит, когда краевая компонента поглощает вакансии, а вслед за ней перемещается механизм скольжения винтовая компонента, которая сама по себе вакансии не испускает и не поглощает.

² Дифференцировать обе модели — Херринга—Набарро и Кобле — по зависимости напряжения от величины зерна авторы не смогли, поскольку нельзя в опыте менять размеры субзерен.

(около $1/2 T_{пл}$), реализуется благодаря большой диффузионной проницаемости сплавов на основе титана и меди с β -структурой (табл. 36).

Таблица 36

Параметры диффузии титановых и медных сплавов
(о. ц. к. структура) в сопоставлении с таковыми для меди
(г. ц. к. структура)

Металл	D , см ² /с	E , ккал/г-атом	$T/T_{пл}$	Металл	D , см ² /с	E , ккал/г-атом	$T/T_{пл}$
Ti β +8% Mn	$1 \cdot 10^{-9}$	31	0,6	β -латунь	$1 \cdot 10^{-7}$	24	0,8
Ti β +15% Mo	$5 \cdot 10^{-10}$	25	0,5	Медь	$8 \cdot 10^{-11}$	51	0,8

Из данных табл. 36 видно, что медь (г. ц. к.), несмотря на более высокую температуру опыта, имеет значительно меньшую диффузионную проницаемость, нежели исследованные сплавы с о. ц. к. решеткой. Характерно, что в меди диффузионная пластичность была обнаружена лишь при $0,9T_{пл}$, когда скорость диффузии близка к той, которая наблюдалась в двух титановых сплавах при $0,5T_{пл}$.

Следует отметить, что большая скорость диффузии в Ti_{β} наблюдается непосредственно в надкритическом интервале температур и связана, по-видимому, с большой плотностью дефектов, возникающих при полиморфном превращении, или избыточной концентрацией вакансий, благодаря образованию устойчивых пар вакансия — примесь, например кислород (см. гл. VI). Как показано в опытах [29, с. 73], предварительный отжиг титановых сплавов при предплавленных температурах в десятки раз уменьшает скорость диффузии. В этом случае можно ожидать, что такая обработка должна ухудшить условия сверхпластичности в титановых β -сплавах.

Обычно сплавы, обнаруживающие сверхпластичность, содержат более чем одну фазу и миграция фазовой границы обеспечивает большой массоперенос. Следует, наконец, отметить, что в ряде работ показано, что введение в сплав элементов, увеличивающих скорость диффузии, увеличивает также эффект сверхпластичности.

Таким образом, теоретический анализ и данные опыты говорят в пользу представлений, изложенных в работе [200], о решающей роли процесса диффузионного переноса массы в явлении сверхпластичности самых различных сплавов.

2. ДИФФУЗИЯ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В реальных сплавах, особенно в условиях службы, процесс диффузии часто протекает в металле, находящемся в неравновесном состоянии. В последнем случае в нем могут происходить структурные изменения.

Условия диффузии атомов в равновесной решетке и в металле, в котором параллельно протекают фазовые и структурные переходы, неодинаковы. Возникающие в последнем случае потоки неравновесных вакансий, движение дислокаций, поля упругих напряжений, образование поверхностей раздела могут изменить кинетику диффузии и привести процесс к аномальному течению.

В работе [203] исследовано влияние эвтектоидного превращения (аустенит \rightarrow перлит) в стали (0,78% C) и полиморфного превращения ($\alpha \rightleftharpoons \gamma$) в железе на скорость самодиффузии железа (Fe^{55}).

В первом случае, кроме изотермического отжига при $740^{\circ}C$, применяли циклический отжиг по следующей схеме: нагрев выше A_1 ($740^{\circ}C$), выдержка 10 мин, быстрое охлаждение до температуры минимальной устойчивости аустенита ($550^{\circ}C$), выдержка 2 мин, снова нагрев до $740^{\circ}C$ и т. д. Время нагрева и охлаждения в интервале $550—740^{\circ}$ меньше минуты. Специальная проверка показала, что при выбранных условиях отжига практически полностью протекали процессы образования и превращения аустенита в перлит. Для определения параметров диффузии применяли обычный вариант абсорбционного метода. Приведем полученные данные:

Отжиг ¹	Циклический	Изотермический
t , $^{\circ}C$	740—550	740
$D_{ср}$, см ² /с	$3,4 \cdot 10^{-13}$	$3,3 \cdot 10^{-14}$

¹ Продолжительность отжига циклического и изотермического $1,2 \cdot 10^5$ с.

Из приведенных данных вытекает, что самодиффузия в условиях неизотермического отжига протекает примерно в десять раз быстрее, чем изотермического.

Следует отметить то обстоятельство, что в условиях циклического отжига образцы некоторое время находились в α -состоянии. Однако температура, при которой железо находилось в этом состоянии, была столь низка ($550^{\circ}C$), а время так мало (2 мин), что этим можно было пренебречь.

Таким образом, эвтектоидное превращение существенно увеличивает среднюю подвижность атомов в решетке.

При исследовании влияния полиморфного превращения на самодиффузию железа отжиг проводили в одном случае в изотермических условиях при $880^{\circ}C$ (α -состояние) и $1000^{\circ}C$ (γ -состояние), а в другом — в условиях многократного циклирования $880—940^{\circ}C$.

Из полученных данных следовало, что в отличие от эвтектоидного полиморфное $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -превращение практически не влияет на скорость самодиффузии α -железа.

Ускорение самодиффузии при эвтектоидном превращении, вероятно, объясняется фазовым наклепом и развитием при этом субструктуры. Известно, что самодиффузия α -железа в условиях пластической деформации протекает быстрее, а энергия активации меньше, чем когда деформация отсутствует. Кроме того, диффузионный поток атомов углерода, связанный с эвтектоидным превращением, также может сказаться на диффузионной подвижности атомов железа. Напротив, отсутствие влияния полиморфного превращения

на самодиффузию α -железа можно объяснить, если учесть, что при замене одной кристаллической упаковки атомов железа другой, атомы не смещаются на большие расстояния.

Таким образом, из данных работы [203] следует, что диффузия атомов железа в условиях параллельно протекающего эвтектоидного превращения происходит быстрее. Данные по влиянию полиморфного превращения на скорость диффузии нуждаются в дополнительном изучении.

В работе [204] было подтверждено отсутствие влияния полиморфного превращения на самодиффузию железа, а также таллия. С другой стороны, согласно данным работы [205], переход через точку полиморфного превращения титана приводит к ускорению диффузии. При этом влияние тем больше, чем больше число циклов (до 170 циклов), и ослабевает по мере удаления от температуры превращения в сторону более высоких температур. Подобные эффекты обнаружены также в цирконии и олове.

Различие в характере воздействия фазового превращения на скорость диффузии в разных металлах, по мнению авторов работы [204], связано с типом полиморфного превращения. Если оно протекает по мартенситному механизму (титан, цирконий), превращение приводит к возникновению дефектов структуры (дислокаций), наследуемых новой фазой, и диффузия ускоряется. Если превращение происходит по обычному механизму, путем неупорядоченных термически активируемых переходов (железо), вновь образующиеся кристаллы достаточно совершенны и ускорения диффузии не отмечается. При этом влияние температуры на изменение D должно быть разным в «бездефектном» и дефектном (в результате полиморфного превращения) кристаллах. В последнем случае с повышением температуры D будет возрастать медленнее (меньше энергия активации), поскольку с ростом температуры уменьшается плотность дефектов. Это и наблюдалось в работе [205].

Убедительным примером влияния фазовых превращений на диффузию может также служить ускорение процесса спекания при переходе через температуру полиморфного превращения [6].

Анализ имеющихся данных показывает во всяком случае, что диффузия, протекающая в условиях фазовых превращений, при которых развивается тонкая структура и возрастает плотность дефектов, должна протекать аномально по сравнению с диффузией в равновесном металле.

Вместе с тем не исключено, что особенности диффузии вблизи точки фазового превращения связаны с изменением при этих условиях характера колебаний атомов, т. е. со свойствами самой решетки. Можно представить, что при температуре, при которой меняется тип решетки, решетка делается «неустойчивой». В таком состоянии среднеквадратичные смещения атомов сильно растут, что немедленно должно привести к росту диффузионной подвижности.

Согласно Зинеру, при о. ц. к. \rightleftharpoons г. п. у превращениях упругий модуль $C_{11}-C_{12}$ падает с ростом температуры и обращается в нуль при температуре перехода. Поскольку энергия перемещения вакан-

сий определяется этим модулем (см. гл. III), то и она должна стремиться к нулю, а энергия образования вакансий — уменьшаться. Соответственно падает энергия активации и растет коэффициент диффузии.

Некоторым подтверждением такой возможности служат опыты [206]. Авторы измеряли температурную зависимость фактора Дебая—Валлера (f') атомов железа в сплаве Co + 7% Fe методом ядерного гамма-резонанса. Фактор f' характеризует среднеквадратичное смещение атомов и падает, если оно растет. Результаты приведены на рис. 79. Исследованный сплав испытывает фазовый переход первого рода при 130° С. Вблизи точки фазового перехода на кривой за-

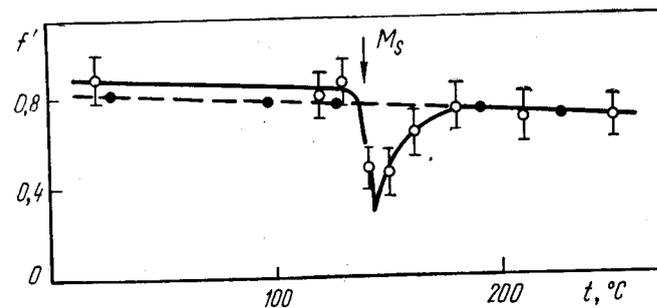


Рис. 79. Зависимость фактора Дебая—Валлера в сплаве Co + 7% Fe от температуры (M_s — точка начала фазового превращения)

висимости $f'(T)$ наблюдается четко выраженный минимум, показывающий, что среднеквадратичное смещение возрастает. Одновременно кривая немного смещается, так как f' для высокотемпературной (г. ц. к.) и низкотемпературной (г. п. у) фаз имеет разные значения (сравните сплошную и пунктирную кривые на рис. 79).

Несомненно также, что существенное влияние на диффузию могут оказывать структурные изменения в результате возникновения при этом неравновесных потоков вакансий, определяющих подвижность, когда диффузия протекает по вакансионному механизму. Характерно, что изотермический отжиг после полиморфного превращения приводит к постепенному уменьшению коэффициента диффузии олова в β -титане в связи с уменьшением плотности дефектов в металле (см. гл. VI).

Следует отметить, что термоциклирование металла может привести к увеличению скорости диффузии даже в том случае, когда металл не претерпевает полиморфного превращения. Так, предварительное термоциклирование (900—1000° С), как отмечалось выше (рис. 71), приводит к увеличению коэффициента самодиффузии никеля при 900° С. Когда число теплосмен достигло 250, коэффициент самодиффузии возрос в три раза. Вакуумное травление обнаружило в структуре образцов следы миграции границ.

В ряде работ [207—209] отмечалось ускорение диффузии в том случае, когда диффузию измеряли в условиях параллельного разви-

тия процессов рекристаллизации. В работе [207] этот эффект был отмечен при исследовании титана. Опыты проводили по следующей схеме: часть образцов технического титана закалывали из β -области (1050°C), часть отжигали при 1000°C , 100 ч. В первом случае образцы имели типичную игольчатую структуру α' -фазы (мартенсит), во втором — полиэдрическую структуру равновесной α -фазы. Диффузию олова в титане (Sn^{113}) исследовали абсорбционным методом, в обоих случаях ниже полиморфного превращения, при 750°C . В образцах с исходной мартенситной структурой параллельно с диффузией происходила рекристаллизация¹ и превращение $\alpha' \rightarrow \alpha$.

В результате коэффициент диффузии в образцах с исходной мартенситной структурой был в два раза больше, чем в образцах с исходной α -структурой ($8,5 \cdot 10^{-12}$ и $4 \cdot 10^{-12}$ $\text{см}^2/\text{с}$).

В работе [209] наблюдалось сильное (примерно в пять раз) увеличение коэффициента самодиффузии в поверхностном деформированном слое никеля и никелевых сплавов в процессе изотермического отжига ($500\text{--}700^\circ\text{C}$), когда параллельно диффузии протекали рекристаллизационные процессы. На рис. 80 приведена временная зависимость коэффициента самодиффузии никеля при 600°C . С увеличением времени отжига металла, подвергнутого шлифовке, коэффициент D вначале растёт, достигает максимума ($\tau = 30$ мин), а затем монотонно падает. В никеле, находящемся в равновесном состоянии (после отжига 1000°C , 3 ч), D не зависит от времени. Аналогичные эффекты наблюдались в работе [208] при исследовании диффузии кобальта в предварительно деформированном никеле.

Уменьшение скорости диффузии после максимума легко объяснить уменьшением плотности дефектов при рекристаллизации. Ускорение диффузии в начале рекристаллизации связывают с тем, что на стадии отдыха образуется значительное количество избыточных вакансий, затем вакансии аннигилируют и начало собственно рекристаллизации уже не должно влиять на диффузию. По мнению автора работы [208], вакансии участвуют не только в процессе отдыха, но еще в большей мере в процессе первичной рекристаллизации, поскольку увеличение коэффициента диффузии наблюдается на обеих стадиях, но на стадии первичной рекристаллизации — больше.

Уменьшение скорости диффузии после максимума легко объяснить уменьшением плотности дефектов при рекристаллизации. Ускорение диффузии в начале рекристаллизации связывают с тем, что на стадии отдыха образуется значительное количество избыточных вакансий, затем вакансии аннигилируют и начало собственно рекристаллизации уже не должно влиять на диффузию. По мнению автора работы [208], вакансии участвуют не только в процессе отдыха, но еще в большей мере в процессе первичной рекристаллизации, поскольку увеличение коэффициента диффузии наблюдается на обеих стадиях, но на стадии первичной рекристаллизации — больше.

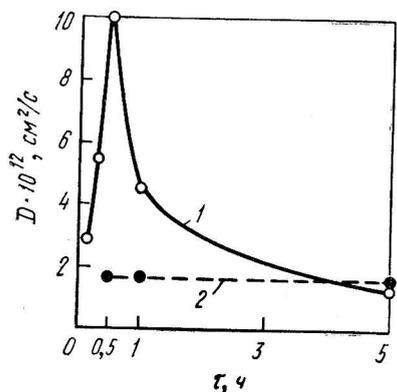


Рис. 80. Изменение коэффициента самодиффузии никеля:

1 — поверхность образца после шлифовки, диффузия при 600°C ; 2 — образец после отжига, диффузия при 700°C

Таким образом, ускорение диффузии возможно на начальных стадиях рекристаллизации в связи с процессом перемещения и аннигиляции дислокаций и образованием при этом большого числа избыточных вакансий, а также в результате создания сетки субгранниц при полигонизации и в начале первичной рекристаллизации.

Отметим, что в работе [210] при исследовании золота высокой чистоты наблюдали обратное явление — ускорение рекристаллизации при наличии избыточных вакансий: образцы деформировали при температуре жидкого азота; если до деформации образцы закалывали и сохранялись неравновесные вакансии, то температура рекристаллизации понижалась. Ускорение рекристаллизации не отмечалось при медленном охлаждении и если не было неравновесных вакансий, а также если при закалке до деформации избыток вакансий был очень большим и при нагреве после деформации они успевали коагулировать.

Следует также иметь в виду возможность ускорения диффузионного потока, протекающего в поле напряжений, возникающих при фазовых превращениях. В работах [18, 153] было обнаружено, что при охлаждении титановых сплавов с высоких температур в процессе полиморфного $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения возникает концентрационная неоднородность в результате перераспределения компонентов: β -стабилизаторы (никель и другие) — их растворимость в α -фазе мала, стремятся из участков, в которых образуются иглы α -фазы, на границы раздела этих фаз; α -стабилизатор (углерод) сосредотачивается преимущественно в средней части α -пластины, т. е. возникает встречный поток атомов никеля и углерода. Если одновременно насытить титан радиоактивными изотопами никеля и углерода, то после охлаждения из β -области на автордиограмме можно увидеть тонкие черные границы α -фазы, обогащенные Ni^{63} , и темные зерна внутри пластины, обогащенные C^{14} . Между ними вблизи границ пластин возникают зоны, обедненные легирующими элементами — светлые участки на автордиограмме (рис. 81). Границы пластин представляют собой довольно широкие области от 0,1 до 3,0 мкм, сильно обогащенные примесями.

Термодинамически возникновение химической микронеоднородности при полиморфном превращении объясняется различной растворимостью элементов в α - и β -фазах. Однако процесс гетерогенизации протекает во времени; кроме термодинамического фактора, следует учитывать кинетические возможности реализации процесса перераспределения примесных атомов, который осуществляется



Рис. 81. Распределение Ni^{63} и C^{14} в титановом сплаве после полиморфного превращения

¹ После фазового наклепа, возникающего при мартенситном превращении.

посредством диффузии. В описанных опытах отмечалась аномально большая скорость перераспределения атомов, в том числе образующих растворы замещения (никель, хром и другие). Соответствующая оценка с учетом времени диффузии никеля по ширине пластины α -фазы (в сплаве ВТ5) показала, что эффективный коэффициент диффузии на четыре порядка больше «нормального». Ускоренная диффузия была объяснена образованием дефектов структуры при β - α -превращении — скоплением дислокаций и избыточных вакансий на границах пластин α -фазы. Структурная неоднородность приводит к появлению полей упругих напряжений, а взаимодействие последних с примесными атомами обуславливает аномально высокую скорость их перераспределения; вместо случайных перемещений атомов под действием упругих напряжений происходит их направленное перемещение — «дрейф». В этом случае уравнения, описывающие обычную диффузию, существенно водоизменяются [211].

Таким образом, анализ имеющихся опытных данных показывает, что во всех случаях, когда диффузия протекает в метастабильном металле, претерпевающим структурные и фазовые изменения, величина D будет изменяться сложным образом. Обычно наблюдается увеличение коэффициента диффузии вследствие возникновения неравновесных потоков вакансий, образования областей коротких циркуляций или полей упругих напряжений. Возможно, что перечень причин будет дополнен, если появятся новые экспериментальные данные по изменению динамики колебаний кристаллической решетки вблизи точки фазового перехода.

3. ДИФфуЗИЯ И СТАРЕНИЕ

Диффузия играет существенную роль на всех стадиях сложного процесса старения. Она организует структуру, ответственную за упрочнение сплава, она же разрушает ее и формирует стабильное разупрочненное состояние сплава. На всех этапах этого сложного явления диффузия выполняет существенные, а порой контролирующие функции. В этом убеждает нас теория и многочисленные данные опыта.

Формирование зон

Процесс старения — переход системы из неравновесного состояния (пересыщенный твердый раствор) в равновесное (соответствующее фазовой диаграмме) осуществляется чаще всего через ряд промежуточных состояний с промежуточным значением свободной энергии. Последовательность и скорость этих переходов определяется сложным переплетением термодинамических и кинетических факторов и зависит, с одной стороны, от внутреннего состояния самой системы, а с другой — от внешних условий, в которые система поставлена.

Процесс старения начинается, как известно, с образования тончайших химических сегрегаций внутри твердого раствора, а кончается коагуляцией частиц равновесной фазы. В этой сложной после-

довательности превращений активное участие принимают элементарные акты обмена вакансий с атомами, т. е. диффузия.

На начальной стадии старения особо большую роль играют неравновесные вакансии. Возникновение в результате закалки сплава избыточной концентрации вакансий определяет возможность реализации при низких температурах начальной стадии старения — диффузионное образование зон Гинье—Престона или модулированной структуры по механизму спинодального распада.

Измерение физических свойств металлических сплавов (электросопротивления, объемных и тепловых эффектов) показывает, что обогащенные примесными атомами зоны (кластеры) при комнатной и даже более низкой температуре образуются вскоре же после закалки. В закаленном сплаве $Al + 1,9\% Si$ замечено образование кластеров при $-45^\circ C$. Такой процесс возможен, если атомы меди (пусть им надо перемещаться всего на несколько межатомных расстояний) будут диффундировать на десять порядков быстрее, чем это следует из значений коэффициентов диффузии, измеренных при высоких температурах и экстраполированных на низкие (10^{-16} против $10^{-26} \text{ см}^2/\text{с}$).

Наблюдаемый эффект наиболее убедительно объясняется образованием после закалки избыточной концентрации вакансий. Именно эти вакансии обеспечивают перенос атомов в места назначения — зоны. С этим связано экспериментальное наблюдение того, что увеличение скорости охлаждения при закалке приводит к ускорению, а ступенчатая закалка (задержка охлаждения на несколько секунд) к замедлению в 10 — 100 раз процесса старения. Образование кластеров на следующей стадии старения также протекает быстро; расчетные коэффициенты диффузии соответствуют $D \approx 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$, что больше экстраполированного значения примерно на восемь порядков.

Качественно аналогичную картину можно наблюдать и в других системах. На рис. 82 показано (по данным малоуглового рассеяния рентгеновских лучей) изменение радиуса зон Гинье от времени старения при комнатной температуре для сплава $Al-Zn$. После закалки отмечается вначале большая, а потом малая скорость роста зон. Анализ показал, что конечный размер зон определяется временем жизни избыточных вакансий. Это время максимально при некотором промежуточном значении температуры закалки, и повышение температуры до этого значения увеличивает скорость начальной стадии старения. Если учесть равновесную концентрацию вакансий, отвечающую температуре закалки (а не температуре старения), то получаются разумные величины — они позволяют объяснить наблюдаемую скорость старения.

Соответствующие измерения показывают, что значения энергии активации старения в некоторых сплавах (например, $Al-Ag$) и энергии активации отжига закалочных вакансий в алюминии совпадают: примерно $0,8 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ ($0,5 \text{ эВ}$).

Роль избыточных вакансий исследована методом электросопротивления при старении меднобериллиевых сплавов высокой чистоты

[212]. Энергия активации процесса, о которой судили по температурной зависимости времени достижения максимума на кривой электросопротивления, оказалась равной для сплавов, содержащих 1,0; 1,5 и 2% Ве — 1,0; 0,93 и 0,92 эВ соответственно.

Эти величины приблизительно равны энергии образования вакансий в твердом растворе при температуре закалки. Учитывая, что в чистой меди энергия образования вакансий $E_v^f \approx 1,17$ эВ, воспользовавшись соотношением Ломер (175), можно было оценить энергию связи вакансий с атомами бериллия ($\sim 0,2$ эВ).

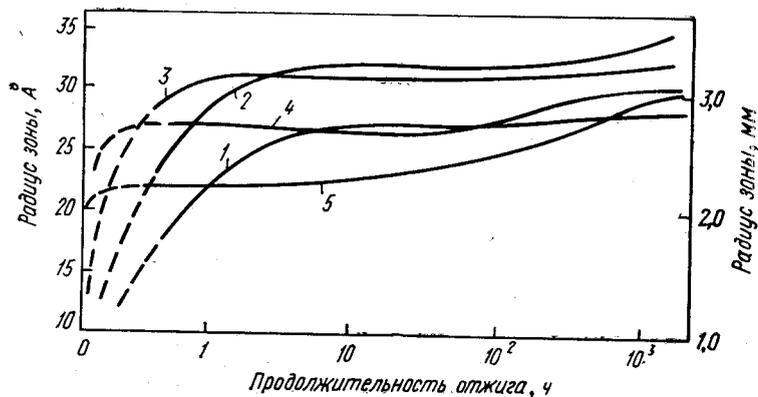


Рис. 82. Зависимость размеров зоны Гинье-Престона от времени старения после закалки сплава Al—Zn с различных температур, °C: 1 — 250; 2 — 300; 3 — 350; 4 — 400; 5 — 500

Исследование кинетики процесса образования зон после закалки с 800°C и старения при $100\text{--}220^\circ\text{C}$ позволило оценить энергию перемещения вакансий. Для этих же сплавов $E_v^m = 0,62; 1,0$ и $1,1$ эВ.

Рост энергии перемещения при увеличении содержания бериллия автор связывает с увеличением концентрации пар атомов примеси между собой и с вакансиями и значение $1,1$ эВ соответствует уже, по его мнению, движению только парных атомов, каждый из которых связан с вакансией. Возможность транспортировки одной вакансией больше чем одного атома позволяет объяснить большую скорость формирования зон при относительно малом числе вакансий.

Так или иначе формирование зон в медных сплавах, как и в алюминиевых, контролируется диффузией вакансий.

Справедливость представлений о роли избыточных вакансий при старении подтверждается структурным анализом. Так, электронномикроскопические исследования на просвет показали (Томас и Уэлан), что в сплавах Al—Si после закалки образуются дислокационные петли (в результате того, что избыточные вакансии собираются в диски и захлопываются) или геликоиды (в результате осаждения вакансий на винтовых дислокациях).

В работе [213] было отмечено, что склонность алюминиевых сплавов к коррозии под напряжением существенно зависит от подвиж-

ности избыточных вакансий. Так, легирование алюминия элементами, имеющими большую энергию связи с вакансиями (магний, лантаном), препятствует образованию дислокационных петель вблизи границ зерен, благодаря чему замедляется процесс коррозии.

Роль избыточных вакансий на ранних стадиях старения пересыщенных твердых растворов методом просвечивающей электронной микроскопии исследовалась также в системе Al—Si (0,6—1,2% Si) [214]. Как показали исследования фольг на просвет, в случае прямой закалки (с 580°C) число зон составило 10^{15} см^{-3} ; если же в процессе закалки была остановка ($220^\circ\text{C} — 10\text{ с}$), большая часть высокотемпературных вакансий исчезала, число зон (после старения при 0°C и при 240°C 4 ч) не превышало 10^6 см^{-3} . Существенная роль избыточных вакансий, зафиксированных непосредственно закалкой, вытекает из опыта с многоступенчатым старением: закалка с 580°C , старение при $0^\circ\text{C} — 20\text{ мин}$ + старение при 80°C , 180°C , 300°C по 20 мин и окончательное старение при 240°C 4 ч, приводило к той же плотности выделений 10^{15} см^{-3} . Именно выдержка в начальный период старения определяет плотность и дисперсность зон. Предварительная выдержка в течение 10 с при 0°C достаточна и определяет плотность выделений независимо от последующего старения вплоть до 300°C . В случае закалки с температуры ниже некоторой критической дисперсные выделения не образуются, даже если время предварительного старения (при 0°C) достаточно для диффузии кремния. Однако в случае закалки с температуры не ниже критической, время предварительного старения должно быть тем больше, чем выше содержание кремния.

Все наблюдаемые факты можно удовлетворительно объяснить, если принять модель, согласно которой устойчивые группировки вакансий образуются в процессе предварительного старения (0°C) и служат зародышами для выделения кремния при последующем старении. Однако, поскольку электронномикроскопическое исследование при комнатной температуре не обнаружило кремниевых группировок, авторам пришлось предположить, что атомы кремния диффундируют при комнатной температуре намного медленнее, чем это следует из экстраполяции значений коэффициента диффузии с высоких температур.

Именно малой подвижностью атомов кремния даже при наличии избыточных вакансий и большой энергией связи их с вакансиями (0,26 эВ, Такамура) можно объяснить большую устойчивость вакансионных группировок.

Таким образом, возможны два вакансионных механизма на ранней стадии формирования зон: 1) образование комплексов вакансия—растворенный атом создает условия для быстрой миграции примесей и образования кластеров при достаточно низкой температуре, когда скорость диффузии в равновесном металле очень мала; 2) группировки вакансий образуют зародыши, на которых концентрируются примесные атомы.

Характерный вид кривой старения — переход от быстрой стадии образования зон к медленной объясняется, по-видимому, постепен-

ным исчезновением вакансий на разных стоках. При этом для объяснения роли вакансий на медленной стадии надо предположить существование «долгоживущих» вакансий. Такие вакансии действительно бывают, когда дислокациям по каким-либо причинам энергетически невыгодно работать в качестве стоков или просто когда дислокаций мало (гл. III). В этом случае избыточные вакансии исчезают на поверхности образца или на границах зерен и фаз и среднее время их жизни становится сравнимым или даже больше, чем время образования кластеров.

Следует отметить, что роль избыточных вакансий при старении хорошо обследована экспериментально в металлах с г. ц. к. решеткой, поскольку закалкой относительно легко удается сохранить в них избыток вакансий. В металлах с более «рыхлой» о. ц. к. решеткой это сделать труднее ввиду более высокой энергии образования и более низкой энергии движения вакансий. Однако, как было показано в гл. III, при большой скорости охлаждения ($\sim 10\,000$ град/с) удается зафиксировать высокотемпературную концентрацию вакансий также в о. ц. к. металлах (вольфраме, железе) и энергия образования и перемещения вакансий в них сравнима с таковыми для г. ц. к. металлов.

В последнее время этот вопрос подробно изучался в железе [215]. Образцы железа (0,019% С) закачивали с 710°C с различной скоростью (до $60\,000$ град/с). Электронномикроскопические исследования показали, что в случае «быстрой» закалки количество частиц, выделяющихся при старении при 100°C 2 ч, зависит от предварительной выдержки образца при комнатной температуре, а именно — с увеличением времени выдержки (с 4 до 24 ч) число частиц растет (с $6 \cdot 10^{12}$ до $500 \cdot 10^{12}$ частиц $\cdot \text{см}^{-3}$). В случае «медленной» закалки плотность выделений при 100°C не зависит от предварительной выдержки при 25°C . Эффект предварительного старения наблюдался всегда при скорости закалки не менее 3000 град/с. Скорость упрочнения при старении после быстрой закалки в десять раз больше, чем после медленной.

На основании полученных результатов и представлений о вакансионном механизме диффузии авторы приходят к выводу, что начальная стадия старения железа контролируется неравновесными вакансиями. В пользу такого вывода говорит, во-первых, возможность «закалить» вакансии, во-вторых, большая энергия связи вакансий с атомами углерода — $0,4$ эВ против $0,27$ эВ для углерода в метастабильном карбиде. Такая пара вакансия — атом углерода стабильна вплоть до температуры примерно 300°C и может быстро перемещаться.

Приближенный расчет показывает, что наблюдаемая плотность выделений соответствует вычисленной на основании предложенной модели. Как показывает расчет, при температуре закалки 710°C спаренные с атомами углерода вакансии составляют только $0,1$ от общего числа вакансий. Приняв согласно литературным данным $E_v^i = 0,57E$, авторы получили, что концентрация вакансий при 710°C составляет $2 \cdot 10^{-8}$ или $2 \cdot 10^{15}$ вакансий/см³. Эта величина соответствует экспериментально полученной плотности выделений

при естественном старении после быстрой закалки (10^{15} частиц/см³). Такой результат означает, что практически все равновесные вакансии при температуре нагрева под закалку сохраняются при быстром охлаждении и участвуют в формировании выделений при комнатной температуре. Поскольку атомы железа, окружающие вакансии, несколько релаксируют из нормального положения равновесия, возникает центр деформации, где предпочтительно происходит выделение. В быстро закаленном феррите с высокой плотностью дефектов (около 10^{15} см⁻³) углерод в процессе выделения диффундирует на малые расстояния (< 1000 Å) и это обеспечивает быструю кинетику старения.

Из предыдущего ясно, что кинетика старения существенно зависит от энергии взаимодействия вакансий с примесными атомами, участвующими в образовании кластеров: во-первых, примеси могут блокировать дислокации и мешать им работать в качестве стоков вакансий даже при больших пересыщениях последними, во-вторых, они изменяют энергию миграции вакансий (на величину, приблизительно равную энергии связи). Согласно данным [48], на рис. 83 показана зависимость времени релаксации вакансий от содержания меди в сплавах Al—Cu: время релаксации в сплавах растет по сравнению с чистым алюминием по мере увеличения концентрации меди, что, очевидно, объясняется уменьшением подвижности вакансий в сплаве, вследствие их взаимодействия с атомами меди.

Вакансионный механизм объясняет роль третьего компонента в процессах старения. Возможное влияние добавки на начальных стадиях зависит от энергии взаимодействия этого элемента с вакансиями. Показано, например (по изменению ρ), что добавка небольшого количества олова (0,006%) замедляет образование зон при старении сплава Al + 1,7% Cu. Оказалось, что энергия активации процесса в тройном сплаве составляет примерно $0,7$ эВ, а в двойном — $0,51$ эВ. По-видимому, энергия связи между вакансиями и атомами олова больше, чем между вакансиями и атомами меди; олово отвлечет от меди вакансии, необходимые для образования зон.

Индий, подобно олову, задерживает образование зон Гинье и θ'' в алюминиевых сплавах, но способствует образованию фазы θ' . Последнее объясняется изменением состояния поверхности раздела матрицы и промежуточной фазы и уменьшением размера критического зародыша (Силкоккс).

Аналогично небольшие количества кадмия подавляют образование зон и способствуют зарождению промежуточной фазы θ' . Электронномикроскопическое исследование сплава Al + 1,7% (ат)

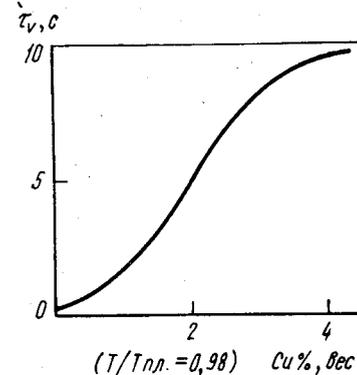


Рис. 83. Зависимость времени релаксации вакансий (τ_v) от содержания меди в сплавах Al—Cu

Cu + 0,02% (ат) Cd привело к выводу, что образование промежуточной фазы облегчается кадмием как за счет понижения им поверхностной энергии, так и благодаря кинетическому эффекту создания долгоживущих вакансий.

При старении сплава, содержащего более чем два компонента, кинетика образования зон может определяться диффузионными характеристиками одного из компонентов. В работе [216] методом электросопротивления исследовалась самая ранняя стадия образования зон в тройном сплаве Al—Mg—Si при температурах до —50° С.

Скорость процесса описывается выражением:

$$\frac{d\rho}{dt} = A \exp[-U(t, T)/kT], \quad (423)$$

где ρ — электросопротивление;

t — время;

A — константа;

$U(t, T)$ — функция, характеризующая кинетику и зависящая от температуры и от времени, причем от времени сложным образом.

При старении сплава, содержащего 0,85% Mg₂Si, отмечались две стадии: очень интенсивная (короткая, около 1 мин) и более медленная. Время перехода от быстрой к медленной тем меньше, чем выше температура. Анализ экспериментальных данных показал, что энергия активации процесса около 0,4 эВ.

Учитывая, что растворимость магния в алюминии значительно больше, чем кремния, и что в бинарных пересыщенных растворах Al—Si выделение при старении идет, как отмечалось выше, неомогенно при низких температурах, при которых диффузия на большие расстояния плохо реализуется, зародышами выделений служат группы вакансий (именно поэтому, если сплав Al—Si подержать некоторое время при комнатной температуре, то очень дисперсные выделения сохраняются даже при последующем старении при 240° С). Авторы пришли к выводу, что важную роль в процессах сегрегации и в кинетике образования зон при старении разбавленных растворов Al—Mg—Si при низких температурах ($T > -50^\circ \text{C}$) играет кремний. Процесс контролируется диффузией неравновесных (закалочных) вакансий, собирающих атомы кремния в кластеры. На следующем этапе в процесс вовлекаются атомы магния, зародышами для которых служат скопления кремния, с которым магний взаимодействует весьма активно. Именно сильное взаимодействие кремния и магния понижает энергию активации процесса сегрегации и образования зон, величина которой, как отмечалось выше, составляет всего 0,4 эВ.

При более высокой температуре и продолжительном времени концентрация магния достигает достаточной величины и образуется фаза Mg₂Si, рост которой затем протекает по обычному диффузионному механизму. Фаза просматривается в электронном микроскопе.

Эти соображения объясняют роль предварительного старения. С помощью избыточных вакансий этот процесс создает большое число

зародышей кремния, к которым затем присоединяются атомы магния. Образование большого числа дисперсных зон приводит при последующем нагреве к сильному упрочнению сплава (рис. 84). Эффект, как видно из приведенного графика, на основе описанной диффузионной модели зависит от времени предварительного (естественного) и последующего (искусственного) старения.

Характерно, что возврат (кратковременный нагрев состаренного сплава, при котором зоны, ответственные за упрочнение, растворяются и прочность становится равной прочности сплава в зака-

Таблица 37

Энергия активации разных процессов в системе Al—4% Cu

Процесс	Энергия активации, эВ
Возврат после старения при температуре, °С:	
40	0,6
70	1,0
130	1,3
Образование зон	0,5
Диффузия меди в алюминии	1,3

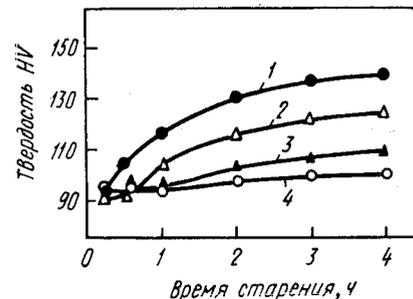


Рис. 84. Изменение твердости сплава Al + 1,75% Mg₂Si в результате старения при 160° С после предварительного старения при комнатной температуре [216]: 1 — 3 мин; 2 — 10 мин; 3 — 30 мин; 4 — 2 ч

ленном состоянии) — процесс, в сущности обратный старению, также контролируется диффузией.

Этот вопрос в последнее время подробно изучали японские исследователи в работе [217] на системе Al + 4% Cu методом электросопротивления. В табл. 37 приведены значения энергии активации процесса возврата после старения при разных температурах в сопоставлении с энергией образования зон на ранней (быстрой) стадии старения и энергией активации диффузии меди в алюминии.

В случае возврата после старения при 40° С (15 мин) энергия активации соответствует энергии образования зон на первой стадии процесса старения и равна примерно половине энергии активации диффузии меди в алюминии. Такой результат можно объяснить тем, что возврат в этих условиях ускоряется за счет наличия избыточных вакансий, еще сохранившихся в сплаве после старения при низких температурах (40° С). В случае низкотемпературного старения энергия активации возврата должна, очевидно, зависеть от времени процесса старения, так как запас избыточных вакансий с течением времени истощается, что и наблюдалось экспериментально. После возврата при более высокой температуре — 130° С (22 ч) процесс возврата контролируется диффузией атомов меди в условиях, при которых имеются только равновесные вакансии, и энергии активации обоих процессов — возврата и диффузии атомов меди — совпадают.

Авторы рассчитали также коэффициенты диффузии меди в алюминии, исходя из следующей модели: зоны Гинье—Престона представляют собой эллипсоиды, состоящие из одного слоя только атомов меди; для растворения зон атомы меди диффундируют в матрицу в течение времени, равного времени возврата. Расчетная формула позволяет оценить путь диффузии по экспериментальному значению радиуса зон, а затем определить коэффициент диффузии из соотношения $x \approx \sqrt{Dt}$. Значения D , рассчитанные таким образом, хорошо совпадали с коэффициентами диффузии, полученными из диффузионных опытов с помощью радиоактивных изотопов.

Таким образом, начальная стадия старения, как и обратный процесс — возврат, контролируются термодинамическими и кинетическими свойствами вакансий — избыточной концентрацией их после закалки, подвижностью и взаимодействием с растворенными атомами примесей и другими дефектами. Если известны эти параметры, можно предсказать кинетику старения. Все это показывает, что роль диффузии на начальных стадиях процесса старения является решающей.

Рост частиц фазы

Если на завершающем этапе старения образуется устойчивая фаза (в соответствии с диаграммой равновесия), то состояние этой фазы, и следовательно, всей системы еще не является равновесным — частицы фазы обладают избыточной поверхностной энергией, тем большей, чем выше дисперсность частиц. Стремление к минимуму поверхностной энергии способствует росту и образованию частиц сферической формы, т. е. процессу коагуляции фазы выделения. Именно этот процесс на последней стадии старения определяет стабильность заданной структуры и свойств сплава.

Коагуляция представляет собой сложный процесс, включающий ряд более простых: диссоциацию соединения и переход атомов в решетку материнского раствора, диффузию в растворе и переход в растущую частицу. В ряде работ показано экспериментально и теоретически, что рост частиц, как и начальная стадия старения, контролируется процессом диффузии. Разумеется, разность между свободными энергиями начального и конечного состояний определяет направление и влияет на скорость процесса. Эта разность может быть очень небольшой (при полиморфном $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -превращении железа, например, всего десятки калорий на г-атом).

В реальных условиях сплав часто находится в метастабильном состоянии и порой переходит в более стабильное бесконечно долго, что обычно диктуется кинетическими возможностями, т. е. диффузией. Именно по этой причине во многих системах истинного равновесия практически никогда не достигается.

Хорошую иллюстрацию роли диффузии в коагуляции частиц фазы выделения представляет собой экспериментальное исследование [218], в котором изучался процесс укрупнения γ' -фазы в бинарных никелевых сплавах (6,5% Al), выделяющейся из γ -фазы при старении. Электронномикроскопические исследования показали, что частицы γ' -фазы (после закалки с 1200°С в воде и старения при

750°С) имеют кубическую форму и когерентно связаны с матрицей плоскостью {100}.

Исследование кинетики процесса показало, что коагуляция γ' -фазы контролируется диффузией алюминия в никеле: энергия активации процесса коагуляции примерно равна энергии диффузии алюминия в никеле 64,4 и 64 ккал/г-атом. Отметим что энергия активации самодиффузии никеля имеет примерно ту же величину (~64,7 ккал/г-атом). Средний размер частиц меняется со временем по закону $\sqrt[3]{t}$, а концентрация алюминия линейно связана с $t^{2/3}$ (t — время старения). Интересно, что концентрация алюминия в равновесии с γ' (c_e) на 10% больше равновесной концентрации. По-видимому, c_e отвечает когерентной растворимости, которая выше некогерентной.

Экспериментальные данные оказались в хорошем соответствии с теорией коагуляции, развитой в работах Лифшица—Слезова—Вагнера [219, 220], согласно которой процесс контролируется диффузией на стадии, когда новые частицы не образуются, и одни растут за счет других.

Согласно теории:

$$\bar{r}^3 = \bar{r}_0^3 + \frac{8\sigma D_{\text{эфф}} c_e \Omega}{9RT} t, \quad (424)$$

где Ω — молярный объем;

c_e — растворимость в матрице;

\bar{r} — средний размер частицы;

σ — поверхностная энергия на границе раздела матрица — γ' -фаза;

$D_{\text{эфф}}$ — эффективный коэффициент диффузии, приводящий к росту частицы.

$$\frac{1}{\Delta^3} = \frac{1}{\Delta_0^3} + \kappa t, \quad (425)$$

где $\Delta = c - c_e$ и

$$\kappa = \frac{D_{\text{эфф}} (RT)^2}{9\sigma^2 c_e^2 \Omega}.$$

Из независимых определений среднего размера \bar{r} частицы γ' и средней концентрации алюминия в растворе для различных моментов изотермического старения можно вычислить $D_{\text{эфф}}$ и σ . Оказалось, что в исследованном интервале температур $D_{\text{эфф}} = 2D_{\text{Al}}$ (0), т. е. эффективный коэффициент диффузии примерно в два раза больше коэффициента диффузии в чистом никеле, а поверхностная энергия на границе фаз $\sigma = 14$ эрг/см².

Все расчеты справедливы для формы частиц, близкой к сферической (кубической). В частности, они применимы также для процесса коагуляции карбидных частиц при отпуске стали.

Как было показано в работе [221], коагуляция частиц карбидной фазы при отпуске закаленной стали после распада мартенсита,

когда коагуляция происходит за счет растворения мелких частиц и роста крупных, контролируется диффузией углерода в феррите.

Расчет для среднеуглеродистой стали (0,4% C) при отпуске 400° С, 1 ч и $D_C = 5,15 \cdot 10^{-8}$ см²/с дает $d_{cp} \approx 2,5 \cdot 10^{-5}$ мм, что удовлетворительно совпадает с ориентировочными данными, приводимыми в литературе. Энергия активации процесса коагуляции карбидов оказалась близка к энергии активации диффузии углерода в феррите — 19 600 (из опытов по коагуляции) и 18 600 кал/г-атом (из опытов Стенли по диффузии).

В работе [222] в развитие теории [219, 220] показано, что рост частиц контролируется диффузией, когда процесс протекает на большенуголовых границах, а также на малоугловых. Физическая картина процесса не отличается от коагуляции внутри зерна, но геометрия диффузионной задачи изменилась (вместо сферической стала цилиндрической). Поэтому в случае если коагуляция идет на большенуголовых границах, размер частиц пропорционален $t^{1/4}$ (t — время процесса) независимо от объемной доли фазы, как это было ранее показано в работе [223]. При выделении на малоугловых границах рост частиц контролируется диффузией растворенной примеси вдоль дислокационной сетки на границе и идет по закону $t^{1/4}$ или $t^{1/5}$ в зависимости от размера частиц и расстояния между дислокациями.

Уравнение (424), приведенное выше, описывает эксперимент в различных бинарных системах. Распределение частиц по размерам имеет характерную форму, которая не зависит от начального распределения: длинный хвост в области малых размеров и резкое падение практически до нуля при $r \geq 1,5\bar{r}$. Следует отметить, что опыт часто дает противоположную зависимость: гистограмма распределения карбидных частиц по размерам имеет длинный хвост в области больших размеров [221].

Представляет интерес анализ процесса в более сложных случаях, когда, например, в матрице распределены труднорастворимые частицы — случай, представляющий большой интерес для практики. Как известно, возможность применения сплавов при высоких температурах, содержащих дисперсные, труднорастворимые окислы, определяется скоростью роста последних.

В работе [224] на основе теории, приведенной в работах [219, 220], рассмотрена кинетика роста практически не растворимых частиц окиси тория в никеле и нихроме, т. е. в сплавах TD—Ni.

Процесс роста частиц ThO₂ в никеле исследовался при 1350° С (в интервале температур 1250—1400° С между никелем и окислом на плоскости раздела устанавливается равновесие). Поскольку диффузия и растворимость тория в никеле зависят от парциального давления кислорода в печи, то оно поддерживалось различным, но постоянным. Гистограммы строились на основе статистической обработки большого числа электронномикроскопических снимков. Поверхностную энергию определяли из наклона кривой $\bar{r}^3(t)$ по уравнению (424).

Были получены следующие значения поверхностной энергии:

P_{O_2} , атм	10^{-8}	10^{-14}
σ , эрг·см ²	2030 (± 1100)	1590 (± 800)

Результаты опытов показали, что линейная зависимость соблюдается между \bar{r}^3 и t с коэффициентом достоверности лучше, чем 0,99 (при $P_{O_2} = 10^{-8}$ и 10^{-14} атм). Это позволяет заключить, что рост частиц ThO₂ в никеле контролируется диффузией тория в никелевой матрице и хорошо описывается теорией Лифшица—Слезова—Вагнера (как указывалось ранее, если рост частиц контролируется процессом на границе раздела, то линейная зависимость наблюдается между \bar{r}^2 и t).

В этой связи представляют также интерес результаты исследования роста частиц окиси тория в нихроме (20% Cr). Эти сплавы представляют практический интерес, поскольку сопротивление окислению при высоких температурах у них существенно выше, чем в никелевых сплавах. Оказалось, что рост частиц в нихроме, как и в никеле, также контролируется диффузией в соответствии с теорией, однако рост происходит быстрее (рис. 85). Последнее находится в согласии с тем обстоятельством, что коэффициент диффузии тория в сплаве Ni + 20% Cr в 2,5 раза больше, чем в чистом никеле [224].

Вагнер [220] попытался также рассмотреть рост более сложных частиц, но в жидкости, где все коэффициенты диффузии примерно одинаковы. Он получил, результат близкий к результату, указанному в работе [424]. При этом Вагнер, естественно, не рассматривал зависимости скорости роста от окружения.

Можно записать уравнение [424] в виде

$$\bar{r}^3 = \bar{r}_0^3 + At \text{ и } A = A_0 \exp(-Q_c/RT),$$

где Q_c — энергия активации процесса коагуляции, и находить из опыта A_0 и Q_c .

Эксперименты с ростом частиц в сложных системах SiO₂ в меди и Al₂O₃ в никеле показали, что $Q_c > E$ — энергии активации диффузии.

Авторы работы [225] рассмотрели рост соединения $A_\alpha B_\beta$ в металле M . Обычно считают и так оценивают в теории [219, 220], что скорость роста частицы контролируется тем элементом, для которой меньше произведение DC . Оказалось, что такое условие сохраняется

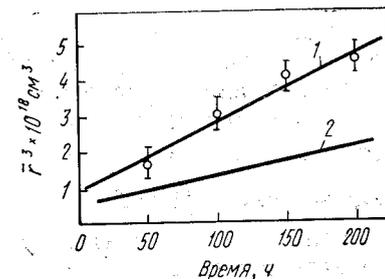


Рис. 85. Изменение среднего радиуса частиц ThO₂ в сплаве Ni + 20% Cr (1) и в чистом никеле (2) [224]

и для стехиометрического соединения, а результат близок к формуле (424)¹:

$$\bar{r}^3 = \bar{r}_0^3 + \frac{8D_B c_B \sigma}{9RT\beta^2} t. \quad (426)$$

Однако, поскольку от температуры зависит и D_B и c_B , то

$$Q_C = E_B - R \frac{d \ln c_B}{d \left(\frac{1}{T} \right)}. \quad (427)$$

Таким образом, $Q_C \neq E_B \neq E_A$ является чувствительной функцией состава раствора в окрестности растущей фазы. Поэтому необходимо учитывать факторы, влияющие на растворимость.

В частности:

а) если система изолирована (количество атомов A и B постоянно), то следует учитывать, что растворимость зависит от размера частиц (r) в соответствии с уравнением Томсона. Изменение размера меняет условия равновесия: вблизи плоской частицы ($r \rightarrow \infty$) это условие имеет вид: $c_A^{\infty} c_B^{\infty} = K_C$, а вблизи частицы радиуса r

$$c_A^r c_B^r = K \exp(2\sigma\Omega/rRT). \quad (428)$$

Константа уравнения изменилась по Томсону (σ — поверхностное натяжение, Ω — атомный объем). Дифференцируя теперь в соответствии с выражением (427) c_B по T^{-1} , получим

$$Q_C = E_B + \frac{\Delta H_s}{\alpha + \beta} \quad (429)$$

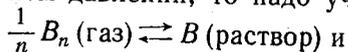
(если процесс контролируется диффузией A , то $E_A + \frac{\Delta H_s}{\alpha + \beta}$), где ΔH_s — теплота диссоциации соединения или тепловой эффект реакции $A_\alpha B_\beta \rightarrow \alpha A + \beta B$.

Если в растворе имеется избыток компонента A , то при контроле диффузией B :

$$Q_C = E_B + \frac{1}{\beta} \Delta H_s \quad (430)$$

(а при контроле A , $Q_C = E_A$);

б) если система находится в атмосфере, где в газовой фазе содержится один из элементов (например, в твердом растворе растут частицы окисла, а в атмосфере содержится кислород) при постоянном давлении, то надо учитывать такое равновесие:



$$Q_C = E_B + \Delta H_B,$$

где ΔH_B — теплота перехода газа B_n в раствор или теплота растворения.

¹ Формула (426) справедлива, если процесс контролируется диффузией компонента B , а если диффузией компонента A , то будет $D_{AC} \alpha^2$ вместо $D_{BC} \beta^2$; α и β — стехиометрические коэффициенты.

Если процесс контролирует диффузия компонента A , то

$$Q_C = E_A + \frac{1}{\alpha} \Delta H_s - \frac{\beta}{\alpha} \Delta H_B; \quad (431)$$

в) если давление переменное (например, оно изменяется с температурой, как при росте частиц SiO_2 в меди, в которой присутствуют NiO и никель; p_{O_2} определяется равновесием $\text{NiO} \rightleftharpoons \text{Ni}$ и зависит от температуры), то следует учесть реакцию BX (тв) $\rightarrow X$ (раствор) $+ \frac{1}{n} B_n$ (газ), тогда $Q_C = E_B + \Delta H_R + \Delta H_B$;

ΔH_R — теплота разложения соединения BX ;

ΔH_B — по-прежнему теплота растворения.

При контроле диффузией компонента A

$$Q_C = E_A + \frac{1}{\alpha} \Delta H_s - \frac{\beta}{\alpha} (\Delta H_R + \Delta H_B). \quad (432)$$

Таким образом, основной смысл работы состоит в том, что при оценке роста частиц необходимо учитывать обмен атомами компонента между твердым раствором и средой, поскольку этот обмен влияет на кинетику роста. В отсутствие обмена надо учитывать ограничения, связанные с равновесием в самом растворе. Поэтому в Q_C входят термодинамические параметры: теплоты растворения, диссоциации и т. д.

В последнее время в качестве высокожаропрочных материалов начинают применять эвтектические сплавы, полученные методом направленной кристаллизации. В этих условиях литья образуется упорядоченная структура, одна из ее составляющих или обе имеют форму вытянутых пластин или волокон. Парадокс эвтектических сплавов состоит в том, что, отличаясь низкой температурой плавления, они обладают высокой жаропрочностью. Примером таких сплавов могут быть эвтектические композиции, составленные из двух интерметаллидов: $\text{Ni}_3\text{Al} - \text{Ni}_3\text{Nb}$, или из твердого раствора и карбидной фазы $\text{Co} (\text{Cr}) - \text{TaC}$, из металла и интерметаллида $\text{Al} - \text{Al}_3\text{Ni}$, из двух металлов $\text{Ni} - \text{W}$ и т. д. Первая из указанных композиций способна при 1100°C продолжительно (более 100 ч) выдерживать напряжения около 16 кгс/мм^2 ($T_{\text{пл}}$ этой эвтектики 1280°C), вторая же при этой температуре выдерживает $\sigma \approx 10 \text{ кгс/мм}^2$, более 1000 ч, что заметно превосходит свойства никелевых и кобальтовых жаропрочных сплавов, полученных обычным методом литья.

Соответствующие исследования (Л. М. Мороз), проведенные методом электронномикроскопической автордиографии, показывают, что диффузионные потоки в таких композициях распределены по-разному в зависимости от способа получения. Так, в эвтектическом сплаве, полученном обычным литьем, они преимущественно вдоль границ фаз, а также внутри — по дефектам, возникающим в процессе кристаллизации. В сплаве, полученном методом направленной кристаллизации, диффузия протекает преимущественно в дефектных местах, а не по границам фаз, если частицы имеют правильную форму.

Эти опыты иллюстрируют важную особенность однонаправленных эвтектических композиций. Между фазовыми составляющими эвтектики устанавливается хорошая связь, обусловленная получением фаз в процессе кристаллизации в условиях, близких к термодинамически равновесным. Структурное соответствие фаз и малая избыточная энергия фазовой границы существенно влияют на стабильность сплавов при высоких температурах. Однако исходные дефекты, возникающие в процессе кристаллизации или образующиеся в материале при продолжительном воздействии на него температурного поля и поля напряжений, оказывают значительное влияние на стабильность структуры.

Возникает вопрос о механизмах, определяющих стабильность и укрупнение структурных составляющих эвтектических сплавов.

Этот вопрос подробно проанализирован в работе [226]. Стабильность волокнистой структуры рассмотрена в ней на основе метода возмущений Рэлея, определившего скорость диспергирования жидкого цилиндра на ряд сферических капель.

Если волокнистая структура, полученная методом направленной кристаллизации совершенна, массопереноса не будет. Однако в реальной структуре могут быть бесконечно малые колебания в форме волокна. Для оценки стабильности автор принимает синусоидальный закон изменения радиуса единичного волокна с некоторой длиной волны вдоль оси волокна.

Таким образом, изменение геометрии составляющих композиции рассматривали как спектр синусоидальных возмущений, растущих за счет диффузионного транспорта под действием капиллярных сил.

С увеличением времени в первоначальном спектре начинает доминировать критическая длина волны, соответствующая определенному отклонению от первоначальной формы объекта. Это отклонение растет экспоненциально, пока не станет сравнимым с размером цилиндра. В этом случае последний (как и жидкий изолированный цилиндр Рэлея) разбивается на отдельные сферы. Экспериментально наблюдали, как эвтектический пруток FeS—Fe действительно превратился в ряд равномерно распределенных сферических образований.

Была также сделана оценка двумерного роста за счет транспорта вещества между волокнами различного радиуса, на основе теории [219, 220], рассмотренной выше. До некоторого времени t_c , зависящего от начального радиуса цилиндра ($t_c \approx R_0^3$), средний размер цилиндра меняется слабо, а затем цилиндр теряет устойчивость. Поскольку t_c возрастает с увеличением однородности структуры, эвтектические сплавы, полученные направленной кристаллизацией, более стабильны, чем сплавы, содержащие выделившиеся частицы разного размера. Однако дефекты структуры могут существенно уменьшить t_c , что приводит к огрублению составляющих композиции.

Укрупнение волокон за счет несовершенств структуры было рассмотрено на основе механизма, развитого ранее для пластинчатых эвтектик. Эти представления были применены к волокнистым компо-

зициям, содержащим два типа дефектов (рис. 86): границы (края) волокон, которые уменьшают число волокон в процессе роста, и ответвления, которые увеличивают число волокон (рис. 86, а). Оба типа несовершенств наблюдались, например, в эвтектической композиции NiAl—Cr. При взаимном перемещении дефектов (рис. 86, б) они аннигилируют, оставляя на цилиндре выпуклость (рис. 86, в), приводящую к дальнейшей нестабильности. При огрублении Al—Al₃Ni композиции, по-видимому, вначале работает именно этот механизм, а не механизм двумерного роста, требующий некоторого инкубационного времени t_c .

Наконец, в работе [226] учитывали влияние на стабильность композиций анизотропии поверхностной энергии, которая по-разному влияет на разные механизмы сфероидизации, а также влияние напряжений и перемещения поверхностей раздела.

Автор приходит к выводу, что в композициях, содержащих более 20% (объемн.) второй фазы, наиболее вероятно двумерное огрубление структуры, однако на начальной стадии преобладает механизм взаимного уничтожения дефектов.

Вопрос о стабильности направленной структуры в свете теории [226] был рассмотрен применительно к эвтектической композиции Al₃Ni—Al в работе [227].

Сплавы готовились из материалов высокой чистоты, но в различных условиях кристаллизации (в одном случае со скоростью 6 см/ч и с малым температурным градиентом; в другом — со скоростью 3,6 см/ч и с большим температурным градиентом).

В результате первые сплавы имели сильно выраженную полосчатую и несовершенную структуру; вторые не имели полосчатой структуры и были относительно совершенны. Исследование структурных изменений проводили при 625°С с помощью сканирующего микроскопа. Как показал анализ, при больших увеличениях (в 5000—12 000 раз) полосчатость содержит дефекты в виде границ (краев) и ответвлений; радиус волокон не однородный, особенно в области полосчатости. В процессе выдержки при 625°С наблюдается постепенное исчезновение ветвей, а число границ растет. Некоторые волокна разбиваются на ряд коротких цилиндров (рис. 87). Отмечается уменьшение числа волокон на единицу объема (за 15 ч при 625°С на 60%) и увеличение ширины кривых распределения, т. е. разброс по размерам возрастает.

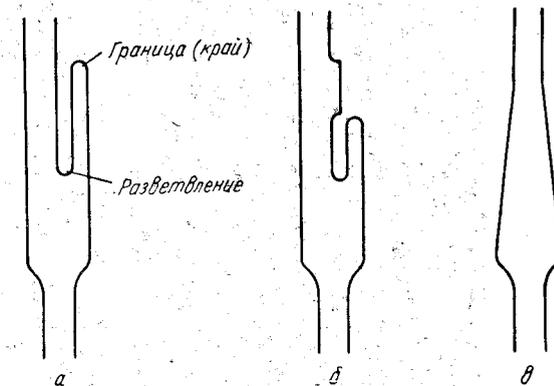


Рис. 86. Схема аннигиляции дефектов волокна [226]

В образцах, имеющих совершенную структуру, не отмечалось летных изменений и укрупнения волокон в течение продолжительного времени.

Полученные экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с теорией [226]. Если распространение флуктуаций вдоль волокна контролируется вначале диффузией никеля из окружающих

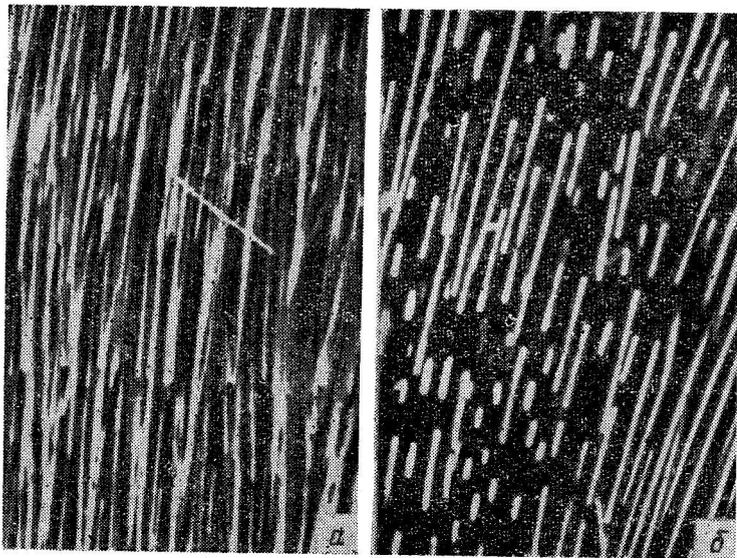


Рис. 87. Микроструктура эвтектической композиции: а — исходная структура (повреждение и ответвление в «полосчатом» образце, $\times 5000$); б — структура после отжига при 625°C , 2 ч (образование из волокон NiAl_3 коротких цилиндров, $\times 4900$) [215]

волокон, то максимальная скорость роста зависит от пути диффузии, который связан с объемной долей и радиусом волокон. Для образца с дефектной («полосчатой») структурой максимальная скорость роста соответствует длине волны, равной примерно $16R_0$ (R_0 — начальный радиус волокна, равный $0,18$ мкм). Соответствующие измерения дали в среднем величину около 3 мкм, т. е. $\lambda \approx 17R_0$.

Скорость сфероидизации в пределах зерна меняется от волокна к волокну, что отражает, вероятно, различия в наименьших расстояниях между соседними волокнами.

Такого рода нестабильность не наблюдается в «бездефектном» сплаве. Разное поведение разных зерен связано, очевидно, с различием в ориентации их, возникающей при затвердевании.

Существенное значение имеет исчезновение ветвей. Радиус кризисны их значительно больше, чем остальной части волокна, и они действуют как «зародыши нестабильности»; за счет растворения их уменьшается число волокон.

Можно предложить простую модель, описывающую уменьшение числа волокон. При этом принимают, что границы волокон из-за эффекта капиллярности мигрируют, а окружающие волокна «толстеют».

Конечное выражение имеет вид:

$$N_0/N = (1 + n_0kt)^2, \quad (433)$$

где N_0 и N — число пересечений волокон, видимых на поперечном сечении в начале и в момент времени t ;

n_0 — начальное число разорванных волокон (после исчезновения ветвей);

k — константа, включающая эффективный коэффициент диффузии.

Из экспериментальных данных вычисляли энергию активации укрупнения волокон в системе $\text{Al}_3\text{Ni}-\text{Al}$. Она колебалась в пределах $42-52$ ккал/г-атом. Учитывая значительный разброс данных и сделанные допущения, авторы полагают, что результат удовлетворительно согласуется с независимыми диффузионными определениями энергии активации диффузии растворенных примесей в сплавах алюминия, которая колеблется в пределах $30-40$ ккал/г-атом.

Приближения, сделанные при выводе формулы, недопустимы для развитых стадий процесса, поскольку нельзя игнорировать передвижение растворенных атомов между волокнами различного радиуса.

Во всяком случае из данных исследования вытекает, что термическая стабильность эвтектических сплавов ($\text{Al}_3\text{Ni}-\text{Al}$) контролируется диффузией и сильно зависит от дефектов структуры, играющих роль зародышей метастабильности (особенно границы и ветви, связанные с полосчатостью). Если при надлежащей технологии ликвидировать полосчатую структуру, то резко уменьшается число дефектов и термическая стабильность возрастает.

Следует, однако, отметить, что в эвтектических сплавах даже с исходной совершенной структурой стабильность нарушается, если в структуре возникают дефекты, например, в процессе ползучести. Известно, что весьма стабильные пластинчатые образования (например, типа перлита) в условиях высокотемпературной деформации теряют стабильность и обнаруживают тенденцию к сфероидизации. Механизм не совсем ясен.

В общем случае плоская граница двух структурных составляющих стабильна (Шьюмон; Эшби) даже в случае воздействия напряжений. Можно, однако, показать, что если в результате деформации и возврата в двухфазной системе возникает ряд границ (больше — угловых или малоугловых) в одной или в обеих фазах, то стабильность структуры может нарушаться. Механизм этого процесса заключается в следующем: вначале локально в тройной точке, соединяющей плоские границы и границу, вызванную деформацией (рис. 88), устанавливается равновесие; при этом поверхность раздела характеризуется некоторой кривизной. Если одна или обе фазы представляют собой твердые растворы, то между изогнутой поверхностью

и объемом возникает (по Томсону) разница химических потенциалов, приводящая к диффузии растворенной примеси. Канавки вблизи тройной точки начнут расти, и это может привести к сфероидизации. Движущая сила процесса — стремление системы ликвидировать границу (AA), вызванную деформацией, что осуществляется за счет увеличения площади на границе АВ. Модель во многом напоминает модель Муллинса, широко применяющуюся для расчета скорости роста канавок в местах выхода границ зерен на свободную поверхность.

Изменение положения границы в соответствии с предложенной теорией оценивалось, когда процесс контролировался межфазной или объемной диффузией для эвтектического сплава Al—CuAl₂,

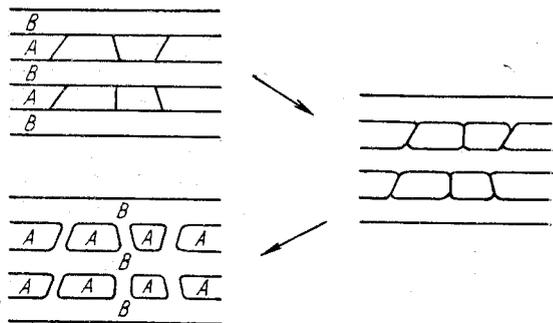


Рис. 88. Схема, иллюстрирующая сфероидизацию при наличии границ в фазе А

полученного направленной кристаллизацией. Для расчета были использованы следующие значения: коэффициент межфазной диффузии $D = 0,23 \exp(-12\ 800/RT)$, поверхностное натяжение $\sigma = 250 \text{ эрг/см}^2$, диффузионная ширина межфазной границы $\delta = 3\text{Å}$, расстояние между субграницами $\lambda = 1 \text{ мкм}$ и межпластинчатые расстояния $L \approx 10 \text{ мкм}$.

При выбранных условиях скорость развития канавки очень мала и слабо зависит от величин поверхностных натяжений. Если контролирует межфазная диффузия, то перемещение тройной точки поначалу происходит быстрее, чем при контроле объемной диффузией, но после $\sim 10^5 \text{ с}$ (1 день) положение этой точки перестает зависеть от транспортного механизма. Относительный вклад межфазной и объемной диффузии находится в согласии с наблюдениями Шьюмона: вначале доминирует межфазная и, если L мало ($< 1 \text{ мкм}$), то межфазная диффузия определяет изменение формы фазы. Если же $L \gg 1 \text{ мкм}$, то объемная диффузия становится существенной при больших временах, при передвижении растворенного вещества на большие расстояния.

Анализ показывает, что в случае деформации обеих фаз (без образования трещин и пор) процесс сфероидизации ускоряется.

Таким образом, из полученных результатов следует, что стабильность пластинчатых направленных структур (а это один из главных

факторов высокой жаропрочности эвтектических сплавов) при ползучести меняется не сильно. В случае дислокационного механизма ползучести наблюдается образование субструктуры с малой разориентировкой субзерен ($< \text{нескольких градусов}$). Грубая оценка дает $\sigma_{AA} \approx 100 \text{ эрг}\cdot\text{см}^{-2}$, а σ_{AB} будет значительно больше. В этом случае $m \approx 0,6$. Анализ показывает, что геометрическим ограничением сфероидизации является $\sigma_{AA}/\sigma_{AB} \geq 0,6$. С этой точки зрения можно объяснить полученный в работе результат (а также то, что крупнозернистая эвтектика должна быть более стабильна, чем мелкозернистая).

Тем не менее на опыте в ряде случаев наблюдалась довольно быстрая сфероидизация при высокотемпературной деформации; например, в направленной эвтектике Al—CuAl₂ при испытании на растяжение в интервале $300\text{—}500^\circ\text{C}$ или перлита при испытании на изгиб и усталость при 700°C ; объяснить этот результат только дефектами структуры не удастся.

Одно из возможных объяснений состоит в том, что в случае $2\sigma_{AB} < \sigma_{AA}$ тройной угол, как это вытекает из теории, никогда не достигает равновесной конфигурации и все время действует сила, стремящаяся ликвидировать границу AA.

Такая ситуация, в частности, может возникнуть, если тончайшая пленка фазы В окажется на границах AA¹.

Авторы обращают также внимание на то, что недостатком предложенной модели является статический характер ее. Между тем горячая деформация представляет собой динамический баланс деформации и возврата, образующаяся граница весьма подвижна. Кроме того, не учитывается, что деформация должна ускорить диффузию. Поэтому авторы полагают, что рассмотренный механизм не является единственным. Заслуживают внимание по крайней мере еще два механизма, объясняющие сфероидизацию пластинчатых эвтектик: в основе одного лежит диффузия по путям коротких циркуляций между соседними пластинками; в основе другого — образование микротрещин и пор.

Так или иначе решающую роль в сохранении или потере стабильности однонаправленных эвтектических структур играют дефекты строения сплава, исходные или приобретенные в процессе работы, и диффузия — объемная и локальная.

4. ДИФфуЗИЯ И ИСПАРЕНИЕ

Отметим вначале, что роднит и что разделяет два элементарных процесса в металлических сплавах — испарение и диффузию.

Как известно, теплота сублимации металла представляет собой работу, которую следует затратить, чтобы перевести металлический кристалл в газ за вычетом ионизационного потенциала свободных атомов, т. е. при испарении кристалла связи между атомами пол-

¹ Отметим кстати, что это выдвигает важный вопрос о возможном влиянии примесей и о чистоте сплавов.

ностью рвутся. В случае диффузии атом также ослабляет связи с соседями, когда он преодолевает потенциальный барьер при переходе из одного положения равновесия в другое, хотя и не разрывает их полностью. Поэтому энергия активации самодиффузии в определенной мере характеризует прочность связи в решетке. Следовательно, можно полагать, что между энергией активации диффузии и теплотой испарения существует определенная связь и в общем случае с ростом H_s растет и E .

Действительно, известен ряд эмпирических зависимостей между энергией активации самодиффузии и теплотой испарения. Например, $E \approx (0,6-0,7) H_s$ для г. ц. к. металлов и $E \approx 0,9H_s$ для о. ц. к. металлов.

Аналогичные связи были установлены между энергией активации диффузии и другими величинами, также характеризующими силы связи в решетке: упругими модулями, моментами колебательного спектра, например среднеквадратичной частотой, характеристической дебаевской температурой (θ) и т. д. Некоторые из этих связей обсуждались в гл. II.

В работе [228] энергия активации самодиффузии по вакансиям была рассчитана в модели, учитывающей парные взаимодействия, с квадратичным потенциалом вида:

$$\varphi = \varphi_0 + \varphi'(\vec{r} - \vec{r}_0) + \frac{1}{2} \varphi''(\vec{r} - \vec{r}_0)^2, \quad (434)$$

где \vec{r} — расстояние между двумя частицами;
 \vec{r}_0 — период решетки ($r_0 = a$).

В дебаевском приближении авторы нашли, что

$$E = \frac{3}{80} Ma^2 \left(\frac{k\theta}{\hbar} \right)^2 \delta(\sigma_0) - \frac{H_s}{6}. \quad (435)$$

В этой формуле

M — молекулярный вес;

H_s — теплота сублимации при $T = 0$;

$\delta(\sigma_0)$ — безразмерная величина, зависящая от формы потенциала взаимодействия;

σ_0 — параметр, характеризующий силу взаимодействия атомов в решетке;

$$\sigma_0 = - \frac{\varphi'(\vec{r}_0)}{r_0 \varphi''(\vec{r}_0)}. \quad (436)$$

Первый член в энергии активации соответствует работе перевода атома в перевальную точку; второй (отрицательный) член отражает релаксацию решетки, связанную с изменением упаковки в переходном состоянии.

Оценки показали, что для всех г. ц. к. металлов величины σ_0 и δ оказываются практически одинаковыми: 0,20 и 0,483. Таким образом, соотношение (435) дает связь между E , H_s и θ для всех кристаллов с решеткой данного типа, причем эта связь для г. ц. к. ре-

шеток соответствует эмпирическому правилу $E/H_s \approx 0,6$. По мнению авторов работы [228], это следствие идентичности сил отталкивания и притяжения во всех металлах.

В этой же связи можно ожидать корреляции между параметрами диффузии в твердых растворах и термодинамической активностью, отражающей в весьма общем виде характер взаимодействия атомов (см. также гл. V). В частности, была получена¹ такая зависимость:

$$\gamma_A = \exp \left[\frac{(E^f - E_0^f) - (E^m - E_0^m)}{kT} \right], \quad (437)$$

где E^f — энергия образования вакансий;

E^m — энергия перемещения вакансий в чистом компоненте (0) и в сплаве;

γ_A — коэффициент активности компонента A в твердом растворе.

Автор показал, что если атом, выходя на поверхность, теряет половину связей, то этот результат точно совпадает с выражением γ_A в приближении теории регулярных растворов.

В некоторых случаях, в частности при сильном отклонении реального раствора от идеальности, энергия взаимодействия может существенно повлиять на энергию активации. В сплавах Fe—Mo, например, энергия активации самодиффузии железа резко возрастает для состава, отвечающего образованию химического соединения (Шиняев).

Представления о корреляции между прочностью межатомной связи и энергией активации в последнее время развиты в работах Энгеля [7, с. 93], упоминавшихся в гл. VI. Его концепция основана на идеях Гайтлера и Лондона, обычно рассматриваемых в теории химической связи молекул. Предполагается, что величина потенциального барьера при перескоке атома, как и прочность связи (теплота сублимации), определяется взаимодействием неспаренных связывающих электронов. Роль связывающих могут играть внешние, а также d -электроны; вклад последних особенно в переходных металлах является решающим. Три металлических решетки отличаются количеством связывающих электронов, приходящихся на атом: один в о. ц. к., два в г. п. у. и три в г. ц. к. В решетке типа алмаза четыре таких электрона.

Металл может иметь и дробное число внешних (sp) и внутренних (d) связывающих электронов. Например, ниобий имеет, по Энгелю, электронную структуру $d^{4,3}s^{0,7}$ — это значит, что 70% атомов ниобия находятся в состоянии $4d^4 5s^1$, а 30% — в состоянии $4d^5$. Существенный момент теории заключается в том, что электронное распределение может меняться с температурой — эффект, наиболее характерный для элементов с полиморфным превращением.

В соответствии с этой концепцией Энгеля энергия активации самодиффузии E , как и теплота испарения H_s , существенно (хотя

¹ Г у р о в К. П. Вопросы микроскопической теории диффузии в металлических твердых растворах замещения. Автореф. канд. дис. Свердловск, 1967.

и по-разному) зависит от электронной концентрации. Различие определяется тем, что вклад d -электронов в энергию активации диффузии больше, чем в H_s . Так, например, для кремния и алюминия (четыре и три связи) $H_s = 95$ и 75 ккал/г-атом, а величина $E \approx 85$ и 39 ккал/г-атом соответственно. По этой же причине энергия активации самодиффузии ванадия и ниобия больше, чем у титана и циркония (теплоты испарения тоже больше, но разница не так велика): $H_s^V = 118,5$, $H_s^{Ti} = 95,5$; $E^V = 91,5$, $E^{Ti} = 48$ ккал/моль.

Таким образом, отношение E/H_s максимально для элементов с решеткой типа алмаза — $0,87-0,94$. Для переходных металлов с о. ц. к. решеткой оно выше, чем для нормальных.

Многие из предсказаний теории Энгеля подтверждаются экспериментально.

Следует вместе с тем отметить, что между теплотой испарения, связанной непосредственно с энергией взаимодействия атомов, и энергией активации диффузии нет полного соответствия. Например, при фазовых превращениях энергии активации меняется значительно сильнее, чем теплота испарения. Теплоты испарения жидкости и твердого тела отличаются мало, а энергии активации примерно на порядок. Последняя характеристика значительно более чувствительна к структуре, чем теплота испарения, и сильнее реагирует на изменение состава. Так, при растворении углерода в железе энергия активации самодиффузии сильно уменьшается¹, а теплота испарения практически не изменяется (Винтайкин). В разбавленных растворах серебра наблюдается значительное снижение энергии активации самодиффузии при растворении меди, однако теплота испарения при этом почти не меняется: введение $0,1-1,0\%$ Cu в серебро почти вдвое уменьшает E и не меняет H_s . Поэтому отношение E/H_s вместо обычного для г. ц. к. металлов $0,67$ составляет только $0,35$.

Подобно H_s величина E мало зависит от температуры, но если при понижении температуры меняется характер диффузии и вместо объемной она становится преимущественно зернограничной, то из двух параметров — H_s и E — существенно меняется только последний.

Можно ожидать, что различный закон изменения теплоты испарения — термодинамического параметра и энергии активации диффузии — кинетического будет наблюдаться при исследовании интерметаллидного соединения NiAl. Увеличение содержания алюминия в этой фазе в пределах области гомогенности приводит к появлению избытка вакансий. Благодаря этому сохраняется электронная концентрация $1,5$, необходимая по Юм-Розери для стабилизации этой фазы. Однако сильное увеличение концентрации вакансий должно повышать скорость диффузии и вряд ли скажется существенно на теплоте испарения. Нечто похожее наблюдалось при исследовании зависимости энергии активации диффузии серебра в сплаве AgMg [7, с. 207]. Показано, что стехиометрическому составу соответствует

максимум энергии активации, причем в пределах $42-50$ и $50-58\%$ (ат) Mg величина E меняется от 30 до 40 и снова до 30 ккал/моль, т. е. на 25% .

В ряде случаев отмечается качественное соответствие между кинетикой сублимации и диффузией в интерметаллидных соединениях. На рис. 89 показана¹ кинетика сублимации интерметаллидного соединения Ni₃Al, легированного 5% (ат) Nb (в пределах растворимости), в сопоставлении с нелегированным интерметаллидом. Из графика видно, что кинетика сублимации обеих фаз хорошо описывается линейной зависимостью, т. е. скорость сублимации в условиях опыта постоянна, и что при 1195°C скорость испарения Ni₃(Al, Nb) вдвое меньше таковой для Ni₃Al — $1,6$ и $3,2$ мкг/см²·с соответственно.

В этих же интерметаллидах абсорбционным методом исследовалась самодиффузия Ni⁶³ в интервале температур $1050-1200^\circ\text{C}$. Полученные температурные зависимости коэффициента самодиффузии никеля приведены ниже:

$$\text{Ni}_3\text{Al}: D = 0,95 \exp\left(-\frac{68\,900 \mp 800}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{с},$$

$$\text{Ni}_3(\text{Al, Nb}): D = 38 \exp\left(-\frac{75\,200 \mp 3400}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{с}.$$

Энергия активации диффузии легированного интерметаллида заметно больше, а коэффициент самодиффузии при легировании его ниобием уменьшается в исследованном интервале температур в два-три раза.

Качественно аналогичная закономерность в смысле изменения кинетики сублимации и скорости диффузии получена при легировании соединения Ni₃Al титаном и танталом.

Очевидно, растворение в Ni₃Al указанных элементов — титана, ниобия, тантала приводит к увеличению прочности химической связи соединения Ni₃Al; соответственно уменьшается скорость обоих процессов — испарения и диффузии.

Известно, что интерметаллидная фаза Ni₃Al играет большую роль в формировании свойств жаропрочных никелевых сплавов. Легирование этих сплавов титаном, ниобием и танталом увеличивает структурную стабильность и уменьшает скорость ползучести, глав-

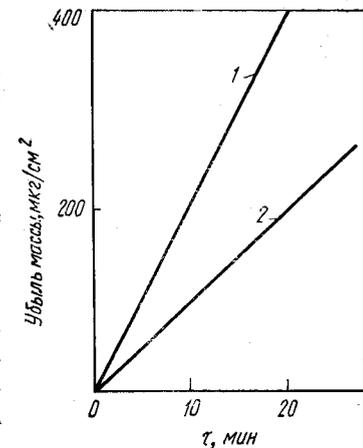


Рис. 89. Кинетика сублимации интерметаллидов Ni₃Al и Ni₃(Al, Nb) при 1195°C в глубоком вакууме (10^{-8} торр); G — скорость сублимации:

Кривая	G , мкг/см ² ·с	Соединение
1	3,2	Ni ₃ Al
2	1,6	Ni ₃ (NbAl)

¹ Данные Грузина П. Л. и Курдюмова Г. В.; Бирченала и Мэла.

¹ По данным работы Бронфина и Друговой.

ным образом потому, что повышает термодинамическую стабильность γ' -фазы (Ni_3Al). Это находится в соответствии с тем, что указанные элементы находятся преимущественно не в матрице, а в интерметаллиде.

С другой стороны, если сравнить чистый никель и соединение Ni_3Al , то, согласно данным тех же авторов, окажется, что энергия активации самодиффузии у них примерно одинакова — $69\,900 \pm 1600$ и $68\,900 \pm 800$ кал/г-атом, тогда как скорость сублимации в последнем случае существенно меньше.

Схожесть значений E объясняется, по-видимому, тем, что диффузия атомов никеля в Ni_3Al протекает в своей (никелевой) подрешетке,

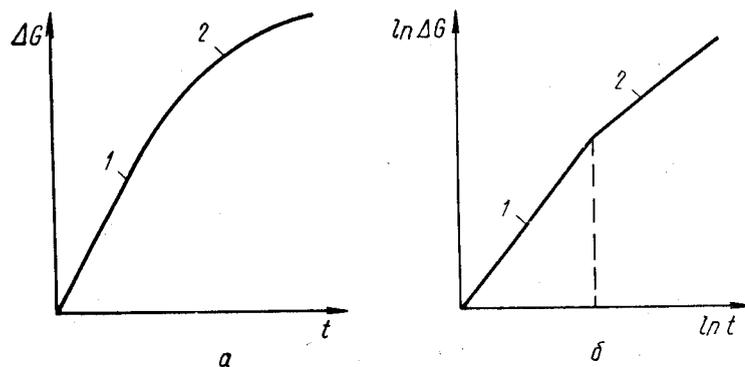


Рис. 90. Кинетические кривые убыли веса ΔG при сублимации (схема) в простых (а) и логарифмических координатах (б)

а при сублимации рвутся связи между разнородными атомами, отличающиеся большим химическим сродством. Последним примером мы хотели проиллюстрировать то обстоятельство, что, несмотря на сильную зависимость диффузионных параметров от термодинамических свойств вещества, между ними нет полной корреляции.

В некоторых случаях параметры диффузии можно непосредственно получить из сублимационных опытов, поскольку сублимация сплава часто контролируется диффузией.

Так, при сублимации твердого раствора, содержащего компоненты с различной упругостью пара, процесс на некотором этапе неизбежно начинает контролироваться диффузией более летучего компонента.

На рис. 90 схематически представлены кинетические кривые зависимости потери массы при сублимации (q) от времени процесса (t).

Из кривых следует, что с течением времени скорость сублимации замедляется. Это объясняется истощением поверхностных слоев сплава летучим компонентом.

На стадии 1 количество вещества, которое теряет образец в результате сублимации, примерно пропорционально времени ($q \sim t$), т. е. процесс контролируется скоростью испарения. Однако по мере того как растет путь диффузии (расстояние, которое должны пройти атомы летучего компонента до поверхности), кинетика процесса на-

чинает определяться скоростью подвода вещества к открытой поверхности, т. е. контролирующим процессом становится диффузия, наступает стадия 2. Время смены контролирующего фактора (t_0) зависит от температуры. Величина энергии испарения обычно больше, чем энергия активации самодиффузии [напомним, для г. ц.к. металлов $E = (0,6—0,7) H_s$]. Поэтому скорость испарения растет быстрее скорости диффузии, и при повышении температуры диффузия раньше становится контролирующим процессом, следовательно, t_0 уменьшается.

На основе этих соображений представляется возможным определить параметры диффузии по кинетике испарения.

Существенное значение имеет также разница в упругости пара компонентов сплава ($\Delta p = p_A - p_B$): чем она больше, тем раньше стадия 1 перейдет в стадию 2.

С этой точки зрения сплавы можно разделить на две группы. К первой группе относятся сплавы, у которых $p_A \approx p_B$; скорость сублимации таких сплавов практически постоянна. Примером может служить система Mg—Zn . Компоненты этих сплавов (в том числе их основа) имеют примерно одинаковую упругость пара, поэтому при испарении обогащения или обеднения поверхностных слоев образца каким-либо одним из компонентов не происходит, что и определяет независимость скорости сублимации от времени. Для расчета потери веса этих сплавов необходимо знать температурную зависимость упругости пара компонентов.

Ко второй группе можно отнести сплавы, основа которых имеет значительно меньшую упругость пара, чем примеси. Кинетика сублимации подобных материалов определяется упругостью паров летучих примесей, а на более поздних стадиях ($t > t_0$) — их диффузионной подвижностью.

Примером таких сплавов могут служить системы Al—Zn , Al—Mg , Cu—Zn , Ni—Cr и другие. В работе [229] изучали диффузию магния в алюминии при испарении сплава AlMg6 [$\text{Al} + 6,35\%$ (вес) Mg] в интервале температур $275—425^\circ\text{C}$. Эксперименты проводили в высоковакуумной установке, позволяющей в процессе изотермической выдержки при температуре до 600°C и давлении остаточных газов $2 \cdot 10^{-8}$ торр непрерывно измерять потерю веса образца в количестве, превышающем $1 \cdot 10^{-6}$ г.

Упругости пара компонентов сплава резко различаются. Упругость пара магния в исследуемом интервале температур приблизительно на семь порядков выше упругости пара алюминия. Поэтому уменьшение веса образца можно было полностью отнести за счет испарения магния. С течением времени поверхностные слои образца обедняются магнием, возникает градиент концентрации, который является движущей силой диффузии легирующего компонента к поверхности. В дальнейшем магний будет испаряться в той мере, в какой будет обеспечен его диффузионный подвод, т. е. процесс испарения контролируется диффузией.

На рис. 91 приведены кинетические кривые удельной потери веса при испарении сплава Al—Mg при различных температурах.

Для вычисления коэффициентов диффузии магния в алюминии по кинетическим кривым потери веса принимали, во-первых, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации магния и, во-

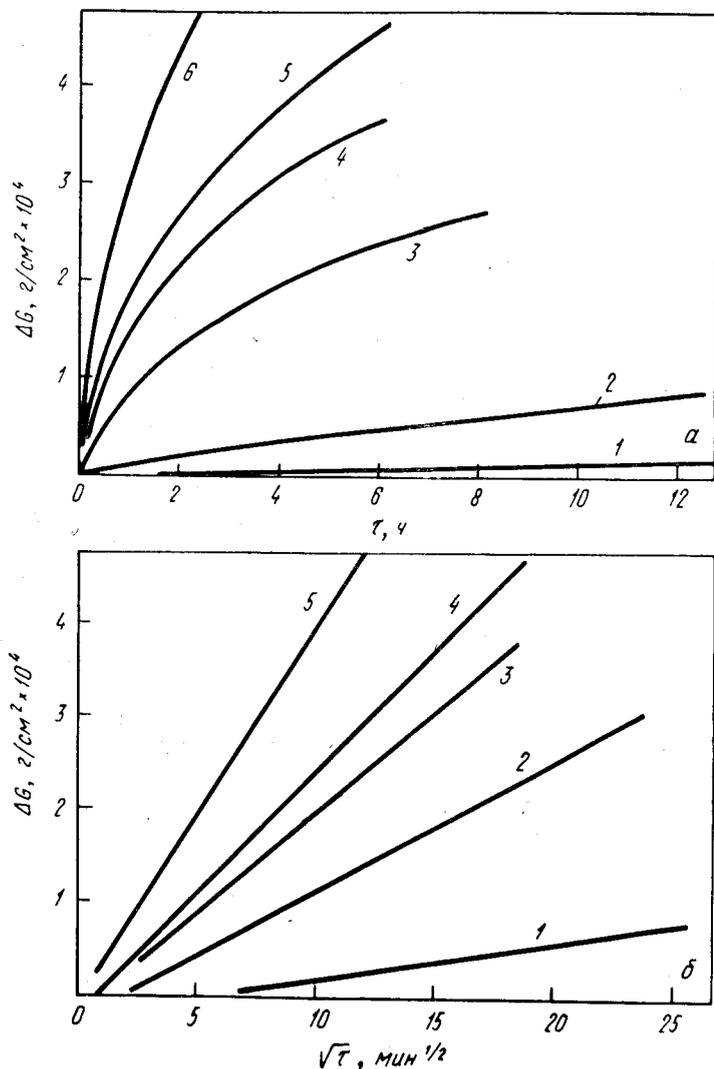


Рис. 91. Кинетические кривые удельной потери веса (ΔG) образцов сплава Al—Mg (АМГ6) в вакууме при разных температурах: а — в простых координатах (1 — 275; 2 — 300; 3 — 350; 4 — 375; 5 — 400; 6 — 425° С); б — в логарифмических координатах (1 — 300; 2 — 350; 3 — 375; 4 — 400; 5 — 425° С)

вторых, что на поверхности образца в процессе изотермической выдержки концентрация магния равна нулю.

Учитывая эти предположения, а также то, что в процессе изотермической выдержки происходит незначительная потеря веса образца,

следовательно, среднеквадратичное смещение атомов магния за время отжига значительно меньше толщины образца, для расчета коэффициента диффузии можно использовать решение второго уравнения Фика для полубесконечного образца с нулевой концентрацией на поверхности:

$$c = c_0 \operatorname{erf} (x/2 \sqrt{Dt}) \text{ и } \Delta G = \frac{2}{\sqrt{\pi}} c_0 S \sqrt{Dt}, \quad (438)$$

где c_0 — исходная концентрация магния;

ΔG — потеря веса за время t через сечение S .

На рис. 91, б показано спрямление кинетических кривых потери веса в координатах ΔG — \sqrt{t} . Четкое выполнение параболического закона подтверждает предположение о контролирующей роли диффузии магния при испарении сплава Al—Mg.

Температурная зависимость коэффициента диффузии магния в алюминии (300—425° С) определяется выражением

$$D = 1,05 \exp \left(-\frac{28\,500}{RT} \right) \text{ см}^2/\text{с}.$$

Полученные из опытов по испарению параметры диффузии близки к измеренным спектроскопическим методам.

Таким образом, потеря веса за счет сублимации летучего компонента, когда она контролируется диффузией, прямо пропорциональна корню квадратному из значения времени изотермической выдержки.

Кроме того, если известны коэффициенты диффузии, можно вычислить для любого времени отжига концентрацию летучего компонента на различном расстоянии от поверхности образца по формуле (438).

Расчет показывает, что на глубине 0,1 мм от поверхности концентрация летучего компонента (магния) становится равной исходной.

Аналогичным образом рассчитывали параметры диффузии в более сложном сплаве В 95 (Al + 6% Zn + 2% Mg), в котором испаряются сразу два компонента (магний и цинк). Кинетические кривые сублимации этого сплава в интервале 350—450° С обнаруживают ту же характерную картину — снижение скорости испарения по мере увеличения времени нагрева, обусловленное обеднением поверхностных слоев сплава цинком и магнием. На основе тех же допущений, что и для бинарного сплава, по экспериментальным кинетическим кривым сублимации можно было вычислить эффективные коэффициенты диффузии летучих компонентов и рассчитать массу испарившегося вещества для более продолжительного времени, чем в опыте по определению сублимации, по формуле (438).

Следует отметить, что в рассматриваемом примере летучие компоненты — цинк и магний — имеют примерно одинаковые упругости пара в исследованном интервале температур.

Методы одновременного определения коэффициента диффузии и упругости пара с использованием радиоактивных изотопов рассмо-

трены в монографии [19]. Наиболее распространенный метод изотопного обмена основан на исследовании процесса обмена в вакууме между двумя пластинами одинакового состава, в одной из которых исследуемый компонент метят радиоактивным индикатором. Теория и возможность измерения одновременно коэффициента диффузии и упругости пара рассмотрены в частности, в работе [230].

Необходимо отметить, что сублимация металла протекает неравномерно, поскольку скорость процесса должна зависеть от состояния

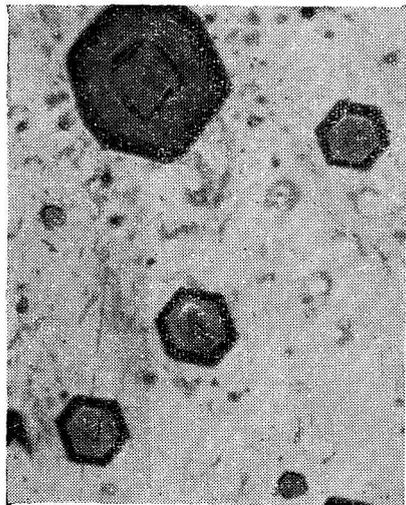


Рис. 92. Ямки сублимации на поверхности магния. Нагрев 350° С, вакуум 5·10⁻⁹ торр

поверхности кристалла ступени, откуда предпочтительно идет испарение. В общем случае испарение можно рассматривать как процесс, обратный процессу роста кристалла, который происходит путем присоединения атомов в точках выхода на поверхность винтовых дислокаций. Специфика обоих процессов рассмотрена в [32].

С другой стороны, из-за неравномерности и локального характера процесса фазового перехода твердое тело — пар сама поверхность претерпевает при сублимации сильные изменения в составе и структуре [100].

Экспериментальным доказательством [29, с. 148] неодинаковой скорости процесса сублимации в разных точках поверхности можно считать, например, структурные изменения поверхности чистого магния (99,9%) (рис. 92). На участке микрошлифа, почти параллельном базисной плоскости магния, видны углубления гексагональной формы, возникшие в результате преимущественного испарения при нагреве в вакууме (10⁻⁸—10⁻⁹ торр *) при 350° С, вероятно в местах

* 1 торр = 133,3 Н/м².

выхода на поверхность дислокаций или других дефектов; здесь в первую очередь разрушается окисная пленка, препятствующая сублимации.

При испарении сплава, контролируемом диффузией, в результате неравенства парциальных коэффициентов диффузии компонентов сплава может протекать процесс коагуляции вакансий и образование пор. Этот процесс довольно часто наблюдается также при ползучести при достаточно высоких температурах, однако может происходить и без приложения извне напряжений и пластической деформации.

В кристаллической решетке между вакансиями имеется значительное взаимодействие, в результате которого образуются более или менее стабильные комплексы из двух и более вакансий; они находятся в динамическом равновесии между собой и «паром» из одиночных вакансий (см. гл. III). Если же нет равновесия и постоянно рождаются новые вакансии (в результате облучения, пластической деформации, диффузионных потоков атомов), происходит конденсация «вакансионного пара», а комплексы вакансий служат зародышами образующейся «фазы» — вакуума. Поры и представляют собой пример комплексов вакансий, подобно тому как это происходит при процессе коалесценции частиц — более крупные комплексы вакансий растут за счет более мелких, а процесс роста контролируется диффузией.

Диффузионный механизм образования пор легко реализуется при высоких температурах, при удалении из сплава летучего компонента в процессе сублимации из-за различной скорости диффузии компонентов сплава. В этих условиях относительное пересыщение вакансиями может достигать 10⁻¹—10⁻². Образование пор в условиях вакуума экспериментально наблюдалось при воздействии, а также без воздействия растягивающих напряжений.

В работе [181, с. 133] исследовали процесс порообразования в латуни в интервале 500—850° С в условиях вакуума (~10⁻⁴ торр) и растягивающих напряжений. Определение энергии активации процесса Q на ранних и развитых стадиях процесса испарения показало, что в первом случае величина Q практически равна теплоте сублимации H_s летучего компонента—цинка: $Q = 31$ ккал/г-атом, а $H_s = 31,2$ ккал/г-атом; во втором случае — энергии активации диффузии цинка по границам зерен:

$$E_{rp} = 16 \text{ ккал/г-атом.}$$

Была также проведена оценка распределения пористости от поверхности внутрь образца с учетом парциальных скоростей диффузии цинка и меди в латуни. При этом принимали, что на ранней стадии процесса испарения практически все вакансии уходят на поверхность, а на более поздних — одна часть уходит на поверхность, а другая, примерно такая же часть, остается в образце. В этом случае основная доля оставшихся вакансий должна наблюдаться на некотором расстоянии от поверхности. Там же наблюдается максимум пористости. На рис. 93 приведены расчетная и экспериментальная кривые распределения пор на 1 мм² площади образца α -латуни

после испарения при 600°C в течение 5 ч. Положение максимумов обеих кривых при отсутствии напряжений ($\sigma = 0$) хорошо совпадает.

При исследовании процесса порообразования в алюминиевых сплавах, содержащих летучие компоненты (цинк и магний) в условиях вакуума (10^{-6} торр), были определены (по изменению массы образцов в результате испарения) коэффициенты диффузии при разных температурах. Они оказались в хорошем соответствии со значениями коэффициентов диффузии цинка и магния в алюминии. Энергия активации процесса порообразования в алюминиевом сплаве

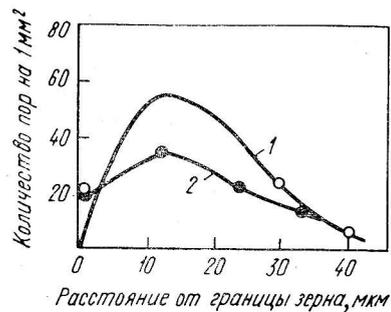


Рис. 93. Распределение пор от поверхности в глубь образца латуни после испарения в вакууме при 600°C , 5 ч: 1 — расчетная кривая; 2 — экспериментальная



Рис. 94. Локализация пор вблизи границ зерен латуни при сублимации в вакууме в условиях воздействия растягивающих напряжений ($\sigma \approx 15$ кгс/мм²)

В 92 (3,2% Zn и 4,2% Mg) почти совпадала с энергией активации объемной диффузии цинка в алюминии: 26,4 и 26—28 ккал/г-атом соответственно, независимо полученной в диффузионных опытах.

Существенную роль в процессе порообразования играет состояние поверхности металла — наличие в поверхностном слое дефектов структуры. Удаление с помощью электрополировки наклепанного поверхностного слоя, возникающего после механической обработки при изготовлении шлифа, приводит к замедлению испарения и порообразования. Приложение в процессе нагрева в вакууме растягивающих напряжений ускоряет сублимацию летучего компонента и порообразование, а также способствует локализации пор у границ зерен (рис. 94). Ускоряющее влияние пластической деформации можно объяснить как увеличением избыточной концентрации вакансий и возрастанием скорости диффузии, контролирующей порообразование, так и увеличением плотности дислокаций, способствующих образованию пор.

Последнее подтверждается и тем обстоятельством, что предварительная пластическая деформация медных и никелевых сплавов также ускоряет сублимацию и порообразование.

Влияние пластической деформации на порообразование сохраняется и в случае последующего нагрева в вакууме выше температуры рекристаллизации. Возможность сохранения эффекта ускорения диффузии после пластической деформации и последующего нагрева значительно выше температуры рекристаллизации отмечена в работе [181, с. 74].

В работе [186] было показано, что пластическая деформация ускоряет сублимацию при 1300°C ; это объяснялось выходом дислокаций на поверхность и увеличением концентрации вакансий. Бринкман рассмотрел термодинамику и кинетику порообразования и показал возможность ускорения процесса под влиянием напряжений. Однако для зарождения пор требуются значительные напряжения, а для роста — небольшие (например, в аустените для роста поры размером в 10 мкм достаточно напряжения в несколько десятых кгс/мм²). Хотя теоретический анализ показывает, что для образования зародыша поры критического размера в чистом металле требуется значительное пересыщение $\sim 1,5$, коагуляция вакансий в действительности наблюдается уже при концентрации вакансий немногим больше равновесной (1,05). Это объясняется гетерогенным характером образования пор — на дефектах (включениях) в процессе диффузии. Сложное влияние оказывают границы зерен, поскольку они могут служить источником вакансий, а также местом их стока. Кроме того, на границах зерна обычно адсорбируются чужеродные атомы, влияющие на концентрацию вакансий и их релаксацию. Согласно Крюссару и Фриделю, потенциальный барьер, возникающий из-за отталкивания близлежащей вакансии (два-три межатомных расстояния), на границах зерна меньше из-за наличия разориентировки соседних кристаллов. Наблюдаемое усиление роли границ зерен в процессе порообразования под влиянием растягивающих напряжений, по-видимому, связано с тем, что при высоких температурах пластическая деформация локализуется по границам зерен, где и возникает избыточная концентрация вакансий. Выше отмечалось, что в ряде случаев процесс порообразования контролируется диффузией по границам зерен.

Таким образом, есть много веских оснований считать, что порообразование при высоких температурах в металлических сплавах в большем числе случаев контролируется процессом диффузии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lazaris D. — «Sol. St. Phys.» v. 10. Ed. Seitz F., Turnbull D., N. Y., Ac. Press, 1960, p. 71—126.
2. Adda Y., Philibert J. La diffusion dans les solides. Saclay, France, 1966, tt. 1, 2, 1268 p.
3. Atom Movements. Ed. Hollomon J. H., Cleveland, 1951. 260 p.
4. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. Пер. с англ. М., ИЛ, 1948. 583 с. с ил.
5. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Изд. АН СССР, 1945. 223 с. с ил.
6. Гегузин Я. Е. Физика спекания. М., «Наука», 1967. 360 с. с ил.
7. Диффузия в металлах с о. ц. к. решеткой. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1969. 415 с. с ил.
8. Wert C. — «Phys. Rev.», 1950, v. 79, p. 601—605.
9. Imperfections in Nearly Perfect Crystals. Ed: Shockley W., Hollomon J. H., Maurer, Seitz F., N. Y., Wiley, 1952. 490 p.
10. Марадудин А. А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. Пер. с англ. М., «Мир», 1968. 432 с. с ил.
11. Андреев А. А., Лифшиц И. М. — ЖЭТФ, 1969, т. 56, с. 2057—2068.
12. Финкельштейн Б. Н., Хаит Ю. Л. — ДАН СССР, 1962, т. 144, с. 85—88 с ил.
13. Vineyard G. H. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1957, v. 3, p. 121—125.
14. Rice S. A. — «Phys. Rev.», 1958, v. 112, p. 804—811.
15. Manley O. P., Rice S. A. — «Phys. Rev.», 1960, v. 117, p. 632—634.
16. Glude H. R. — «Rev. Mod. Phys.», 1967, v. 39, p. 373—381.
17. Flynn C. P. — «Phys. Rev.», 1968, v. 171, p. 682—698.
18. Бокштейн С. З. Строение и свойства металлических сплавов. М., «Металлургия», 1971. 496 с. с ил.
19. Герцрикен С. Д., Дехтяр И. Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. М., Физматгиз, 1960. 564 с. с ил.
20. Кристалл М. А. Механизмы диффузии в железных сплавах. М., «Металлургия», 1972. 400 с. с ил.
21. Грузин П. Л. — Проблемы металловедения и физики металлов. М., «Металлургия», 1955 (ЦНИИ ЧМ, Сб. № 39), с. 475—485 с ил.
22. Федоров Г. Б. — В кн.: Подвижность атомов в кристаллической решетке. Киев, «Наукова Думка», 1965, с. 40—49 с ил.
23. Тавадзе Ф. Н., Сурмава Г. М., Сванидзе К. Г. — «Сообщения АН ГССР» 1970, т. 60, с. 53—55 с ил.
24. Swalin R. A. — In: Colloque Thermod. Matieres nucl. et transport atomique dans les solides. Vienne, 1965, p. 197—211.
25. Seitz F. — In: Imperfections in Nearly Perfect Crystals, N. Y., Wiley, 1952, p. 3—76.
26. Rozhanskii V. N., Kalashnikova L. K., Nazarova M. P., Svetlov J. L. — «Phys. Stat. Sol.», 1970, v. 41, p. 579—590.
27. Инденбом В. Л. — «Письма в ЖЭТФ», 1970, т. 12, с. 526—528.
28. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1966. 195 с. с ил.
29. Процессы диффузии, дефекты структуры и свойства металлов. Под ред. Туманова А. Т. М., «Металлургия», 1972. 221 с. с ил.
30. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. Пер. с англ. М., Атомиздат, 1972. 599 с. с ил.
31. Гегузин Я. Е., Лифшиц И. М. — ФТТ, 1962, т. 4, с. 1326—1333 с ил.
32. Virton W. K., Cabrera N., Frank F. C. — «Adv. in Phys.», 1952, v. 1, p. 91—109.
33. Надгорный Э. М., Осипьян Ю. А., Перкас М. Д., Розенберг В. М. — «Успехи физических наук», 1959, т. 67, с. 625—662 с ил.
34. Бокштейн Б. С. — ДАН СССР, 1971, т. 201, с. 375—378 с ил.
35. Schwoebel R. L. — «J. Appl. Phys.», 1967, v. 38, p. 3154—3158.
36. Harries J. E., Masters B. C. — «Phil. Mag.», 1968, v. 17, p. 217—225.
37. Рожанский В. Н., Предводителев А. А., Инденбом В. Л. — ФТТ, 1967, т. 9, с. 757—765 с ил.
38. Seidman D. N., Balluffi R. W. — «Phys. Rev.», 1965, v. 139, p. A1824—A1839.
39. Seidman D. N., Balluffi R. W. In: Lattice Defects and Their Interactions, ed Hasiguti R. R. N. Y., Gordon and Breach, 1968, p. 911—961.
40. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. Пер. с англ. М., «Мир», 1966. 291 с. с ил.
41. Barnes R. S. — «Phil. Mag.», 1960, v. 5, p. 635—646.
42. Guarini G., Shrivani G. M. — «Phil. Mag.», 1966, v. 14, p. 47—52.
43. Hanneman R., Anthony T. — «Acta Met.», 1969, v. 17, p. 1133—1140.
44. Aust K., Hanneman R., Niessen P., Westbrook J. — «Acta Met.», 1968, v. 16, p. 291—302.
45. Lattice Defects in Quenched Metals. Ac. Press, 1965, 807 p.
46. Berry V. S., Orehotsky J. L. — «Acta Met.», 1968, v. 16, p. 683—696.
47. Гегузин Я. Е., Солунский В. И. — ФТТ, 1964, т. 6, с. 29—34 с ил.
48. Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Жуховицкий А. А., Кишкин С. Т., Корнелюк Л. Г., Нечаев Ю. С. — ДАН СССР, 1968, т. 183, с. 1280—1282 с ил.
49. Feder R., Nowick A. S. — «Phil. Mag.», 1967, v. 15, p. 805—812.
50. Фридель Ж. Дислокации. Пер. с англ. М., «Мир», 1961, 643 с. с ил.
51. Edelin G. — «Phil. Mag.», 1971, v. 23, p. 1547—1551.
52. Ройтбурд А. Л. — В кн.: Динамика дислокаций. Изд. Харьковского государственного университета, 1968, с. 448—458 с ил.
53. Vacancies and Interstitials in Metals. Ed. A. Seeger, North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1970. 718 p.
54. Рыбин В. В., Орлов А. Н. — ФММ, 1969, т. 28, с. 32—42 с ил.
55. Мукруга Н. — «Phil. Mag.», 1959, v. 4, p. 907—911.
56. Гегузин Я. Е., Нгуен Ч. Б., Парицкая Л. Н. — ФММ, 1970, т. 30, с. 790—795 с ил.
57. Murgau G. T. — «J. Appl. Phys.», 1961, v. 32, p. 1045—1048.
58. Физическое металловедение. Т. 3. Пер. с англ. Под ред. Р. Кана. М., «Мир», 1968, 484 с. с ил.
59. Chadwick G. A., «Phil. Mag.», 1966, v. 14, p. 1295—1298.
60. Vasu V. K., Elbaum C. — «Acta Met.», 1965, v. 13, p. 1117—1122.
61. Gleiter H. — «J. Less-Common Met.», 1972, v. 28, p. 297—323.
62. Gleiter H., Chalmers B. High Angle Grain Boundaries, Pergamon Press, 1972. 284 p.
63. Ashby M. F. — «Scripta Met.», 1969, v. 3, p. 843—848.
64. Гегузин Я. Е., Кривоглаз М. А. Движение макроскопических включений в твердых телах. М., «Металлургия», 1971. 344 с. с ил.
65. Hirth J. P. — «Met. Trans.», 1972, v. 3, p. 3047—3067.
66. Пинес Б. Я. — ЖТФ, 1946, т. 16, с. 737—743 с ил.
67. Seeger A. — «Comm. Sol. St. Phys.», 1971, v. 4, p. 18—27.
68. Nowick A. S., Dienes G. J. — «Phys. Stat. Sol.», 1967, v. 24, p. 461—467.
69. Seeger A. — «J. Less-Common Met.», 1972, v. 28, p. 387—418.
70. Свэллин Р. Термодинамика твердого состояния. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1968. 315 с. с ил.

71. Bakker H., Backus J., Waals F. — «Phys. St. Sol.» (b), 1971, v. 45, p. 633—638.
72. Rothman S. J., Peterson N. L., Robinson J. T. — «Phys. Stat. Sol.», 1970, v. 39, p. 635—646.
73. Ломер В. М. — В кн.: Вакансии и другие точечные дефекты в металлах и сплавах. Пер. с англ. М., Металлургиздат, 1961, с. 99—124 с ил.
74. Howard R. E., Lidiard A. B. — «Rep. Progr. Phys.», 1964, v. 27, p. 161—183.
75. Scharink F. W. — «Phil. Mag.», 1966, v. 12, p. 1055—1059.
76. Perry A. J., Boon M. H. — «Acta Met.», 1967, v. 15, p. 958—962.
77. Van den Beukel A. — «Phys. St. Sol.», 1967, v. 23, p. 165—167.
78. Lidiard A. B. — «Phil. Mag.», 1960, v. 5, p. 1171—1180.
79. Кривоглаз М. А., Смирнов А. А. Теория упорядочивающихся сплавов. М., Физматгиз, 1958. 388 с. с ил.
80. Kinoshita C., Eguchi T. — «Acta Met.», 1972, v. 20, p. 45—52.
81. Cowley J. M. — «Phys. Rev.», 1960, v. 120, p. 1648—1657; 1965, v. 138, p. A1384—A1389.
82. Кривоглаз М. А. — ФТТ, 1970, т. 12, с. 2445—2451 с ил.
83. Кривоглаз М. А. — ФТТ, 1970, т. 12, с. 3496—3506 с ил.
84. Болтак Б. И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л., «Наука», 1972. 384 с. с ил.
85. Фиштуль В. И. В кн.: Химическая связь в кристаллах. Минск, «Наука и техника», 1969. с. 447—452 с ил.
86. Harrison E. A., Wilkes P. — «Acta Met.», 1972, v. 20, p. 31—36.
87. Lannoo M., Allan G. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1971, v. 32, p. 637—652.
88. Grimes H., Rice J. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1968, v. 29, p. 1481—1484.
89. Beeler J. R., Johnson R. A. — «Phys. Rev.», 1967, v. 156, p. 677—684.
90. Дохнер Р. Д. — ФТТ, 1969, т. 11, с. 1124—1131.
91. Huntington H. B., Shirn G. A., Wajda E. S. — «Phys. Rev.», 1955, v. 99, p. 1085—1091.
92. Wunblatt P. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1969, v. 30, p. 2201—2211.
93. Simmons R. D., Balluffi R. W. — «Phys. Rev.», 1960, v. 119, p. 600—605.
94. Бокштейн Б. С., Корнелюк Л. Г., Нечаев Ю. С. — «Заводская лаборатория», 1969, № 7, с. 799—801 с ил.
95. Cotterill R. M. J., Peterson K., Trumpy G., Träff J. — «J. Phys. F. Met. Phys.», 1972, v. 2, p. 459—466.
96. Дефекты в закаленных металлах. Пер. с англ. М., «Атомиздат», 1969, 383 с. с ил.
97. Крафтмахер Я. А., Стрелков П. Г. — ФТТ, 1966, т. 8, с. 1049—1052 с ил.
98. Schultz H. — «Mat. Sci. Engng», 1968, v. 3, p. 189—219.
99. Jeannotte D., Galligan J. M. — «Phys. Rev. Letters», 1967, v. 19, p. 232—233.
100. Бокштейн С. З. Диффузия и структура металла. М., «Металлургия» 1973. 204 с. с ил.
101. Muller E. W., Tsong T. T. Field Ion Microscopy. Principles and Applications, N. Y., 1969, p. 314.
102. Aust K. T., Chalmers B. — «Met. Trans.», 1970, v. 1, p. 1095—1104.
103. Bishop G. H., Chalmers B. — «Phil. Mag.», 1971, v. 24, p. 515—527.
104. Rutter J., Aust K. T. — «Acta Met.», 1965, v. 13, p. 181—186.
105. Bolling G. F. — «Acta Met.», 1968, v. 16, p. 1147—1158.
106. Архаров В. И. — «Труды Института физики металлов. УФАН СССР», 1955, вып. 16, с. 7—25.
107. Fisher J. C. — «J. Appl. Phys.», 1951, v. 22, p. 74—77.
108. Борисов В. Т., Голиков В. М., Щербединский Г. В. — ФММ, 1964, т. 17, с. 881—885 с ил.
109. Клодман С. М., Тимофеев А. Н., Трахтенберг И. Ш. — ФММ, 1933, т. 16, с. 895—933 с ил.
110. Бокштейн С. З., Гинзбург С. С., Кишкин С. Т., Мороз Л. М., Сенченков Е. И. — ДАН СССР. 1938, т. 179, с. 1309—1310 с ил.
111. Бекштейн Б. С., Войтковский Ю. Б., Жуховицкий А. А., Пауткина Г. Н. — ФТТ, 1968, т. 10, с. 3699—3701 с ил.
112. Бокштейн Б. С. — ДАН СССР, 1971, т. 200, с. 361—364 с ил.
113. Бокштейн Б. С., Воробьев Е. М., Клиггер Л. М., Фридман Е. М., Швиндлерман Л. С. — ЖФХ, 1973, т. 47, с. 145—149 с ил.
114. Бокштейн С. З., Кишкин С. Т., Мороз Л. М. Исследование строения металлов методом радиоактивных изотопов. М., Металлургиздат, 1959, 218 с. с ил.
115. Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. Пер. с англ. М., «Мир», 1971. 277 с. с ил.
116. Montroll E. W., Shuler K. E. — «Adv. Chem. Phys.», 1958, v. 1, p. 361—399.
117. Туницкий Н. Н. Диффузия и случайные процессы. Новосибирск, Книжное издательство, 1970. 116 с. с ил.
118. Singwi K. S., Sjölander A. — «Phys. Rev.», 1960, v. 120, p. 1093—1102.
119. Кривоглаз М. А. — ЖЭТФ, 1961, т. 40, с. 1812—1824 с ил.
120. Knauer R. C., Mullen J. G. — «Phys. Rev.», 1968, v. 174, p. 711—713.
121. Lewis S. J., Flynn P. A. — «Appl. Phys. Letters», 1969, v. 15, p. 333—336.
122. Knauer R. C. — «Phys. Rev. B», 1971, v. 3, p. 567—571.
123. Compaan K., Haven Y. — «Trans. Faraday Soc.», 1958, v. 54, p. 1498—1504.
124. Peterson N. L. — «Sol. St. Phys.», 1968, v. 22, p. 409—531.
125. Le Claire A. D., Lidiard A. B. — «Phil. Mag.», 1956, v. 1, p. 518—527.
126. Kikuchi R., Sato H. — «J. Chem. Phys.», 1970, v. 53, p. 2702—2713.
127. Герузин Я. Е. — ДАН СССР, 1960, т. 135, с. 828—832 с ил.
128. Howard R. E., Manning J. R. — «Phys. Rev.», 1967, v. 154, p. 561—568.
129. Rothman S. J., Peterson N. L. — «Phys. Rev.», 1967, v. 154, p. 552—558.
130. Schoen A. H. — «Phys. Rev. Letters», 1958, v. 1, p. 138—141.
131. Bakker H. — «Phys. St. Sol.», 1969, v. 38, p. 167—176.
132. Le Claire A. D. — «Phil. Mag.», 1966, v. 14, p. 1271—1284.
133. Федоров Г. Б., Марчукова И. Д., Угасте Ю. Э., Смирнов Е. А. — В кн.: Металлургия и металловедение чистых металлов. М., «Мир», 1971, с. 140—152 с ил.
134. Landergrén U. S., Birchenall C. E., Mehl R. F. — «Trans. AIME», 1956, v. 206, p. 73—78.
135. Mortlock A. J., Rowe A. H., Le Claire A. D. — «Phil. Mag.», 1960, v. 5, p. 802—814.
136. Kirkaldy J. S. — «Adv. Mater. Res.», 1970, v. 4, p. 55—100.
137. Фикс В. Б. Ионная проводимость в металлах и полупроводниках. М., «Наука», 1969. 295 с. с ил.
138. Белашенко Д. К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М., Атомиздат, 1970. 397 с. с ил.
139. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. Пер. с англ. М., «Мир», 1964. 456 с. с ил.
140. Oriani R. A. — «J. Phys. Chem. Sol.», 1969, v. 30, p. 339—351.
141. Jaffe D., Shewmon P. G. — «Acta Met.», 1964, v. 12, p. 515—528.
142. Wirtz K., Hiby J. W. — «Zt. Phys.», 1943, v. 44, s. 221—234.
143. Фикс В. Б. — ФТТ, 1963, т. 5, с. 3473—3479 с ил.
144. Schottky G. — «Phys. St. Sol.», 1965, v. 8, p. 357—368.
145. Кузьменко П. П. — «Украинский физический журнал», 1970, т. 15, с. 1982—1991 с ил.
146. Shewmon P. G. — «J. Chem. Phys.», 1958, v. 29, p. 1032—1036.
147. Бокштейн Б. С., Жуховицкий А. А., Нечаев Ю. С. — ФТТ, 1968, т. 10, с. 3068—3072 с ил.
148. Le Claire A. D. — «Phys. Rev.», 1954, v. 93, p. 344.
149. Matlock J. H., Stark J. P. — «Acta Met.», 1971, v. 19, p. 923—929.

150. Stark J. P. — «Scripta Met.», 1971, v. 5, p. 727—732.
151. Peart R. F., Askill J. — «Phys. St. Sol.», 1967, v. 23, p. 263—273.
152. Coleman M. G., Wert C. A., Peart R. F. — «Phys. Rev.», 1968, v. 175, p. 788—795.
153. Бокштейн С. З., Емельянова Т. А., Кишкин С. Т., Мирский Л. М. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1968, № 5, с. 144—151 с ил.
154. Gregory A. G., Askill J. — «Phil. Mag.», 1965, v. 12, p. 901—906.
155. Rothman S. J., Baster R., Hines J. J., Rokop D. — «Trans. AIME», 1966, v. 263, p. 897—899.
156. Askill J., Lundy T. — «J. Met.», 1965, v. 17, p. 1054.
157. Lewis S. J., Flynn P. A. — «Phil. Mag.», 1972, v. 26, p. 977—993.
158. Doherty J. E., Gibbons D. F. — «Acta Met.», 1971, v. 19, p. 275—282.
159. Swalin R. A. — «Acta Met.», 1957, v. 5, p. 443—448.
160. Lazarus D. — «Phys. Rev.», 1954, v. 93, p. 973—976.
161. La Claire A. D. — «Phil. Mag.», 1962, v. 7, p. 141—167.
162. Badia M., Vignes A. — «Acta Met.», 1969, v. 17, p. 177—187.
163. Л. Брюэр — В кн.: Устойчивость фаз в металлических сплавах. Пер. с англ. М., «Мир», 1970, с. 72—95 с ил.
164. Самсонов Г. В. — «Украинский химический журнал», 1965, т. 31, с. 1233—1246 с ил.
165. Самсонов Г. В. — «Физико-химическая механика материалов», 1968, т. 4, с. 502—506 с ил.
166. Snow E., Waber J. — «Acta Met.», 1969, v. 17, p. 623—635.
167. Altman S., Coulson C., Hume-Rothery W. — «Proc. Roy. Soc.», 1957, v. 240A, p. 146—159.
168. Гриднев В. Н., Трефилов В. И. — В кн.: Физико-химические исследования жаропрочных сплавов. М., «Наука», 1968, с. 154—171 с ил.
169. Химические применения мессбауэровской спектроскопии. Пер. с англ. Под ред. Гольданского В. И. М., «Мир», 1970, 502 с с ил.
170. Брюханов В. А., Делягин Н. Н., Шпинель В. С. — ЖЭТФ, 1964, т. 47, с. 80—83 с ил.
171. Бокштейн Б. С., Жуховицкий А. А. — ЖЭТФ, 1973, т. 64, с. 168—172 с ил.
172. Frank F. C., Turnbull D. — «Phys. Rev.», 1956, v. 104, p. 617—618.
173. Anthony T. R., Dyson V. F., Turnbull D. — «J. Appl. Phys.», 1968, v. 39, p. 1391—1395.
174. Anthony T. R., Turnbull D. — «Phys. Rev.», 1966, v. 151, p. 495—498.
175. Dariel M. P. — «J. Appl. Phys.», 1971, v. 42, p. 2251—2254.
176. Anthony T. R., Turnbull D. — «Appl. Phys. Letters», 1966, v. 8, p. 120—121.
177. Flinn P. A., Gonser U., Grant R. W., Housley R. M. — «Phys. Rev.», 1967, v. 157, p. 538—539.
178. Алешин А. Н., Бокштейн Б. С., Никольский Г. С. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1973, № 1, с. 223—226.
179. Ползучесть и возврат. Пер. с англ. М., Металлургиздат, 1961, 411 с с ил.
180. Дислокации и механические свойства кристаллов. М., ИЛ, 1960, 552 с с ил.
181. Процессы диффузии, структура и свойства металлов. М., «Машиностроение», 1964, 188 с с ил.
182. Гутникова Б. М., Любов Б. Я. — ФТТ, 1969, т. 11, с. 1245—1251 с ил.
183. Бокштейн Б. С., Гудкова Т. И. — «Изв. вузов. Черная металлургия», 1960, № 5, с. 108—114 с ил.
184. Бокштейн С. З., Губарева М. А., Кишкин С. Т., Мороз Л. М., Клыпин А. А., Фролов Ю. П. — МИТОМ, 1969, № 1, с. 3—5 с ил.
185. Дми́тров О. — В кн.: Физические и химические свойства металлов высокой чистоты. М., «Металлургия», 1964, с. 80—124 с ил.
186. Dobson F., Goodhew P., Smallman R. — «Phil. Mag.», 1967, v. 16, p. 9—22.
187. Stephens J., Klopp W. — «J. Less-Common Metals», 1972, v. 27, p. 87—94.
188. Feltham P., Sinclair R. — «Acta Met.», 1972, v. 20, p. A1095—A1100.
189. Coble R. — «J. Appl. Phys.», 1963, v. 34, p. 1679—1682.
190. Физическое металловедение. М., Металлургиздат, 1958, 721 с с ил. Авт.: Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн, М. Е. Блантер, С. Т. Кишкин, Н. С. Фастов, С. С. Горелик.
191. Sun R. S., Bauer G. L. — «Acta Met.», 1970, v. 18, p. 639—645.
192. Antonov A. V., Kopezkii Ch. V., Shvindlerman I. S., Mukovskii Ya. M. — «Phys. St. Sol.», 1972, v. 9, p. 45—50; v. 10, p. 121—125.
193. Копецкий Ч. В., Мусихин Л. А., Швиндлерман Л. С. — ФТТ, 1971, т. 13, с. 752—755 с ил.
194. Lücke K., Detert K. — «Acta Met.», 1957, v. 5, p. 628—637.
195. Люкке К., Штюве Г. П. — В кн.: Возврат и рекристаллизация. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1966, с. 157—194 с ил.
196. Cahn J. W. — «Acta Met.», 1962, v. 10, p. 789—798.
197. Fridman E. M., Kopezkii Ch. V., Shvindlerman L. S., Aristov V. Yu. — «Z. Metallk.», 1973, b. 64, s. 2195—2201.
198. Швиндлерман Л. С., Фридман Е. М. Препринт ИФТТ, АН СССР, 1973, 10 с с ил.
199. Haefliger V. F., Hofmann S. — «Z. Metallk.», 1971, Bb 62, S. 807—809.
200. Бочвар А. А. Сверхпластичность металлов и сплавов. Изд. Института металлургии АН СССР, 1969, 37 с с ил.
201. Chaudhari P. — «Acta Met.», 1967, v. 15, p. 1777—1786.
202. Griffiths P., Hammond G. — «Acta Met.», 1972, v. 20, p. 935—946.
203. Бокштейн С. З., Жуховицкий А. А., Кишкин С. Т., Мальцев Э. Р. — «Научные доклады высшей школы». М., «Металлургия», 1958, № 4, с. 158—161 с ил.
204. Лариков Л. Н., Фальченко В. М. — В кн.: Диффузия в металлах и сплавах. Изд. Тульского политехнического института, 1968, с. 333—340 с ил.
205. Герцрикен С. Д., Фальченко В. М. — «Вопросы физики металлов и металловедения». Киев, Изд. АН УССР, 1969, вып. 16, с. 153—157 с ил.
206. Бокштейн Б. С., Войтковский Ю. Б., Никольский Г. С., Разумовский И. М. — ЖЭТФ, 1973, т. 64, с. 553—556.
207. Бокштейн С. З., Кишкин С. Т., Освенский В. Б. — МИТОМ, 1960, № 6, с. 21—26 с ил.
208. Горелик С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов. М., «Металлургия», 401 с с ил.
209. Бокштейн С. З., Губарева М. А., Кишкин С. Т., Мороз Л. М., Рощина И. Н. — ФММ, 1968, т. 25, с. 702—707.
210. Feller-Kniepermeiz M., Gobrecht J. — «Acta Met.», 1971, v. 19, p. 569—576.
211. Любов Б. Я. — В кн.: Подвижность атомов в кристаллической решетке. Киев, «Наукова Думка», 1965, с. 61—74 с ил.
212. Wielkes P. — «Acta Met.», 1968, v. 16, p. 153—159.
213. Герчи́кова Н. С., Зайцева Н. И., Фридландер И. Н., Электронномикроскопические исследования структуры жаропрочных сплавов. М., «Металлургия», 1971, 86 с с ил.
214. Ozawa E., Kimura H. — «Acta Met.», 1970, v. 18, p. 995—1004.
215. Vuhnal R., Radcliffe S. — «Acta Met.», 1972, v. 20, p. 435—446.
216. Kovaks J., Lendroi J., Nogy E. — «Acta Met.», 1972, v. 20, p. 975—984.
217. Assano K., Hirano K. — «Trans. Jap. Inst. Met.», 1972, v. 13, p. 112—118.
218. Ardell A. J. — «Acta Met.», 1968, v. 16, p. 511—517.
219. Ли́фшиц И. М., Слезов В. В. — ЖЭТФ, 1958, т. 35, с. 479—492 с ил.
220. Wagner C. — «Z. Elektrochem.», 1961, Bd 65, S. 581—591.
221. Бокштейн С. З. Структура и механические свойства легированной стали. М., Металлургиздат, 1954, 406 с с ил.

222. Ardell A. J. — «Acta Met.», 1972, v. 20, p. 601—610.
 223. Слезов В. В. — ФТТ, 1967, т. 9, с. 1187—1191 с ил.
 224. Alcock C., Brown P. — «Acta. Sc. Engng.», 1969, v. 3, p. 116—132.
 225. Bhattacharyya S., Russel K. — «Met. Trans.», 1972, v. 3, p. 2195—2199.
 226. Cline H., Walter J. L., Koch E. F., Osika L. M. — «Acta. Met.», 1971, v. 19, p. 405—415.
 227. Nakagawa J., Weatherly G. — «Acta Met.», 1972, v. 20, p. 345—350.
 228. Борисов В. Т., Голиков В. М., Щербединский Г. В. — В кн.: Подвижность атомов в кристаллической решетке. Киев, «Наукова Думка», 1965, с. 30—36 с ил.
 229. Бокштейн С. З., Бронфин М. Б., Кишкин С. Т., Мари-чев В. А. — МИТОМ, 1965, № 4, с. 36—38 с ил.
 230. Жуховицкий А. А. — «Успехи химии», 1955, т. 24, с. 575—583 с ил.
 231. Земский С. В., Грузин П. Л., Тихонов А. С. — «Физика и химия обработки материалов», 1971, № 5, с. 83—86 с ил.
 232. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. Пер. с англ. М., «Мир», 1973. 280 с. с ил.
 233. Процессы взаимной диффузии в сплавах. М., «Наука», 1973. 358 с. с ил. Авт.: И. Б. Боровский, К. П. Гуров, И. Д. Марчукова, Ю. Э. Угасте.

Борис Самуилович БОКШТЕЙН
Самуил Зейликович БОКШТЕЙН
Александр Абрамович ЖУХОВИЦКИЙ

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА
ДИФФУЗИИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Редактор издательства Э. М. Щербинина
 Художественный редактор Д. В. Орлов
 Технический редактор Г. Н. Каляпина
 Корректоры: Н. Л. Залуцкая, Л. Б. Афанасьева
 Переплет художника М. П. Тельцовой

Сдано в набор 20/XII 1973 г. Подписано в печать 5/IV 1974 г. T-06759
 Формат бумаги 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 2
 Печ. л. 17,50 Уч.-изд. л. 19,94 Тираж 5700 экз. Заказ 737
 Изд. № 2216. Цена 2 р. 20 к.

Издательство «Металлургия», 119034, Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., д. 14.

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома
 при Государственном комитете Совета Министров СССР
 по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
 193144, Ленинград, С-144, ул. Моисеенко, 10.