

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ДИФфуЗИОННАЯ ПОРИСТОСТЬ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Я. Е. Гегузин

СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение	217
II. Диффузионная пористость, возникающая при взаимной диффузии металлов, образующих твердые растворы замещения	219
II.1. Взаимная диффузия металлов, образующих твердые растворы замещения	219
II.2. Закономерности возникновения диффузионной пористости	221
II.3. Огранка пор	225
II.4. Изменение объема диффузионного образца в процессе диффузии	225
II.5. Испарение летучей компоненты из сплава	229
III. Диффузионная пористость в однокомпонентных системах	230
IV. Пересыщение кристаллической решетки вакансиями	232
IV.1. Пересыщение вакансиями, возникающими при взаимной диффузии в твердых растворах замещения	232
IV.2. Концентрация избыточных вакансий в однокомпонентных системах	235
V. Зарождение диффузионных пор	238
V.1. Критический зародыш диффузионных пор (отрицательных кристаллов)	238
V.2. Роль «примесей» в зарождении диффузионных пор	239
VI. Диффузионная пористость и спекание смесей металлических порошков	241
VII. Заключение	426
Цитированная литература	246

I. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в кристаллической решетке в условиях термодинамического равновесия не все узлы замещены атомами, а имеются вакантные узлы (вакансии), концентрация которых вытекает из условия минимума свободной энергии раствора

вакансий в решетке и определяется¹ соотношением $\xi \cong e^{-\frac{u}{kT}}$, где u — энергия образования вакансий. Однако существует много случаев, когда истинная концентрация вакансий (ξ) превосходит равновесную. В некоторых системах концентрация вакансий повышена в силу предыстории образца. Так, известно^{2,4}, что чистые металлы, претерпевшие резкую закалку, обладают при температурах ниже температуры заковки повышенной концентрацией вакансий. Следующие после заковки отжиги приводят к установлению равновесной концентрации вакансий; при этом процесс установления равновесной концентрации может быть охарактеризован некоторым временем релаксации, зависящим от

коэффициента самодиффузии при температуре отжига. К этой же группе систем могут быть отнесены различные естественные кристаллы, в решетке которых некоторые узлы оказались вакантными при росте кристалла. Совокупность этих узлов и составляет избыточные вакансии, которые должны при повышенных температурах уйти из решетки.

Можно указать системы, в которых, в силу различных причин, избыточные вакансии возникают в процессе диффузионного отжига. В этом смысле в дальнейшем мы будем говорить о системах с «источником» вакансий. Примером такой системы может явиться диффузионный образец, состоящий из двух металлов A и B при условии превосходства диффузионного потока из A в B над потоком из B в A ($D_{A \rightarrow B} > D_{B \rightarrow A}$). В этом случае металл A будет обогащаться вакансиями^{4,5}. Другим примером является сплав, из которого удаляется летучая компонента при высокой температуре. К этой же группе систем с «источником» вакансий следует отнести объекты, кристаллическая решетка которых сильно искажена. Процесс снятия искажений при высоких температурах может сопровождаться исчезновением дислокаций и появлением избыточных вакансий вследствие этого^{6,7}. Избыточные вакансии в кристаллической решетке могут возникать при облучении тяжелыми частицами большой энергии (нейтроны, протоны)⁸.

В кристаллической решетке, в которой концентрация вакансий превосходит равновесную, должны протекать процессы, уменьшающие количество избыточных вакансий. Можно указать следующие процессы, ведущие к уходу избыточных вакансий из пересыщенного раствора вакансий в кристаллической решетке *): 1) Выход вакансий к внешним границам образца, т. е. их удаление из образца. Этот процесс должен сопровождаться уменьшением линейных размеров образца. 2) Коагуляция избыточных вакансий, вследствие которой в образце должны появляться макроскопические поры. В непористых телах первый из названных процессов, при котором внешние границы образца являются стоками избыточных вакансий, может оказаться существенным лишь в случае, когда характеристический линейный размер образца меньше линейного размера зерна (тонкие проволоки, фольги). Заметим, что в условиях, когда искусственно поддерживается градиент концентрации вакансий, направленный к внешним границам, процесс удаления избыточных вакансий за пределы образца будет существенно определять кинетику приближения системы к равновесию. Второй процесс — коагуляция избыточных вакансий в макроскопические поры, каждая из которых является стоком для них, — может играть существенно большую роль в уменьшении концентрации вакансий, чем первый. Это связано с тем, что в данном процессе путь, который должна проделать вакансия для того, чтобы получить возможность уйти из пересыщенного раствора, представляет собой величину порядка долей размера зерна. Заметим, что этот процесс связан с появлением дополнительных поверхностей раздела между порами и решеткой и, таким образом, ведет к установлению квазиравновесного состояния; истинное равновесие может наступить после ухода всех избыточных вакансий за пределы образца, т. е. после завершения «спекания» возникших макроскопических пор. В дальнейшем совокупность пор, возникающих в кристаллической решетке вследствие коагуляции избыточных вакансий, которые перемещаются к месту коагуляции с помощью диффузионного механизма, мы будем называть диффузионной пористостью.

*) Строго говоря, кроме обсуждаемых двух процессов, ведущих к уменьшению концентрации избыточных вакансий, может быть указан еще и третий, состоящий в замещении избыточных вакансий дислоцированными атомами^{6,7}. Этот процесс может играть существенную роль в объектах, кристаллическая решетка которых сильно искажена (пластически деформированные кристаллы, металлы гальванического происхождения, кристаллы, имеющие искажения радиационного происхождения^{6б}).

Изучение процессов, сопутствующих развитию диффузионной пористости, в объектах, в которых концентрация вакантных узлов превосходит равновесную, оказалось существенным как для понимания механизма диффузионных процессов, происходящих в кристаллической решетке, так и для решения практических вопросов из области кинетических явлений в сплавах. Так, существовавшие представления о механизме самодиффузии и взаимной диффузии в твердых растворах замещения, заключающиеся в обмене местами двух или группы атомов, должны быть оставлены, так как принципиально важный факт возникновения диффузионной пористости не может быть объяснен с помощью этих представлений, но естественно объясняется в рамках представлений о вакансионном (дырочном) механизме перемещения атомов (Френкель¹). Таким образом, работы последних лет создали прочную экспериментальную основу теории диффузионных явлений в металлах и твердых растворах замещения, в основе которой лежат представления о вакантных узлах кристаллической решетки. В частности, эти представления оказались существенными не только для установления механизма и кинетики процесса диффузионной гомогенизации, а также для развития теорий таких явлений, как спекание металлических порошков (теория Френкеля—Пинеса⁷), диффузионная ползучесть металлов (Френкель⁹, Пинес^{10, 13}, Херинг¹¹, Набарро¹²).

Возникновение диффузионной пористости оказалось тесно связанным с такими явлениями, как спекание смесей порошков взаимно диффундирующих металлов^{5, 8}. Можно полагать, что наличие пор диффузионного происхождения должно оказывать существенное влияние на кинетику фазовых превращений в сплавах. Примером может служить процесс графитизации чугунов, кинетика которого, как показали работы К. П. Бунина и его сотрудников^{14, 15}, определяется наличием мелкой пористости диффузионного происхождения.

В данной статье в основном обсуждаются экспериментальные исследования процесса возникновения диффузионной пористости и некоторые явления, сопутствующие этому процессу.

II. ДИФфуЗИОННАЯ ПОРИСТОСТЬ, ВОЗНИКАЮЩАЯ ПРИ ВЗАИМНОЙ ДИФфуЗИИ МЕТАЛЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ЗАМЕЩЕНИЯ

II.1. Взаимная диффузия металлов, образующих твердые растворы замещения

Новое направление работ, посвященных изучению взаимной диффузии компонентов, образующих твердые растворы замещения, было в значительной степени определено работами Киркендалла и сотрудников^{3, 16, 17}. В этих работах авторы экспериментально исследовали диффузию атомов меди и атомов цинка в образцах, составленных из латуни и меди. Наиболее существенные результаты этих исследований изложены в работе Смигельскаса и Киркендалла³. В этой работе авторы изучали взаимную диффузию меди и цинка в специально приготовленном образце. На двух противоположных полированных торцах прямоугольного блока из α -латуни (30% Zn—70% Cu) располагалось по шесть тонких молибденовых проволочек, после чего из гальванической ванны на все стороны блока отлагался толстый слой меди; таким образом, молибденовые проволочки находились на границе раздела α -латунь—медь (рис. 1). После двух диффузионных отжигов при $T = 785^\circ \text{C}$ различной длительности ($\tau = 6$ дней и $\tau = 56$ дней), применяя способ послойного сошлифовывания и рентгенографирования, авторы установили кривые распределения концентрации цинка в диффузионной зоне. Было установлено, что атомы цинка из латуни в медь диффундируют быстрее, чем атомы меди в латунь, т. е. что

$D_{Zn} \rightarrow Cu > D_{Cu}$ — латунь. Вследствие неравенства диффузионных потоков из латуни в медь и из меди в латунь вольфрамовые метки, расположенные на границе раздела α -латунь — медь, смещаются в сторону латуни. На рис. 2 изображена временная зависимость смещения одной из исходных границ раздела между α -латунью и медью. Эффект, наблюдаемый в работах Киркендалл

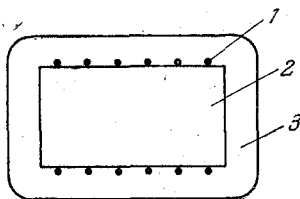


Рис. 1. Схематическое изображение образца в опытах Киркендалла: 1 — молибденовые проводочки, 2 — α -латунь, 3 — медь.

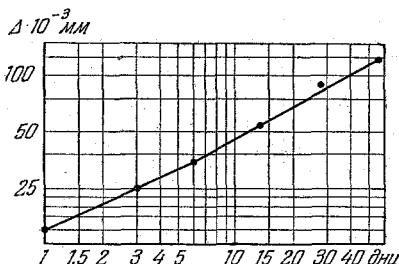


Рис. 2. Кривая зависимости величины смещения исходной границы от времени отжига в образце α -латунь — медь⁴.

ла^{*}), как это будет изложено далее, непосредственно связан с явлениями возникновения диффузионной пористости и изменения объема диффузионного образца.

Результаты исследований Киркендалла получили подтверждение в большом количестве экспериментальных работ и, в частности, в обширном исследовании Бюкле и Блин²³. Эти авторы экспериментально изучили зависимость величины смещения исходной плоскости контакта от содержания цинка в α -латуни, влияние взаиморасположения меди и латуни на направление смещения плоскости контакта. Кроме этого, с целью убедиться, что явления, описанные Киркендаллом, не связаны с тем, что одна из компонент системы (цинк) обладает большой упругостью паров, в работе²³ были проделаны опыты с образцами, составленными из однофазного сплава $Cu - Al$ и меди. Бюкле и Блин показали, что вне зависимости от характера расположения в образце меди и контактирующего с ним сплава плоскость исходного контакта в процессе диффузии смещается в сторону сплава ($Cu - Zn$ и $Cu - Al$), при этом величина смещения тем больше, чем большая концентрация цинка (или алюминия) в исследуемом образце сплава. Ими также было показано, что в образце со стороны сплава в процессе диффузии образуется обильная пористость. Возникновение диффузионной пористости и смещение маркированной плоскости при взаимной диффузии металлов, образующих твердые растворы замещения, есть следствия неравенства парциальных коэффициентов диффузии (D_A и D_B). Заметим, что эти явления и, в частности, движение маркированной плоскости могут быть использованы для оценки парциальных коэффициентов диффузии компонентов раствора. Как показал Даркен²⁴, скорость движения маркированной плоскости

^{*}) Заметим, что задолго до появления работ Киркендалла в литературе были описаны явления, сопутствующие так называемому «эффекту Киркендалла». Так, еще в 1929 г. Пфайль⁶³ наблюдал возникновение пористости в случае реакционной диффузии в системе железо — кислород (на это обстоятельство обратил внимание В. И. Архаров⁶⁴). В 1930 г. Грубе и Либервирт¹⁸ описали появление диффузионной пористости в процессе диффузионной гомогенизации смеси порошков молибдена и железа. Ф. А. Санталов^{19, 20, 21} описал многочисленные опыты, свидетельствующие о возникновении пористости при удалении из сплава летучей компоненты. В работе Джонсона²² было отмечено увеличение объема диффузионного образца. Принципиально новым в работах Киркендалла является убедительное доказательство того, что неравенство парциальных коэффициентов диффузии имеет своим следствием смещение границы исходного контакта между взаимно диффундирующими компонентами.

$v(x; \tau)$ и парциальные коэффициенты диффузии связаны соотношениями*):

$$v = (D_A - D_B) \frac{\partial N_A}{\partial x},$$

или

$$v = (D_B - D_A) \frac{\partial N_B}{\partial x}. \quad (1)$$

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

$$D = N_A D_B + N_B D_A. \quad (2)$$

В (1) и (2) N_A и N_B — относительные концентрации компонентов A и B ($N_A + N_B = 1$). Формулы (1) и (2) могут быть использованы для раздельного определения D_A и D_B . Воспользовавшись экспериментальными данными о скорости движения маркированной плоскости и о распределении концентрации цинка в диффузионной зоне³, Даркен оценил парциальные коэффициенты диффузии меди и цинка в латуни, показав, что при $T = 785^\circ \text{C}$ $D_{\text{Zn}} = 5,1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$, а $D_{\text{Cu}} = 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$, т. е. что $\frac{D_{\text{Zn}}}{D_{\text{Cu}}} \cong 2,3$. Найденное соотношение $D_{\text{Zn}} > D_{\text{Cu}}$ находится в согласии с тем, что в образцах латуни — медь диффузионная пористость возникает в латуни.

II.2. Закономерности возникновения диффузионной пористости

Так как диффузионная пористость возникает в процессе коагуляции избыточных вакансий в решетке, пересыщенной вакансиями вследствие неравенства диффузионных потоков $G_{A \rightarrow B}$ и $G_{B \rightarrow A}$, то естественно рассмотреть следующие вопросы:

а) каково направление преимущественного диффузионного потока в диффузионной паре, составленной из двух данных металлов?

б) каково распределение избыточных вакансий в диффузионной зоне?

Решение первого вопроса было дано Б. Я. Пинесом⁵. Следуя⁵, рассмотрим вопрос о направлении преимущественного диффузионного потока. Если контактируют два неограниченно взаимно растворимых металла A и B , то уменьшение свободной энергии системы будет иметь место как при диффузии A в B , так и при диффузии B в A . Так как, однако, понижение свободной энергии системы может оказаться различным при двух различных направлениях диффузионного потока, сравним два состояния: 1) получающееся при переходе n атомов из A в B и 2) получающееся при переходе n атомов из B в A . В обоих случаях в металле, из которого ушли n атомов, появится n избыточных вакансий. Будем предполагать⁵, что имеется смесь фаз I и II, составленных из чистых компонент A и B . До начала диффузионного отжига фаза I содержит N_1 атомов A , фаза II — N_2 атомов B . Если из фазы I в фазу II перейдет n атомов и одновременно в фазе I появится n вакансий, — свободная энергия системы изменится на величину, которая в конфигурационном приближении (успешно применяемом при расчетах явлений упорядочения в растворах²⁵ и расчетах диаграмм равновесия простейших систем²⁶) запишется следующим

*) Теоретическая работа Даркена выполнена без учета возникновения диффузионной пористости и поэтому ее результаты весьма приближенны и приводимые формулы (1) и (2) могут быть использованы лишь для оценки величин D_A и D_B (см.^{24, 67}).

образом:

$$\Delta F_1 = \Delta F_1^I + \Delta F_1^{II} = n \left[u_0^{II} \frac{N_2}{N_2 + n} + \frac{1}{2} (u_{AA}^{II} - u_{AA}^I) - \frac{u_{AA}^I}{2} \frac{N_1 - n}{N_1} \right] + \\ + kT \left[n \ln \frac{n}{N_2 + n} + n \ln \frac{n}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_2 + n} + (N_1 - n) \ln \frac{N_1 - n}{N_1} \right]. \quad (3)$$

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

$$\Delta F_2 = \Delta F_2^I + \Delta F_2^{II} = n \left[u_0^I \frac{N_1}{N_1 + n} + \frac{1}{2} (u_{BB}^I - u_{BB}^{II}) - \frac{1}{2} u_{AB}^{II} \frac{N_2 - n}{N_2} \right] + \\ + kT \left[n \ln \frac{n}{N_1 + n} + N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + n} + n \ln \frac{n}{N_2} + (N_2 - n) \ln \frac{N_2 - n}{N_2} \right]. \quad (4)$$

В (3) и (4) u_{AA} и u_{BB} — потенциальная энергия взаимодействия соседних одноименных атомов, $u_0 = u_{AB} - \frac{u_{AA} + u_{BB}}{2}$ — энергия смещения (в величины u включен множитель z — координационное число). Разность изменений свободных энергий при двух указанных процессах в расчете на одну частицу из числа принявших участие в диффузионном потоке в предположении, что $\frac{n}{N_i} \ll 1$, может быть записана следующим образом:

$$\frac{\Delta F}{n} = \frac{\Delta F_1 - \Delta F_2}{n} = \frac{u_{BB} - u_{AA}}{2} + \frac{n}{N_1} \left[kT + u_0 + \frac{u_{AA}}{2} \right] - \\ - \frac{n}{N_2} \left[kT + u_0 + \frac{u_{BB}}{2} \right]. \quad (5)$$

В силу малости отношений $\frac{n}{N_1}$ и $\frac{n}{N_2}$ в (5) основным слагаемым является слагаемое $\frac{u_{BB} - u_{AA}}{2}$. Имея в виду, что скрытые теплоты испарения компонент связаны с величинами u_{AA} и u_{BB} соотношениями $Q_A = -\frac{Nu_{AA}}{2}$, $Q_B = -\frac{Nu_{BB}}{2}$, можно записать

$$\frac{\Delta F}{n} \simeq \frac{1}{N} (Q_A - Q_B). \quad (6)$$

Если $Q_A < Q_B$, то односторонняя диффузия A в B приведет к большему понижению свободной энергии *). Таким образом, из (6) следует, что преимущественный диффузионный поток должен осуществляться из компоненты, обладающей меньшей скрытой теплотой испарения. Выполнимость этого термодинамического критерия может быть подтверждена результатами экспериментальных исследований. Так, работа²⁷ была специально предпринята с целью убедиться в правильности сформулированного⁵ критерия. В²⁷ диффузия изучалась на образцах, составленных из двух полированных пластинок металла A , между которыми располагалась тонкая ($\varnothing \sim 0,1 - 0,4$ мм) проволока металла B . Изучались системы $\text{Co} - \text{Ni}$, $\text{Co} - \text{Fe}$, $\text{Cu} - \text{Pt}$, $\text{Co} - \text{Pt}$. В таблице 1 сведены данные, полученные в²⁷ и других работах с целью проиллюстрировать

*) Вообще говоря, направление преимущественного диффузионного потока могло бы оказаться и иным, если бы при $Q_A < Q_B$ оказалось бы, что $D_{A \rightarrow B} \ll D_{B \rightarrow A}$. Однако, как показывают опыты, выполненные с различными парами металлов, такие обстоятельства места не имеют.

выполнимость критерия, определяющего направление преимущественного диффузионного потока.

Таблица 1

Система $A - B$	$\frac{Q_A}{\text{ккал}} / \frac{\text{моль}}{\text{моль}}$	$\frac{Q_B}{\text{ккал}} / \frac{\text{моль}}{\text{моль}}$	Направление преимущественного потока		Место образования пористости		Источник
			ожд.	наб.	ожд.	наб.	
Медь — никель	73—81	86—90	$A \rightarrow B$	$A \rightarrow B$	A	A	5 и др.
Кобальт — железо	93—98	85—94	$B \rightarrow A$	$B \rightarrow A$	B	B	27
Кобальт — никель	93—98	86—90	$B \rightarrow A$	$B \rightarrow A$	B	B	27
Медь — платина	73—81	112—122	$A \rightarrow B$	$A \rightarrow B$	A	A	27
Кобальт — платина	93—98	112—122	$A \rightarrow B$	$A \rightarrow B$	A	A	27
Серебро — золото	56—59	69—72	$A \rightarrow B$	$A \rightarrow B$	A	A	28
Серебро — палладий	56—59	95—100	$A \rightarrow B$	$A \rightarrow B$	A	A	28

На рис. 1*) изображены микроструктуры диффузионных образцов систем кобальт — никель и медь — платина, на которых видно, что диффузионная пористость в соответствии с обсуждаемым термодинамическим критерием расположена на металле с меньшей скрытой теплотой испарения. Заметим, что в некоторых работах^{28,29} лишь на основании сделанных наблюдений высказывалось утверждение, что преимущественный диффузионный поток направлен из компоненты с меньшей теплотой плавления. Так как теплоты плавления и испарения при переходе от элемента к элементу изменяются симбатно, то наблюдения, сделанные в^{28,29}, находятся в согласии с термодинамическим критерием, сформулированным в⁵.

Обратимся к вопросу о том, каково распределение концентрации избыточных вакансий, возникающих в диффузионной зоне в процессе диффузии между двумя взаимно растворимыми металлами. Рассмотрим³⁰ величины диффузионного потока атомов сорта A и сорта B в зависимости от величины x (x — расстояние от плоскости контакта между металлами A и B). Так как величина диффузионного потока обоих компонент достигает максимального значения на исходной границе контакта между компонентами ($x = 0$), то, полагая, что $D_{A \rightarrow B} > D_{B \rightarrow A}$, зависимость величины потока M от x схематически можно изобразить так, как это сделано на рис. 3, а. Так как потоки атомов A (от A к B) и атомов B (от B к A) между собою не равны, то всегда будет иметь место некоторая разность потоков. В некоторой области шириной Δx , находящейся слева (или справа) от плоскости исходного контакта, разность потоков атомов может быть записана:

$$\Delta M = m_A - m_B \simeq \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D_A \frac{\partial c}{\partial x} - D_B \frac{\partial c}{\partial x} \right\} \Delta x.$$

Зависимость величины ΔM от x изображена на рис. 3, б. Очевидно, что ход интересующей нас зависимости концентрации вакантных узлов решетки

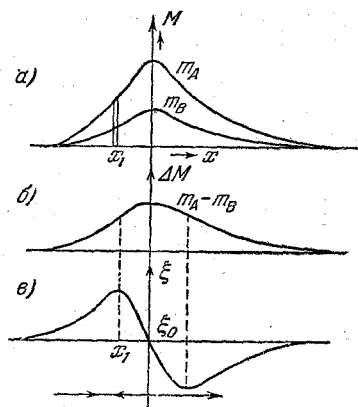


Рис. 3. Схематическое изображение зависимости диффузионных потоков (M) и концентрации вакантных узлов (ξ) от расстояния от плоскости исходного контакта³⁰.

*) Рисунки, имеющие римскую нумерацию, вынесены на вклейку (ст. 232).

от величины x качественно может быть определен дифференцированием кривой 3, б (см. рис. 3, в). Изображенная на рис. 3, в зависимость $\xi = \xi(x)$ соответствует некоторому фиксированному моменту времени. С увеличением времени диффузионного отжига распределение концентрации взаимно диффундирующих компонент будет изменяться, что изменит кривую $\xi = \xi(x)$. Именно, максимум и минимум на кривой $\xi = \xi(x)$ будут удаляться от точки $x = 0$, а величина производной во всех точках кривой будет уменьшаться.

Изображенная на рис. 3, в кривая распределения концентрации вакантных узлов в диффузионной зоне может быть использована для объяснения многих

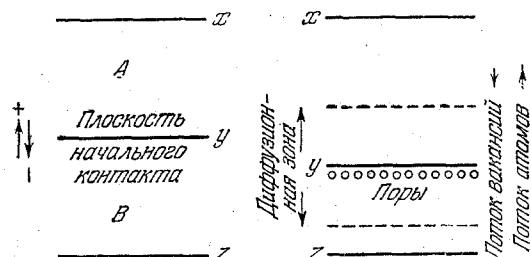


Рис. 4. Схематическое изображение смещения границы исходного контакта и области возникновения пористости³⁶.

наблюдений, сделанных при изучении диффузионной зоны. Наличие максимума на кривой $\xi = \xi(x)$, расположенного со стороны компоненты, из которой осуществляется преимущественный диффузионный поток, соответствует наличию области максимального пересыщения вакансиями ($\Delta\xi = \xi - \xi_0$). В связи с этим в этой области наиболее интенсивным будет процесс возникновения диффузионной пористости. Многими авторами^{31, 32, 27, 67} было показано,

что поры диффузионного происхождения преимущественно располагаются цепочкой, параллельной плоскости контакта между компонентами образца (рис. II), при этом со временем диффузионного отжига область наиболее интенсивного порообразования удаляется от плоскости контакта ($x = 0$). Изложенное о кинетике процессов, происходящих при взаимной диффузии и возникновении диффузионной пористости, схематически изображено на рис. 4³⁶.

Избыточные вакансии, возникающие вблизи границы образца, могут, не принимая участия в процессе коагуляции, диффундировать к этой границе, вследствие чего вблизи плоскости исходного контакта на диффузионном образце может образоваться впадина, появление которой описано во многих экспериментальных работах^{28, 30, 31}. Со стороны компоненты B, там, где расположен минимум на кривой $\xi = \xi(x)$, концентрация вакантных узлов, согласно принятому описанию, должна была бы быть ниже равновесной; фактически же это соответствует тому, что часть образца, где расположена компонента B, обогащается атомами A в большей мере, чем теряет атомы B. В результате этого возникает удлинение образца или появляется утолщение на нем в области, где расположен минимум на кривой $\xi = \xi(x)$. Хейман и Коттман³⁰, обсуждая зависимость $\xi = \xi(x)$, указывают на принципиальную возможность наличия двух максимумов, расположенных по разные стороны от исходной плоскости контакта.

Косвенное подтверждение того, что зависимость $\xi = \xi(x)$ изображается кривой с максимумом, может быть усмотрено в данных о зависимости микротвердости H_V по Викерсу в функции расстояния от исходной плоскости контакта^{32 *}). На рис. 5, а изображена экспериментально найденная

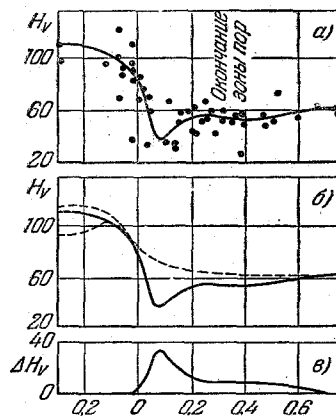


Рис. 5. Микротвердость в области диффузионной зоны образца медь — никель³².

*) Аналогичные данные содержатся в работе Бюкле и Блин³³.

зависимость $H_V = \varphi(x)$ для образцов медь — никель. Сравнивая ход кривой $H_{V1} = \varphi(x)$ с ходом кривой зависимости микротвердости от концентрации Ni в растворе Cu — Ni, которая с учетом распределения концентрации меди и никеля в диффузионной зоне на рис. 5, 6 изображена пунктиром $H_{V2} = \varphi(x)$, можно определить величину $\Delta H_V = H_{V1} - H_{V2}$ (рис. 5, 6). Полагая, что функция $\xi = \xi(x)$ задает распределение пор в диффузионной зоне, наличие которых является причиной уменьшения микротвердости, можно полагать, что максимум на кривой ΔH_V является следствием того, что кривая $\xi = \xi(x)$ также имеет максимум в той же области диффузионной зоны, где расположен максимум кривой ΔH_V .

II.3. Огранка пор

Развивая аналогию между системой кристалл-неравновесное (повышенное) количество вакансий и пересыщенным раствором, естественно предположить, что выкристаллизовывающаяся из раствора фаза, т. е. поры, должны иметь форму, определяемую (в соответствии с правилом Кюри — Вульфа) анизотропией коэффициента межфазного поверхностного натяжения на границе выпадающая фаза — раствор. Так как в случае возникновения пор межфазное поверхностное натяжение совпадает с поверхностным натяжением на границе кристалл — вакуум, то форма пор должна совпадать с равновесной формой кристаллов, в которых поры возникают, т. е. должны возникать так называемые отрицательные кристаллы. Вопрос о форме пор, возникающих в пересыщенном растворе вакансий в кристалле, изучен в работах^{23, 34}. Опыты, описанные в^{23, 34}, выполнены на двухслойных образцах, составленных из сплава алюминий — медь (7% алюминия)²³ и меди и из сплава цинк — медь (30% цинка) и меди³⁴. На основании металлографического исследования сечений, перпендикулярных к плоскости контакта между медью и сплавом, в³⁴ сообщаются следующие факты: а) образующиеся в α -латуни поры имеют огранку (рис. III), б) в плоскости шлифа встречаются сечения пор, имеющие форму треугольников, прямоугольников, пятиугольников и шестиугольников, в) в пределах данного зерна в плоскости шлифа сечения пор имеют почти одинаковую форму и одинаково ориентированы.

Совокупность описанных наблюдений дает основание полагать, что «отрицательные кристаллы», образующиеся в α -латуни, имеют октаэдрическую огранку. Характер объемной огранки пор в³⁴ был прослежен путем последовательного сошлифовывания и металлографического контроля сечений образца, отстоящих одно от другого на 2—3 микрона. Таким образом, было установлено, что форма сечений отдельных пор согласуется со сделанным предположением об их октаэдрической огранке. Опытами с образцами медь — никель было показано³⁴, что явления, наблюдающиеся в системе α -латунь — медь, не являются особенностью случая, когда происходит униполярная диффузия из раствора в чистый металл, а имеют место и при взаимной диффузии чистых металлов.

II. 4. Изменение объема диффузионного образца в процессе диффузии

Естественным следствием возникновения пористости в диффузионном образце является увеличение его объема, т. е. уменьшение плотности, определяемой пикнометрически. Увеличение объема диффузионного образца качественно наблюдалось и ранее^{35, 22}. Однако систематически это явление изучалось в связи с процессом возникновения диффузионной пористости. Одна из первых работ²⁸, посвященных количественному изучению явления изменения объема диффузионного образца, составленного из металлов, образующих твердые растворы замещения, содержит описание опытов, выполненных со

слоистыми образцами. В образцах, состоящих из трех пластинок $A-B-A$, были вмонтированы тонкие вольфрамовые проволочки (рис. 6). После проведения диффузионных изотермических отжигов различной длительности в плоскости шлифа измерялось расстояние между вольфрамовыми проволочками, расположенными вне диффузионной зоны [1, 4] и на плоскостях исходного контакта $A-B$ и $B-A$ [2, 3]. Результаты опытов, произведенных над образцами $Cu-Ni-Cu$, $Ag-Au-Ag$ и $Ag-Pd-Ag$ (*), сведены в таблице II.

Таблица II

	$Cu-Ni-Cu$	$Ag-Au-Ag$	$Ag-Pd-Ag$
Линейный размер в см	2,0	1,3	1,4
T отжига $^{\circ}C$	1030	900	815
Длительность отжига в часах	144	98	192
$\Delta(2-3)$ см	$+0,0105$	$+0,018$	$+0,0165$
$\Delta(1-4)$ см	$+0,007$	$+0,004$	$-0,013$

Обращают на себя внимание следующие результаты: а) метки, расположенные на границах между металлами, смещаются в сторону компоненты, обладающей меньшей теплотой испарения, б) длина образцов во всех трех случаях изменилась. В отличие от образцов $Cu-Ni-Cu$ и $Ag-Au-Ag$, где имеет место увеличение линейного размера, — образец $Ag-Pd-Ag$ укоротился. Это, однако, не противоречит тому, что процесс диффузии сопровождается увеличением объема образца, так как в непосредственной близости исходного контакта на стороне металла A (при $D_{B \rightarrow A} > D_{A \rightarrow B}$) образуются утолщения, объем которых в случае образца $Ag-Pd-Ag$ должен превосходить уменьшение объема, связанное с укорочением образца. Очевидно, что общее увеличение диффузионного образца должно быть равно объему возникших диффузионных пор (**).

Подробно вопрос об изменении объема диффузионного образца в процессе диффузии изучался в ³⁶; опыты проводились над образцами системы α -латунь—медь и медь—никель. Образцы системы α -латунь—медь были приготовлены так же, как и образец в опыте Смигельскаса и Киркендалла³, с тем лишь отличием, что, кроме двух рядов меток, на границах между латунью и медью были предусмотрены еще два ряда меток, расположенных в меди, вдали от диффузионной зоны подобно тому, как это было сделано в ²⁸. Результаты дилатометрических измерений, выполненных с описанным образцом, изображены на рис. 7 и находятся в согласии с результатами опытов Смигельскаса и Киркендалла³ и опытов Зейца и Коттмана²⁸. Зависимость $\Delta(1-4)$ и $\Delta(2-3)$ в функции от $\tau^{1/2}$ выражается прямой, так как изменение расстояний между соответствующими плоскостями является следствием процесса, происходящего с помощью диффузионного механизма.

*) Явления, сопутствующие так называемому «эффекту Киркендалла», наблюдались и на неметаллических системах. Так, в ⁴⁸ описано появление диффузионной пористости и изменение объема диффузионного образца, составленного из окиси алюминия (Al_2O_3) и шпинели ($FeO \cdot Al_2O_3$).

**) Заметим, что в изложенных соображениях и далее не учтено возможное отличие атомных объемов металлов A и B и возможное изменение объема преобразования твердого раствора AB , т. е. предполагается, что $\Delta V_{AB} = V_{AB} - \frac{1}{2}(V_{AA} + V_{BB}) \parallel 0$.

Исследование изменения объема при диффузии в системе медь—никель было выполнено³⁶ на образцах, составленных из большого количества чередующихся тонких пластинок меди и никеля. При отжиге многослойных образцов относительные изменения линейных размеров значительны, благодаря чему измерения выполнены с большой точностью. Наблюдения велись за изменениями линейных размеров в направлении диффузионного потока и перпендикулярно ему. Наряду с измерениями линейных размеров измерялась плотность образцов. Результаты опытов, проводившихся при $T = 935^\circ\text{C}$, 1052°C и 1060°C ,

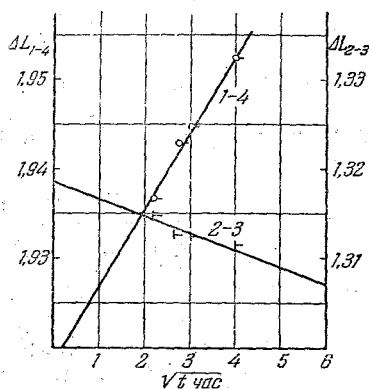


Рис. 7. Зависимость смещения отмеченных плоскостей в диффузионном образце α -латунь—медь в зависимости от времени отжига³⁶.

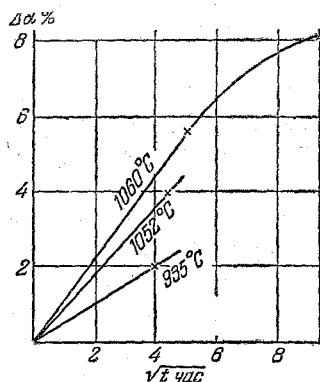


Рис. 8. Изменение толщины многослойных образцов медь—никель в зависимости от времени отжига³⁶.

изображены на рис. 8. Заметим, что увеличение объема диффузионного образца, связанное с возможным ростом параметра решетки при образовании твердого раствора, пренебрежимо мало по сравнению с наблюдаемым эффектом. При образовании раствора медь—никель в связи с изменением параметра решетки объем образца должен был бы несколько уменьшиться, так как в этом случае кривая концентрационной зависимости параметра решетки обращена выпуклостью вниз от прямой, соединяющей значения параметров решетки меди и никеля.

Экспериментальные факты, установленные при изучении изменения объема диффузионного образца в процессе диффузии, приводят к следующим выводам: а) изменение объема диффузионного образца ΔV сопутствует процессу возникновения диффузионной пористости, б) величина ΔV пропорциональна корню квадратному из времени. Эта пропорциональность может нарушиться при больших временах отжига как потому, что наступает перекрытие различных диффузионных зон (в случае многослойных образцов), так и потому, что наряду с процессом возникновения диффузионных пор начинается сказываться процесс их спекания; в) скорость роста величины ΔV со временем увеличивается при увеличении температуры диффузионного отжига.

Работами, обсужденными ранее, установлено, что процесс взаимной диффузии металлов, образующих твердый раствор замещения, сопровождается заметным увеличением объема образца. В связи с этим кажется естественным предположить^{5,37}, что если диффузионный опыт будет осуществляться в условиях, когда образец находится под давлением, затрудняющим изменение его объема, — появление пористости будет также затруднено и может вообще не иметь места. Одновременно с этим должно измениться соотношение между парциальными коэффициентами диффузии. Если диффузию в данной системе характеризует неравенство $D_{A \rightarrow B} > D_{B \rightarrow A}$, то при ограничении изменения объема коэффициент $D_{A \rightarrow B}$ должен уменьшиться так,

чтобы диффузионный процесс осуществлялся в меру равенства потоков $G_A \rightarrow B$ и $G_B \rightarrow A$. Изложенные соображения вытекают из правила Ле-Шателье, примененного к взаимной диффузии в твердых растворах замещения.

В³⁷ изучалась система α -латунь—медь, в которой, как известно^{3,24}, коэффициент диффузии $D_{Zn \rightarrow Cu}$ значительно превосходит $D_{Cu \rightarrow латунь}$. Цилиндр латуни, торцы которого полировались, располагался между полированными торцами двух медных цилиндров. Система трех цилиндров располагалась в канале ампулы между двумя пуансонами, из которых верхний, будучи подвижным, мог передавать на образец давление. После диффузионного отжига в плоскости осевого сечения образца готовился металлографический шлиф и по найденной ширине диффузионного слоя оценивался коэффициент диффузии $D_{Zn \rightarrow Cu} \approx \frac{x_{Zn \rightarrow Cu}^2}{\tau}$. Совокупность результатов, полученных в описываемых опытах, сведена в таблице III. На рис. IV приведены фотографии, иллюстрирующие результаты описываемых опытов.

Таблица III

Температура	τ 10 ⁻³ сек	P кг/см ²	$x_{Zn \rightarrow Cu}$ 10 ⁴ см	D 10 ⁹ см ² /сек	Характер пористости, возникшей на латуни
850° С	25,2	0	95—100	3,7	Обильная пористость $\bar{L} \sim 9 \cdot 10^{-4}$
850° С	25,2	2,5	82—86	3,0	Пористость есть $\bar{L} \sim 3 \cdot 10^{-4}$
850° С	25,2	12	65—70	2,0	Пористость практически отсутствует
850° С	25,2	2 · 10 ³ *)	60—65	2,0	Пористость практически отсутствует

*) Высокое давление (существенно превосходящее $P > 10$ кг/см²) оказывает весьма малое влияние на изменение коэффициента диффузии $D_{Zn \rightarrow Cu}$. Это, видимо, свидетельствует о том, что после устранения диффузионной пористости влияние давления обусловлено иными процессами, чем до ее устранения.

Данные, содержащиеся в таблице III, свидетельствуют о том, что давления $P > 10$ кг/см², приложенные к диффузионной паре, приводят к исчезновению диффузионной пористости. Можно, вообще говоря, предположить, что металлографически наблюдаемое отсутствие пористости является следствием «задавливания» микроскопических пор приложенным внешним давлением. Такое предположение, однако, противоречит следующим фактам: а) в описываемых опытах диффузионный слой на меди уменьшается; б) приложение давления до 29 кг/см² при температуре 1000° С^{13,61} к пористым образцам, полученным прессованием меди, не приводило к исчезновению пористости, которое должно иметь место, если бы имело место «задавливание» пор. Опыты с образцами медь—никель привели³⁷ качественно к тем же результатам, что и описанные опыты над образцами α -латунь—медь.

В связи с изложенными данными о влиянии давления на взаимную диффузию металлов следует остановиться на наблюдении Зейца и Людвиг³². Металлографически изучая взаимную диффузию в системе медь—никель, эти авторы заметили, что по мере приближения к внешней поверхности образца ширина диффузионного слоя на меди и на никеле увеличивается. Увеличивается также ширина той области на меди, где расположена диффузионная пористость. Схематическое изображение диффузионной зоны вблизи поверхности образца после длительного диффузионного отжига представлено на рис. 9. Объяснение описанному наблюдению авторы видят в том, что приповерхностный слой образца, подвергавшегося механической обработке, искажен, благо-

даря чему диффузионные процессы в этом слое облегчены. Это объяснение не может быть признано исчерпывающим, так как явление, наблюдаемое Зейцем и Людвигом, имеет место и на образцах, не подвергавшихся механической обработке на жестких режимах. Увеличение ширины области, на которой расположена диффузионная пористость, может явиться следствием того, что по мере приближения к поверхности образца диффузионный слой может свободнее менять свой объем, чем глубинные участки диффузионной зоны. Эти участки можно рассматривать как находящиеся под некоторым давлением.

II.5. Испарение летучей компоненты из сплава

Возникновение диффузионной пористости при испарении летучей компоненты из двухкомпонентного сплава было наблюдаемо и описано Ф. А. Санталовым^{19, 20, 21}, проследившим это явление на большом количестве объектов. В последние годы это явление было подвергнуто всестороннему исследованию рядом авторов^{38, 45, 38}. Известно, что удаление летучей компоненты из сплава сопровождается уменьшением веса и объема образца. Уменьшение веса является следствием ухода из образца атомов летучей

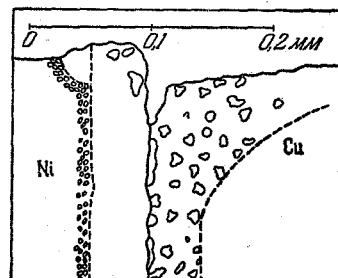


Рис. 9. Схематическое изображение диффузионной зоны вблизи поверхности образца³².

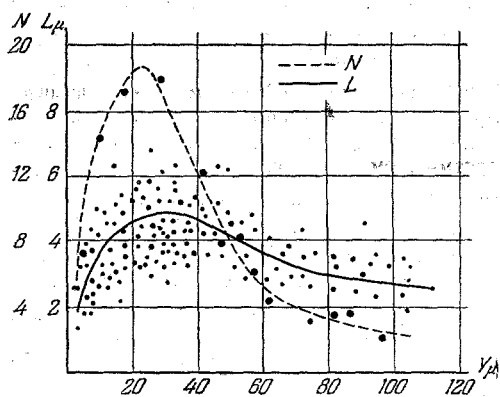


Рис. 10. Кривые зависимости числа пор и их среднего размера L в α -латуни от расстояния от поверхности образца²⁸.

компоненты, а уменьшение объема, — ухода за пределы образца дополнительных вакансий, возникающих при удалении атомов летучей компоненты. В³⁸ было показано, что дополнительные вакансии, возникающие в образце на ранней стадии процесса удаления атомов летучей компоненты, практически все уходят за пределы образца, а на более далеких стадиях^{38, 39} все избыточные вакансии делятся на две приблизительно равные части, одна из которых уходит за пределы образца, а другая остается в образце. Избыточные вакансии, остающиеся в образце, либо коагулируют, образуя макроскопические поры, либо, находясь в виде изолированных вакансий, принимают участие в диффузионном процессе.

Рассмотрим вопрос о распределении концентрации избыточных вакансий в приповерхностном слое образца, из которого удаляются атомы летучей компоненты. На рис. 10 приведены кривые зависимости числа пор (N) и их среднего линейного размера (L) от расстояния от поверхности образца (Y), построенные на основании данных металлографического исследования образца α -латуни, отжигавшегося в вакууме 15 часов при температуре 520°C ³⁸. Наличие максимума на кривой $L = L(Y)$ указывает на то, что концентрация избыточных вакансий с увеличением расстояния от поверхности образца не может меняться монотонно (пропорционально количеству ушедшего цинка). Действительно, линейный размер выделения, растущего из пересыщенного раствора (в твердой фазе), при прочих равных условиях, пропорционален величине пересыщения ($L \sim (\Delta\zeta)^{1/2}$) и, таким образом, максимум на кривой свидетельствует

о том, что концентрация избыточных вакансий, а следовательно, и величина пересыщения также проходит через максимум. Заметим, что на поверхности образца концентрация вакансий равна равновесной концентрации в металле — основе сплава (в случае латуни — в меди — ξ_m), а вдали от поверхности концентрация вакансий является равновесной для данного сплава ($\xi_0 > \xi_m$).

III. ДИФфуЗИОННАЯ ПОРИСТОСТЬ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Диффузионная пористость может возникать не только при процессах взаимной диффузии, когда вследствие неравенства парциальных коэффициентов диффузии составляющих двухкомпонентной системы возникают избыточные вакансии, а и в однокомпонентных системах, которые по тому или иному признаку удалены от состояния термодинамического равновесия.

Имея в виду однокомпонентные системы, рассмотрим два различных источника избыточных вакансий.

В однокомпонентных системах с сильно искаженной кристаллической решеткой, избыточные вакансии могут появляться вследствие «залечивания» микроискажений решетки^{6,7}. Согласно модели, предложенной в⁵ и⁷, микроискажения кристаллической решетки можно представить в виде совокупности «+» и «-» искажений («+» и «-» дислокации). Под «+» искажением понимается область, содержащая $(P+1)$ атомов, которые распределены в объеме $P\delta^3$, а под «-» искажением — совокупность $(P-1)$ атомов, распределенных в объеме $P\delta^3$, где δ^3 — объем, приходящийся на один атом в решетке, свободной от искажений. Происходящее при высокой температуре диффузионное «залечивание» «-» искажений должно иметь своим следствием появление вакансий, а «залечивание» «+» искажений связано с поглощением вакансий. Таким образом, согласно описанной модели, области «-» искажений являются своеобразными источниками вакансий, а области «+» искажений — стоками. Косвенным свидетельством в пользу представления о том, что процесс «залечивания» микроискажений сопровождается появлением избыточных вакансий, является то обстоятельство, что коэффициент самодиффузии в искаженных решетках (D_{ai}) превосходит коэффициент самодиффузии в равновесной решетке (D_{a0}). Последнее утверждение основано на том, что между коэффициентом самодиффузии атомов (D_a), коэффициентом самодиффузии вакансий (D_b) и концентрацией вакансий имеет место соотношение

$$D_a = \xi D_b, \quad (7)$$

естественно следующее из представлений о вакансионном механизме самодиффузии, согласно которому элементарный акт перемещения атома в кристаллической решетке состоит в его переходе из занимаемого узла в соседний вакантный узел. Таким образом, одной из причин повышения коэффициента диффузии атомов может явиться повышение концентрации вакантных узлов решетки.

Если действительно концентрация вакансий в металле с сильно искаженной кристаллической решеткой (ξ_i) при повышенных температурах превосходит концентрацию вакансий в равновесной решетке (ξ_0), то можно предположить, что будет иметь место процесс коагуляции избыточных вакансий, вследствие которого должна возникать макроскопическая диффузионная пористость. Возникающие в решетке макроскопические поры наряду с областями «+» искажений являются стоками для избыточных вакансий.

Экспериментально возникновение диффузионной пористости в металлах с искаженной металлической решеткой проще всего может быть наблюдаемо

на объектах, у которых имеет место значительное превосходство коэффициента самодиффузии по сравнению с его равновесным значением ($D_{ai} \gg D_{a0}$) и, таким образом, значительное пересыщение решетки вакансиями (см. след. раздел). Этим требованиям удовлетворяет металл гальванического происхождения, у которого, как это показано прямыми измерениями⁵⁴, коэффициенты самодиффузии весьма завышенные.

Процесс возникновения диффузионной пористости при отжиге меди и никеля гальванического происхождения наблюден в⁴⁷. В этой работе, проводившейся с целью проследить температурную и временную зависимость процесса роста пор диффузионного происхождения, были сделаны следующие наблюдения: 1) Диффузионные поры в основном зарождаются на границах между зернами образца и имеют огранку, определяемую взаимной ориентацией граничащих зерен. Внутри некоторых зерен также наблюдаются поры, имеющие огранку. 2) Со временем изотермического отжига средний линейный размер пор растет. 3) Диффузионные поры, являясь причиной разобщения зерен на значительной части поверхности между ними, затрудняют межфазную рекристаллизацию. Описанные результаты работы⁴⁷ видны на рис. V. Итак, возникновение диффузионной пористости является этапом на пути к установлению истинного равновесия в решетке, богатой микроискажениями.

Следует указать, что процесс возникновения макроскопических пор вследствие коагуляции избыточных вакансий, которые появляются при заживлении «—» искажений, должен происходить одновременно с процессом заживления «+» искажений, которые также являются «стоками» для избыточных вакансий.

Вследствие процесса коагуляции избыточных вакансий в решетке устанавливается состояние, удаленное от состояния термодинамического равновесия в связи с наличием развитой поверхности макроскопических пор. Поэтому, вообще говоря, процесс поглощения избыточных вакансий «+» искажениями термодинамически более оправдан, чем их коагуляция, так как вследствие этого процесса в решетке заживаются оставшиеся искажения и при этом не возникают поверхности раздела, с которыми связана дополнительная энергия. Между тем, как об этом свидетельствует опыт, процесс коагуляции имеет место и, видимо, протекает параллельно с процессом заживления «+» искажений.

Коагуляция избыточных вакансий, как этап на пути к установлению равновесия в искаженной решетке, может быть оправдан кинетически, так как те вакансии, которые на своем пути раньше встретятся с порой или микротрещинкой (см. далее), чем с областью «+» искажения, будут поглощены указанными неоднородностями. Залечивание оставшихся «+» искажений может происходить с помощью тех избыточных вакансий, которые будут возникать в решетке в связи с процессом «спекания» пор, т. е. выхода избыточных вакансий к внешним границам. Не исключено также, что число «—» искажений (N_-) превосходит число «+» искажений (N_+). В этом случае $N = N_- - N_+$ вакансий должны принять участие в процессе коагуляции (или выхода к внешним границам) вне зависимости от процесса заживления «+» искажений.

В решетке могут быть избыточные вакансии, появление которых связано не с процессом снятия микроискажений, а с процессом заживления макроскопических трещинок и пустот, имеющихся в образце в силу его предыстории. Действительно, в кристаллической решетке могут быть микрополости закалочного или деформационного происхождения, имеющие различные размеры. При повышенных температурах будет происходить процесс коагуляции мелких полостей, молекулярный механизм которого заключается в «испарении» вакансий с поверхности более мелких полостей с последующим их осаждением

(«конденсацией») на поверхности более крупных полостей*). Этот процесс аналогичен процессу коагуляции мелкодисперсных выделений, происходящему при дисперсионном твердении сплавов⁵⁵. Таким образом, в данном случае «источником» вакансий являются наиболее мелкие полости, «залечивание» которых приводит к обогащению решетки избыточными вакансиями, оседающими на поверхности крупных пор.

Заметим, что описанный процесс возникновения макроскопической пористости при отжиге металла гальванического происхождения вряд ли может быть следствием объединения макроскопических трещин и пустот, имеющихся в образце, так как такому предположению противоречит экспериментально наблюдаемая временная зависимость линейного размера образующихся пор (см. далее).

В металлических объектах процесс диффузионного роста некоторых пор за счет близлежащих мелких был подробно изучен в работе⁵⁶, авторы которой металлографически изучали коагуляцию пор при спекании порошковых прессовок. В работах К. П. Бунина и Э. Н. Погребного⁵⁷ и Э. Н. Погребного⁵⁸ наблюдалась коагуляция пор, возникающих в стали в процессе закалки.

Интересные факты о процессе коагуляции микроскопических полостей, имеющих в образцах оптически-неоднородных кристаллов каменной соли, сообщаются в работе Р. И. Гарбера, В. С. Когана и Л. М. Полякова⁵⁹. Эти авторы наблюдали крупные поры, имеющие огранку, которые появлялись в результате длительного отжига таких кристаллов при температуре, близкой к температуре плавления. Появлению крупных пор сопутствовало просветление кристалла вследствие «залечивания» микроскопических полостей с линейными размерами порядка длины волны видимого света ($L \sim 10^{-5}$ см). На рис. VI изображены поры, образовавшиеся при коагуляции избыточных вакансий, которые возникли вследствие «залечивания» микроскопических полостей.

IV. ПЕРЕСЫЩЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ВАКАНСИЯМИ

IV.1. Пересыщение вакансиями, возникающими при взаимной диффузии в твердых растворах замещения

Обсуждая вопрос о причинах возникновения диффузионной пористости, мы пользовались аналогией между кристаллической решеткой, содержащей избыточные вакансии, и пересыщенным раствором. В данном разделе рассматривается вопрос о степени пересыщения решетки вакансиями ($\Delta\zeta = \zeta - \zeta_0$). Для нахождения величины $\Delta\zeta$ можно обратиться к наблюдению за процессами коагуляции избыточных вакансий и их ухода за пределы образца.

Могут быть предложены следующие два пути экспериментального нахождения величины пересыщения. Один из них предполагает наблюдение за кинетикой роста макроскопических пор (кинетикой процесса коагуляции избыточных вакансий), а второй — наблюдение за кинетикой объемного сжатия образца в связи с уходом вакансий за его пределы. Оба намеченных пути могут быть использованы для экспериментального нахождения величины пересыщения как в твердых растворах замещения, так и в однокомпонентных системах. Кинетика коагуляции избыточных вакансий в твердом растворе цинка в меди, с целью нахождения величины пересыщения, изучалась в работах^{40, 41}. Идея проводившихся опытов состояла в следующем. Согласно Зинеру⁴³ временная зависимость линейного размера выделения, растущего из пересыщенного раствора

*) Направленный поток вакансий от поверхности мелких к поверхности более крупных полостей устанавливается под влиянием градиента концентрации избыточных вакансий $\nabla c \sim 1/L (1/r_1 - 1/r_2)$ где L — расстояние между порами, r_1 и r_2 — радиусы кривизны поверхностей, ограничивающих полости пор.

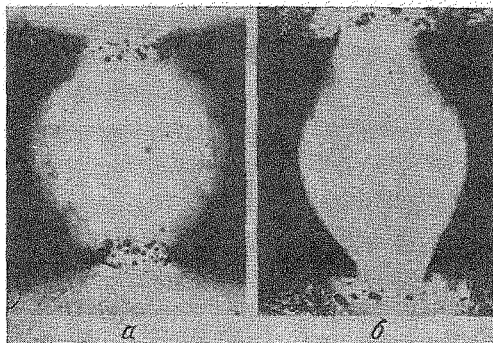


Рис. I. Микроструктуры диффузионных образцов²⁷. а) Co — Ni, б) Cu — Pt.

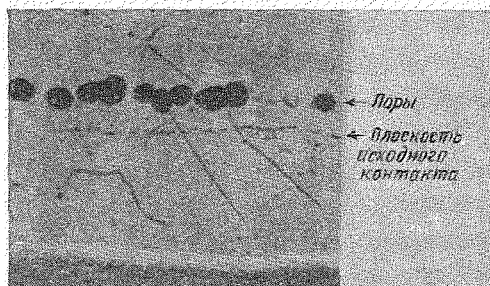


Рис. II. Образец медь — никель. $T = 1010^{\circ}\text{C}$; $r = 68$. Расположение пор цепочкой³⁰. Увелич. $\times 150$.

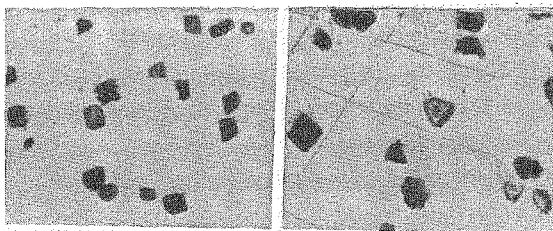


Рис. III. Ограниченные поры на образце α -латуни³⁴.

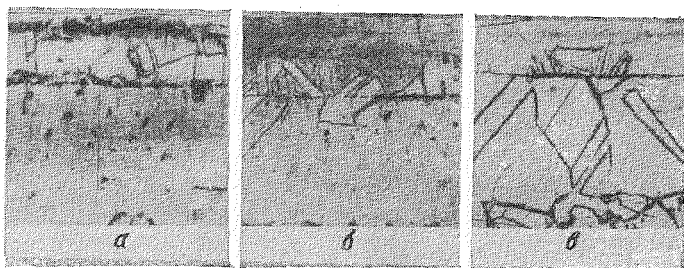


Рис. IV. Структуры образцов α -латунь — медь, отжигавшихся при различных давлениях. $T = 850^\circ \text{C}$; а) $P = 0$, б) $P = 2,5 \text{ кг/см}^2$, в) $P = 12 \text{ кг/см}^2$. Увелич. $\times 100$.

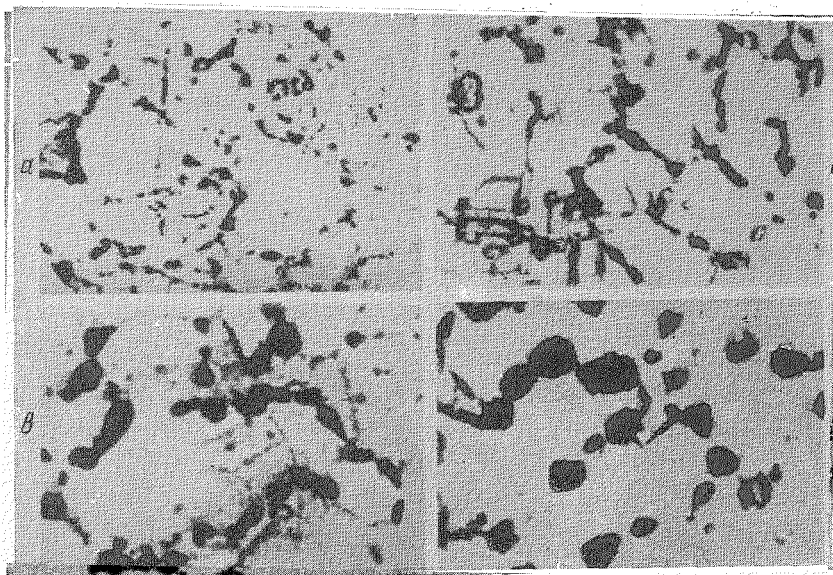


Рис. V. Микроструктуры образцов гальванической меди после отжига в вакууме при $T = 1000^\circ \text{C}$. а) $\tau = 5 \text{ мин.}$; б) $\tau = 30 \text{ мин.}$; в) $\tau = 90 \text{ мин.}$; г) $\tau = 900 \text{ мин.}$ ⁴⁷.



Рис. VI. Поры, возникающие при отжиге оптически неоднородной каменной соли. $T = 780^\circ \text{C}$. Увелич. $\times 400$ ⁵⁹.

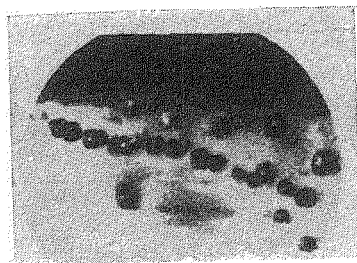


Рис. VII. Расположение пор цепочкой в пределах одного зерна. α -латунь. Увелич. $\times 270$ ⁴¹.

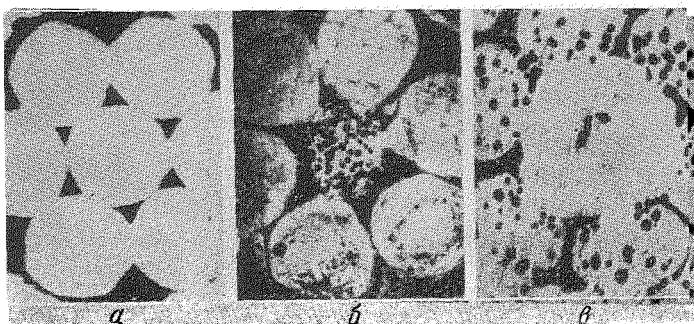


Рис. VIII. Структуры медно-никелевых проволочных моделей: а) исходное состояние; б) медь в центре, никель на периферии. $T = 1040^\circ \text{C}$, $\tau = 30$ час; в) никель в центре, медь на периферии. $T = 1040^\circ \text{C}$, $\tau = 34$ час. Увелич. $\times 150$ ⁵.

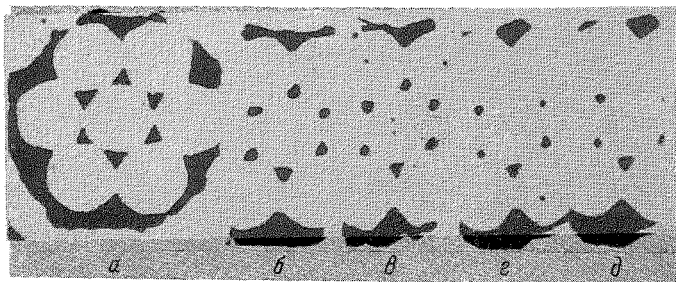


Рис. IX. Структуры проволочных моделей пористого тела на различных этапах процесса спекания. Медь, $T = 1060^\circ \text{C}$. а) $\tau = 3$ час., б) $\tau = 18$ час., в) $\tau = 35$ час., г) $\tau = 43$ час., д) $\tau = 51$ час.⁵¹

(в твердой фазе!), определяется соотношением

$$L(\tau) = k \left(\frac{n_{\infty} - n_r}{n_0 - n_r} \right)^{1/2} \cdot (D\tau)^{1/2}, \quad (8)$$

где $k \cong 1$, n_{∞} — концентрация пересыщающей фазы вдали от выделения, n_r — концентрация пересыщающей фазы вблизи границы раздела выделение — материнская фаза, n_0 — концентрация пересыщающей фазы в выделении. Имея в виду процесс коагуляции избыточных вакансий, т. е. возникновение и рост отрицательных кристаллов, когда $n_0 = 1 \gg n_r$, $n_{\infty} = \xi$, $n_r = \xi_r$, $L(\tau)$ можно записать в виде *)

$$L(\tau) \simeq (\Delta\xi)^{1/2} (D_b\tau)^{1/2}, \quad (9)$$

где D_b — коэффициент диффузии вакансий, $\Delta\xi = \xi - \xi_r$, $[\xi_r]$ — концентрация вакантных узлов вблизи поры радиуса r . Величина $(\Delta\xi)_1$ может быть записана следующим образом: $(\Delta\xi)_1 = \xi - \xi_r = (\xi - \xi_0) - (\xi_r - \xi_0) = \Delta\xi - \Delta\xi_r$. Как это будет показано далее, при $L \simeq 10^{-4}$ см величина $\Delta\xi \gg \Delta\xi_r$ и, таким образом, $(\Delta\xi)_1 \simeq \Delta\xi$. Коэффициент самодиффузии вакансий D_b может быть выражен через коэффициент самодиффузии атомов с помощью известного соотношения $D_a = \xi D_b$. Имея в виду изложенное и формулу (9), найдем выражение, определяющее значительное пересыщение решетки вакансиями:

$$\frac{\Delta\xi}{\xi_0} \simeq \frac{1}{D_a} \left[\frac{d}{d\tau^{1/2}} L(\tau) \right]. \quad (10)$$

Согласно (10) для нахождения $\frac{\Delta\xi}{\xi_0}$ экспериментально должны быть определены временная зависимость линейного размера пор и величина D_a . Удобным объектом для нахождения зависимости $L = \varphi(\tau)$ является твердый раствор, из которого при высокой температуре удаляется летучая компонента. В⁴⁰ кинетика роста диффузионных пор изучалась на образцах α -латуни при температуре 780° С и в⁴¹ при трех температурах — 650° С, 750° С и 820° С. В названных работах величина L после изотермического отжига заданной длительности определялась по положению максимума на кривой распределения пор, видимых в поле металлографического шлифа, по их линейным размерам. Полученные описанным способом данные о зависимости $L(\tau)$ сведены в виде графиков $L = \varphi(\tau^{1/2})$ на рис. 11. Определив по графикам рис. 11 величину $\frac{d}{d\tau^{1/2}} L(\tau)$ и

воспользовавшись известными² данными о температурной зависимости коэффициента диффузии в α -латуни (найденными в опытах по испарению летучей компоненты) можно по (10) найти величину относительного пересыщения $\frac{\Delta\xi}{\xi_0}$.

Данные о температурной зависимости величины $\frac{\Delta\xi}{\xi_0}$ сведены на рис. 12.

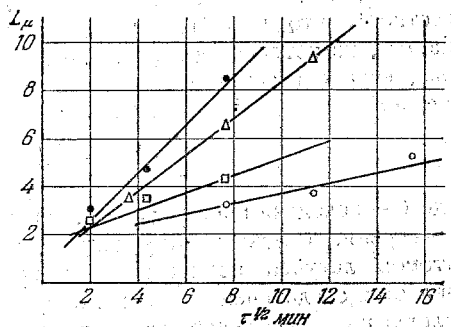


Рис. 11. Зависимость среднего размера пор α -латуни от времени испарения цинка^{40,41}.

*) Строго говоря, формулы (8) и (9) можно применять лишь при достаточно больших размерах выделения, когда рост выделения может быть описан приближенно, как происходящий вследствие движения плоской границы. При этих же условиях можно полагать, что $k \cong 1$.

Наблюдаемый рост $\frac{\Delta\xi}{\xi_0}$ с температурой является следствием увеличения мощности «источника» избыточных вакансий, так как скорость испарения цинка из α -латуни с температурой растет экспоненциально. Как следует из описанных опытов, пересыщение, возникающее в α -латуни при испарении цинка в области температур 650–850°, — величина порядка нескольких процентов.

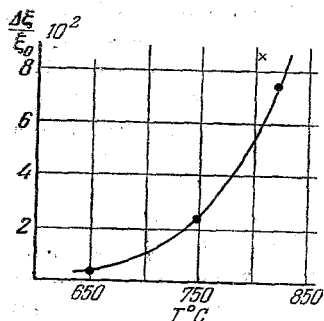


Рис. 12. Зависимость относительного пересыщения решетки α -латуни вакансиями в зависимости от температуры ⁴¹.

Воспользовавшись данными о кинетике роста пор, возникающих при взаимной диффузии в системе медь — никель ⁵, можно также оценить величину пересыщения вакансиями решетки, возникающего в диффузионных образцах обычного типа. Оценка $\frac{d}{d\tau^{1/2}} L(\tau)$, сделанная на основании данных о временной зависимости линейного размера пор, образующихся в меди, приводит к величине $\sim 7 \cdot 10^{-6} \text{ см/сек}^{1/2}$. Учтя, что $D_{\text{Cu-Ni}} T = 1040^\circ \text{C} \simeq 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}^2$, находим, что при $T = 1040^\circ \text{C}$ отношение $\frac{\Delta\xi}{\xi} \simeq 2 \cdot 10^{-2}$.

Имея в виду процесс удаления летучей компоненты из сплава, можно оценить концентрацию вакансий, участвующих в диффузионном процессе, наблюдая не за кинетикой роста пор, а за уменьшением веса и объема образца ³⁸. Так как концентрация вакансий и коэффициенты диффузии атомов связаны известным соотношением $\xi = \frac{D_a}{D_b}$, то задача нахождения величины ξ сводится к нахождению независимыми путями величин D_a и D_b . Для определения величины D_a естественно воспользоваться данными об уменьшении веса образца, а для определения D_b — данными об уменьшении его объема. Известно ⁴⁵, что коэффициент диффузии атомов и величина потери веса образца ΔP , из которого диффузионным путем удаляется летучая компонента (в случае, если образец моделирует бесконечное полупространство), связаны соотношением

$$\Delta P \simeq \frac{2}{\pi^{1/2}} C (D_a \tau)^{1/2}, \quad (11)$$

где C — исходная концентрация летучей компоненты в образце в единицах г/см^3 , τ — время. Подобно тому как уменьшение веса является следствием ухода атомов летучей компоненты за пределы образца, так уменьшение объема является следствием ухода вакансий за пределы образца. Может быть записано следующее выражение, связывающее величины D_b и ΔV (уменьшение объема образца):

$$\Delta V \simeq \frac{2}{\pi^{1/2}} \xi (D_b \tau)^{1/2}, \quad (12)$$

где ξ — концентрация вакантных узлов в области максимального пересыщения вакансиями, выраженная в безразмерных единицах *). Из (7), (11) и (12) следует

$$\xi \simeq \left(\frac{\Delta V}{\Delta P} \right)^2 \cdot C^2. \quad (13)$$

* Строго говоря, в (12) должно стоять не ξ , а $\Delta\xi = \xi - \xi_{0m}$, где ξ_{0m} — концентрация вакансий в меди приповерхностного слоя. Так как $\xi_{0m} \simeq 10^{-2} \xi_0$ (ξ_0 — равновесная концентрация в латуни), то $\xi_{0m} \ll \xi > \xi_0$ и поэтому величиной ξ_0 по сравнению с ξ в (12) можно пренебречь.

В³⁸ с помощью формулы (13) по данным о величинах ΔP и ΔV , найденных в опытах с однофазной α -латунью, было определено, что при $T = 820^\circ \text{C}$, $\xi = 3 \cdot 10^{-2}$. Если предположить, что в твердом растворе величины энергии дыркообразования (u) и энергии активации процесса диффузии θ находятся в таком же соотношении, как и в чистых металлах, то, следуя^{2,62; 46}, можно записать $u \simeq \frac{\theta}{3}$, т. е. в случае латуни $u \sim 1 \cdot 10^4 \text{ кал/моль}$. С учетом такого значения величины u , можно оценить равновесную концентрацию вакансий, которая оказывается равной $\xi_{0T=820^\circ} \simeq 10^{-2}$.

Величина ξ с помощью формулы (13) определена весьма приближенно. Имея это в виду, можно считать, что сравнение величин $\xi_{T=820^\circ}$ и $\xi_{0T=820^\circ}$ не противоречит результату, следующему из опытов по кинетике коагуляции вакансий^{40,41}, согласно которому относительные пересыщения решетки вакансиями, возникающие при взаимной диффузии в твердых растворах замещения, невелики и составляют величину порядка нескольких процентов.

IV.2. Концентрация избыточных вакансий в однокомпонентных системах

Как и в случае твердых растворов, вопрос о пересыщении вакансиями однокомпонентной системы может быть экспериментально изучен с использованием явления коагуляции избыточных вакансий и dilatометрического эффекта сжатия образца при уходе вакансий за его пределы.

Явление коагуляции избыточных вакансий в меди гальванического происхождения для оценки величины $\frac{\Delta \xi}{\xi_0}$ было использовано в⁴⁷. На основании данных металлографического контроля образцов, претерпевших изотермический отжиг различной длительности, были построены кривые $L = \varphi(\tau^{1/2})$ *, по ходу которых определялась величина $\frac{d}{d\tau^{1/2}} L(\tau)$ (см. формулу (10)) и затем с использованием литературных данных⁴⁴ о величине коэффициента самодиффузии в меди вычислялось относительное пересыщение $\frac{\Delta \xi}{\xi_0}$.

При обработке данных, полученных в опытах с образцами, решетка которых сильно искажена, предполагается, что единственная причина завышения коэффициента самодиффузии атомов в такой решетке (D_{ai}) состоит в превосходстве концентрации вакансий над равновесной. Так как $D_{ai} = \xi_i D_{bi}$, то неравенство $D_{a0} > D_{ai}$ может иметь место в следующих случаях: 1) $\xi_i = \xi_0$; $D_{bi} \gg D_{b0}$; 2) $\xi_i > \xi_0$; $D_{bi} > D_{b0}$; 3) $\xi_i \gg \xi_0$; $D_{bi} = D_{b0}$. Случай первый исключается в связи с наличием эффекта коагуляции избыточных вакансий (возникновение пор). Естественно было бы предположить, что, кроме превосходства ξ_i над ξ_0 , причина того, что коэффициент самодиффузии в искаженной решетке завышен, заключается также в понижении энергетических барьеров для перемещения вакансий, т. е. имеет место случай второй. Легко, однако, показать, что наблюдаемое значительное превосходство D_{ai} над D_{a0} ($\sim$ на 3—4 порядка) лишь в малой мере может быть следствием понижения барьеров для перемещения вакансий. В связи с этим в⁴⁷ при проведении оценочных расчетов предполагалось, что имеет место третий случай, т. е. что $D_{bi} = D_{b0} = \frac{D_{a0}}{\xi_0}$ и, таким образом, найденные в⁴⁷ значения $\frac{\Delta \xi}{\xi_0}$ несколько завышены. Это предположение

*) В поле металлографического шлифа всегда можно было различать группу приблизительно изомерных крупных пор и группу существенно более мелких пор. При нахождении зависимости $L(\tau)$ учитывались поры первой группы.

и приводит к тому, что в (10) фигурирует величина D_a , определенная в опытах с равновесными образцами⁴⁴. Найденные в⁴⁷ зависимости $\frac{\Delta\xi}{\xi_0}$ от τ в виде графиков $\log \frac{\Delta\xi}{\xi_0} - \log \tau$ изображены на рис. 13. Приводимые кривые свидетельствуют о том, что с ростом температуры изотермической выдержки величина пересыщения становится меньшей.

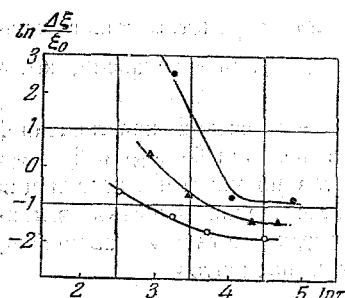


Рис. 13. Зависимость относительного пересыщения вакансиями меди гальванического происхождения по данным о скорости роста пор⁴⁷.

● — ● — ● — $T = 500^\circ \text{C}$,
▲ — ▲ — ▲ — $T = 750^\circ \text{C}$,
○ — ○ — ○ — 1000°C .

Эта величина убывает также и со временем изотермической выдержки*). Оба эти результата качественно согласуются с представлениями о кинетике снятия искажений и возникновении избыточных вакансий, развитыми Б. Я. Пинесом^{5,7}.

Обсудим вопрос о пересыщении вакансиями меди гальванического происхождения на основании данных о кинетике объемной усадки прессовок из активных медных порошков, полученных гальваническим способом. Соответствующие данные содержатся в работе⁴⁷, в которой дилатометрические опыты производились на режиме «изотермического» отжига.

Исходя из известного в диффузионной теории спекания¹⁰ выражения, определяющего зависимость линейной усадки от времени:

$$\frac{\Delta L}{L_0}(\tau) = \frac{8}{3} \pi \frac{\sigma \delta^3}{kT} \cdot ND(\tau) \cdot \tau, \quad (14)$$

и имея в виду, что $D(\tau) = \xi(\tau) D_b = \frac{\xi(\tau)}{\xi_0} D_a$, можно определить величину $\xi(\tau)$, а следовательно, и $\frac{\Delta\xi}{\xi_0} = \frac{\xi(\tau)}{\xi_0} - 1$. Для опытов, проводившихся в изотермическом режиме, находим:

$$\left. \frac{\Delta\xi}{\xi_0} \right|_{T=\text{const}} \approx \frac{3kT}{8\pi N \sigma \delta^3} \frac{1}{D_a} \frac{d}{d\tau} \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right) \Big|_{T=\text{const}} - 1. \quad (15)$$

В формулах (14), (15) и (16) σ — поверхностное натяжение. На рис. 14 изображена временная зависимость $\frac{\Delta\xi}{\xi_0}$, найденная по данным дилатометрических опытов; укажем, что степень точности оценки величины $\frac{\Delta\xi}{\xi_0}$ по формуле (15) убывает с уменьшением величины $\frac{\Delta\xi}{\xi_0}$ (т. е. с ростом τ). При $\frac{\Delta\xi}{\xi_0} \simeq 1$ эта оценка становится весьма грубой. Сопоставление рисунков 13 и 14 свидетельствует о том, что качественно зависимости, найденные по данным о кинетике коагуляции пор и кинетике объемной усадки при спекании, имеют один и тот же характер. Наблюдаемые некоторые количественные отличия могут быть объяснены отличием в исходной искаженности решетки металла плотного гальванопокрытия (опыты по коагуляции) и дисперсного порошка (опыты по спеканию).

Таким образом, в металлах, кристаллическая решетка которых сильно искажена, в частности в металлах гальванического происхождения, могут иметь

*) Заметим, что обсуждаемые данные работы⁴⁷ не отвечают строго изотермическому режиму, так как за время достижения температуры опыта величина $\frac{\Delta\xi}{\xi_0}$ могла уменьшиться (см. 5, 7).

место весьма значительные пересыщения вакансиями, следствием чего является возникновение диффузионной пористости. Заметим, что сделанные в⁴⁷ оценки $\frac{\Delta\xi}{\xi_0}$ по порядку величины и характеру температурных и временных зависимостей находятся в согласии с данными о коэффициентах диффузии в металлах гальванического происхождения. В объектах, в которых «источником» избыточных вакансий являются области, где локализованы микроискажения («—» искажения), могут иметь место весьма большие пересыщения, величина которых убывает вместе с ослаблением «мощности источника». Это ослабление происходит в процессе отжига образца.

Рассмотрим вопрос о пересыщении решетки вакансиями в том случае, когда источником избыточных вакансий являются микроскопические полости, «залечивающиеся» при высоких температурах.

Оценка величины пересыщения может быть сделана двумя независимыми путями: по данным о размере «залечивающихся» микрополостей и по данным о временной зависимости линейного размера растущих пор. В⁵⁹ сообщаются следующие данные о процессе коагуляции пор в кристаллах оптически неоднородной каменной соли. За время 100 часов в кристалле с размерами микрополостей $L \sim 10^{-5}$ см в процессе отжига при температуре 780°C вырастают поры, имеющие линейный размер $l \sim 3 \cdot 10^{-3}$ см. Для оценки величины $\frac{\Delta\xi}{\xi_0}$ по данным о размере «залечивающихся» полостей можно воспользоваться формулой (19) (см. следующий раздел), согласно которой $\frac{\Delta\xi}{\xi_0} =$

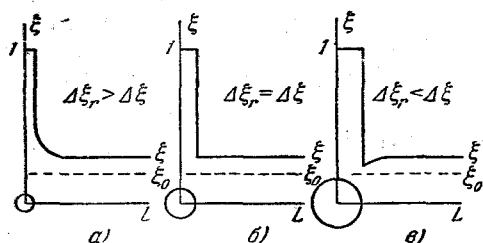


Рис. 15. Распределение концентраций вакантных узлов в пересыщенном растворе вблизи поверхности пор. а) $\Delta\xi_r > \Delta\xi$, б) $\Delta\xi_r = \Delta\xi$, в) $\Delta\xi_r < \Delta\xi$.

Заметим, что обсуждаемый «источник» не может явиться причиной значительных пересыщений, так как уже пересыщение $\frac{\Delta\xi}{\xi_0} \simeq \frac{2\sigma\delta^3}{kTL} \simeq 1$ предполагает наличие полостей, кривизна поверхности которых 10^{-7} см, что лишено смысла⁴⁷. Изложенное является соображением в пользу утверждения, что пористость, возникающая при отжиге сильно искаженного металла гальванического происхождения⁴⁷, не может появиться вследствие «залечивания» микрополостей, так как величина пересыщения, оцененная по кинетике роста пор, оказывается весьма большой ($\frac{\Delta\xi}{\xi_0} \simeq 10^2 - 10^3$).

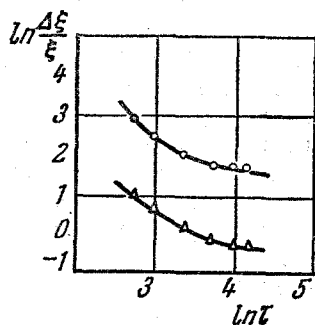


Рис. 14. Зависимость относительного пересыщения вакансиями меди гальванического происхождения по данным о кинетике усадки порошковых прессовок⁴⁷.
○ — ○ — ○ — $T = 750^\circ \text{C}$,
△ — △ — △ — $T = 1000^\circ \text{C}$.

$$= \frac{2\sigma\delta^3}{kTL} \simeq 10^{-3}, \text{ так как } \sigma \simeq 5 \times 10^2 \text{ эрг/см}^2, \text{ а } \delta \simeq 2 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

По данным о кинетике роста пор, полагая в формуле (10), что $D_a \simeq 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$ ⁶⁰, также получим $\frac{\Delta\xi}{\xi_0} \simeq 10^{-3}$.

Воспользовавшись данными о кинетике «залечивания» микротрещин, возникших при закалке стали⁵⁷, также можно оценить величину $\frac{\Delta\xi}{\xi_0}$, которая оказывается равной $10^{-2} - 10^{-3}$.

V. ЗАРОЖДЕНИЕ ДИФфуЗИОННЫХ ПОР

V.1. Критический зародыш диффузионных пор
(отрицательных кристаллов)

Описанные ранее закономерности возникновения диффузионной пористости (наличие огранки, данные о кинетике роста) являются основанием для представления о том, что решетка, которая в силу различных причин обогащена вакансиями, может рассматриваться как пересыщенный раствор вакансий в решетке, из которого должна «выкристаллизовываться» фаза, отвечающая вакансиям, т. е. должны появляться отрицательные кристаллики (диффузионные поры). В связи с этим возникает вопрос о существовании «критического» зародыша отрицательного кристалла, о связи размеров зародыша с величиной пересыщения ($\Delta\xi = \xi - \xi_0$) и др.

Пользуясь примитивными модельными представлениями, можно было бы предположить, что появление отрицательных кристаллов не связано с возникновением жизнеспособного критического зародыша, так как слияние только двух вакансий *) из числа избыточных уже приводит к выигрышу энергии, состоящему в том, что при возникновении пары вакансий число нескомпенсированных связей уменьшается. Действительно, при координационном числе 12 вместо $2 \cdot 6 = 12$ их становится 11, так как одна связь «насыщается» при возникновении пары вакансий. Можно, однако, показать, что принципиально критический зародыш должен существовать и оценить его размеры.

По сравнению с упругостью пара вблизи плоской границы жидкости (P_0), упругость пара вблизи изогнутой поверхности капли, радиус кривизны которой r , как известно, повышена на величину

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{\delta^3}{kT} \cdot P_0, \quad (16)$$

где δ^3 — объем одной молекулы в конденсированной фазе. В случае слабых растворов величины ΔP и P_0 пропорциональны концентрациям молекул в газовой фазе и, так как формула (16) не содержит массы частиц, она может быть использована для нахождения величины $\Delta\xi_r$, определяющей увеличение концентрации вакансий вблизи поры радиуса r в связи с фактом наличия кривизны¹⁰:

$$\Delta\xi_r = \frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{\delta^3}{kT} \cdot \xi_0, \quad (17)$$

где ξ_0 — равновесная концентрация вакансий в решетке.

Распределение концентрации вакантных узлов в области, прилегающей к поре, которая находится в пересыщенном растворе вакансий, согласно (17) будет различным для пор, имеющих различную величину. При заданном значении величины пересыщения могут иметь место три различных типа распределения концентрации вакантных узлов⁴¹ (рис. 15). При r , когда $\Delta\xi_r > \Delta\xi$ ($\Delta\xi$ — величина заданного пересыщения вакансий [в решетке]), распределение

*) Заметим, что пары вакансий в пересыщенном растворе при высоких температурах возникают весьма часто. Действительно, полагая, что совокупность вакансий образует идеальный газ, можно длину свободного пробега вакансии (до образования «пары», т. е. до встречи с другой вакансией) λ определить с помощью формулы:

$\lambda \approx \frac{1}{n\alpha}$, где n — число вакансий единицы объема, α — эффективный поперечник процесса столкновения. Так как в нашем случае $\alpha \sim \delta$, а $n = \xi N$ (ξ — концентрация вакансий, $N \sim 1/\delta^3$ — число узлов решетки в единице объема), то $\lambda \sim \delta/\xi$. «Время ожидания» столкновения можно определить: $\tau \sim \frac{\lambda^2}{D} \sim \frac{\delta^2}{D\xi^2}$ при $\delta \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см, $\xi = 10^{-2}$, $D_T \approx 1000^\circ \text{C} \approx 10^{-8} - 10^{-9}$ см²/сек. Находим $\tau = 10^{-2} - 10^{-3}$ сек.

концентраций вакансий таково (рис. 15, а), что их поток будет осуществляться от поверхности поры. Это соответствует процессу «спекания» поры или ее уменьшению. При r , когда $\Delta\xi_r < \Delta\xi$ (рис. 15, б), распределение концентраций вакансий вблизи поры будет обеспечивать их приток к поверхности поры. Очевидно, что размер жизнеспособного зародыша должен определиться условием

$$\Delta\xi_r = \Delta\xi, \quad (18)$$

когда распределение концентраций вакансий будет таким, как оно изображено на рис. 15, б. Учитывая формулу (17) и условие (18), можно найти выражение для радиуса критического зародыша

$$r^* = \frac{\xi_0}{\Delta\xi} \cdot 2\sigma \cdot \frac{\delta^3}{kT}. \quad (19)$$

Заметим, что в (19) фигурирует величина поверхностного натяжений*) на границе кристалл—вакуум, т. е. собственно поверхностное натяжение вещества. Известно⁴⁹, что эта величина приблизительно на два порядка превосходит величину межфазного поверхностного натяжения (σ_{ik}) на границе раздела между материнской фазой и зародышем, если вещество зародыша состоит из тех же атомов, что и вещество материнской фазы. Вследствие этого при одинаковом отклонении от равновесия, которое можно количественно характеризовать величиной относительного пересыщения, возникновение зародыша отрицательного кристалла предполагает большую флуктуацию, чем в случае, когда граница зародыш—материнская фаза характеризуется поверхностным натяжением σ_{ik} . Очевидно, что при данной величине пересыщения работа образования зародыша отрицательного кристалла определится формулой

$$\Delta\Phi_3^* = \frac{4}{3} \cdot \pi r^{*2} \sigma \cong \frac{16\pi\sigma^3\delta^6}{3(kT)^2} \left(\frac{\xi_0}{\Delta\xi} \right)^2. \quad (20)$$

V.2. Роль «примесей» в зарождении диффузионных пор

Воспользовавшись формулой (19) и ранее сделанными оценками величины пересыщения, можно приближенно оценить линейные размеры критического зародыша. Имея в виду возникновение отрицательных кристаллов при взаимной диффузии в твердых растворах, где имеют место весьма малые пересыщения ($\frac{\Delta\xi}{\xi_0} \cong 5 \cdot 10^{-2}$), легко показать, что появление зародыша предполагает весьма большую флуктуацию: возникший зародыш должен состоять из $\cong 10^9$ вакансий, что представляется мало вероятным.

По аналогии с известными фактами из области кристаллизации жидких растворов и расплавов можно предположить, что зарождение отрицательных кристаллов происходит не на зародышах флуктуационного происхождения (хотя такая возможность принципиально не исключается), а на «примесях».

В чистых поликристаллических телах, свободных от чужеродных включений, могут иметь место два существенно различных типа «примесей». Первый тип «примеси» — это различного рода границы раздела между

) Величина r^ может быть, как обычно, определена путем минимизации изменения свободной энергии $\Delta\Phi$ пересыщенного раствора, которое связано с возникновением поры радиуса r : $\Delta\Phi = S\sigma - V\Delta\varphi$, где $S = 4\pi r^2$, $V = \frac{4}{3}\pi r^3$, $\Delta\varphi = \frac{1}{\delta^3}(\mu'' - \mu')$, $\Delta\varphi$ — изменение термодинамического потенциала раствора при выпадении из него поры единичного объема, $1/\delta^3$ — число узлов решетки в единичном объеме, μ'' и μ' — химические потенциалы вакансий в растворах с концентрациями ξ и ξ_0 . Так как $\mu_i = kT \ln \xi_i + \psi(P, T)$, то $\Delta\varphi \cong \frac{kT}{\delta^3} \ln \frac{\xi}{\xi_0} \cong \frac{kT}{\delta^3} \cdot \frac{\Delta\xi}{\xi_0}$. Имея в виду найденное выражение для $\Delta\varphi$, из условия $\frac{\partial}{\partial r} \Delta\Phi = 0$ найдем выражение (19).

находящимися в непосредственном контакте элементами структуры металла (зерна, мозаичные блоки). Подобные границы могут быть охарактеризованы поверхностным натяжением σ_{ik} . Заметим, что обсуждаемый тип границ свободен от несплошностей, которые в деформированных объектах чаще всего возникают именно между мозаичными блоками и зернами. Ко второму типу «примесей» следует отнести различного рода несплошности (микроскопические трещинки). Подобные несплошности могут находиться в образце в связи с его предысторией (возникшие при кристаллизации, деформационного происхождения и др.); они могут также появиться и в процессе диффузии вследствие напряжений, возникающих в диффузионной зоне^{33, 36, 64}. Примеси этого типа могут быть охарактеризованы собственно поверхностным натяжением вещества σ . Легко показать, что «примеси» второго типа играют существенно большую роль в зарождении диффузионных пор, чем «примеси» первого типа. Действительно, работа образования трехмерного зародыша в непосредственной близости границы ($\Delta\Phi_3^*$) уменьшена на величину $\sim \pi r^2 \sigma_{ik}$ по сравнению с работой образования зародыша вдали границы раздела между элементами структуры ($\Delta\Phi_3^*$). Рассмотрев величину $k = \frac{\Delta\Phi_3^*}{\Delta\Phi_3^{*1}} = \frac{\sigma}{\sigma - \frac{3}{4}\sigma_{ik}}$,

убеждаемся, что так как для межблочных границ $\sigma_{ik} \simeq 10^{-4} - 10^{-3} \text{ эрг/см}^2$, а для межзеренных границ $\sigma_{ik} \sim 10^{-1} \text{ эрг/см}^2$, — границы такого типа не могут существенно повлиять на вероятность спонтанного зарождения диффузионной поры⁴⁹.

Для того чтобы «примесь» типа трещинки могла стать зародышем диффузионной поры, необходимо, чтобы площадь трещинки превосходила площадь жизнеспособного двумерного зародыша ($\sim L^{*2}$), появление которого должно иметь место для развития роста трещинки. Трещинки меньших размеров должны диффузионно залечиваться и, таким образом, не могут явиться «стоком» избыточных вакансий. Величина линейного размера двумерного зародыша может быть оценена путем минимизации изменения свободной энергии вследствие возникновения такого зародыша. Расчет приводит к выражению

$$L^* \simeq \frac{\xi_0}{\Delta\xi} \cdot 2\sigma_L \frac{\delta^2}{kT}, \text{ где } \sigma_L \text{ — «линейное» натяжение. Полагая, что } \frac{\Delta\xi}{\xi_0} \simeq 10^{-1},$$

$\sigma_L \sim \sigma\delta$, получаем $L^* \sim 10^{-6} \text{ см}$. Таким образом, трещинки с линейными размерами порядка $10^{-2} \mu$ могут явиться зародышами отрицательных кристаллов. В⁵¹ на основании данных о рассеянии рентгеновских лучей под малыми углами сообщается, что в образцах α -латуни имеются несплошности, линейный размер которых $\sim 10^{-2} \mu$. Заметим здесь, что отсутствие диффузионных пор в непосредственной близости внешней границы латунного образца, из которого удаляется цинк, является косвенным свидетельством важной роли свободных границ, обладающих большим поверхностным натяжением, в зарождении диффузионных пор. Об этом косвенно также свидетельствуют наблюдения, согласно которым очень часто группа пор, одинаково ориентированных относительно плоскости шлифа, т. е. заведомо находящихся в одном зерне³⁴, располагается закономерно, образуя некоторую цепочку, вдоль которой, видимо, простиралась трещинка (рис. VII). Понять причину расположения многих пор вдоль цепочки в пределах одного зерна без привлечения представления о трещинке весьма трудно, так как спонтанное зарождение всех пор цепочки исчезающе маловероятно*).

*) Многочисленные опыты^{20, 38, 65} свидетельствуют о том, что диффузионные поры, возникающие при испарении цинка из латуни, в значительном количестве располагаются вблизи межзеренных границ. На этих границах возникают несплошности в связи с тем, что цинк преимущественно диффундирует по границам зерен.

Изложенные в данном параграфе соображения о роли свободных поверхностей в процессе коагуляции избыточных вакансий позволяют утверждать, что избыточные вакансии являются «легирующей примесью», весьма горофильной. В данном случае, однако, выход «горофильной примеси» на поверхность не приводит, как обычно, к уменьшению поверхностного натяжения, а приводит к уменьшению общей площади свободных поверхностей, если считать, что с изолированной вакансией связана поверхность $\sim \pi \delta^2$. Таким образом, вследствие горофильности вакансий поверхностная энергия ($E \sim \sigma S$) уменьшается не в связи с уменьшением σ , а из-за уменьшения S . Заметим, что предположение о том, что с изолированной вакансией связана поверхность $\sim \pi \delta^2$ и соответственно поверхностная энергия $\sim \pi \delta^2 \sigma$, — разумно, так как сделанная на его основе оценка величины энергии дыркообразования ($u \sim \pi \delta^2 \sigma \sim 10^4 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$) приводит к величине, правильной по порядку.

Обратимся к вопросу о зарождении пор при отжиге металла гальванического происхождения. Имеющееся в этом случае значительное пересыщение могло бы сделать спонтанное зарождение диффузионных пор вероятным, однако то обстоятельство, что в исходном состоянии металл гальванического происхождения имеет большое количество микроскопических несплошностей, т. е. готовых зародышей, делает механизм зарождения диффузионных пор на «примесях» преимущественным и в этом случае. Как об этом свидетельствуют фотографии, в металле гальванического происхождения зародышевые трещинки носят характер межзеренных несплошностей.

VI. ДИФфуЗИОННАЯ ПОРИСТОСТЬ И СПЕКАНИЕ СМЕСЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Процесс возникновения диффузионной пористости и явления, сопутствующие ему, могут существенно повлиять на кинетику объемной усадки при спекании прессовок, полученных прессованием смесей порошков взаимно диффундирующих металлов.

Известно, что при высокотемпературном отжиге однофазной прессовки, кроме собственно процесса объемной усадки («удаление пустоты» из спрессовки), протекают также процессы рекристаллизации, снятия искажений кристаллической решетки порошков и др. Все эти процессы осуществляются с помощью самодиффузионного механизма и являются взаимно обусловленными. При спекании двухфазных прессовок, кроме перечисленных процессов, протекает также процесс взаимной диффузии, ведущий к гомогенизации порошковой смеси и сопровождающийся возникновением диффузионной пористости. Этот процесс должен внести вклад в величину dilatометрического эффекта, который имеет место при спекании. Таким образом, в реальной двухфазной порошковой прессовке суммарная объемная усадка одновременно обуславливается многими явлениями и поэтому непосредственное изучение влияния, которое оказывает взаимная диффузия на объемную усадку, весьма затруднено.

Некоторые детали взаимосвязи кинетики объемной усадки, обусловливаемой процессом самодиффузии и кинетики процесса гетеродиффузии, ведущего к выравниванию концентраций в пределах прессовки, были выяснены в ⁵, в которой пористое тело моделировалось с помощью проволочек различных металлов. Существенное отличие реальных порошковых пористых тел от изучавшихся в ⁵ проволочных моделей состоит в том, что кристаллическая решетка порошинок обычно сильно искажена, вследствие чего коэффициенты само- и гетеродиффузии завышены и изменяются со временем в силу идущего при спекании процесса снятия искажений ⁶. Таким образом, моделирование, лишая весьма сложное явление некоторых его черт, дает возможность иные проследить в более чистом виде.

В ⁵ изучались образцы в форме пучка из семи медных и никелевых проволок одинакового диаметра ($\sim 0,13$ мм), вмонтированных в медную или никелевую трубку (рис. VIII, а). Среди исследовавшихся образцов были такие, в которых шесть медных проволок окружали одну никелевую и такие, в которых шесть никелевых проволок окружали одну медную. В таких образцах сечения проволок имитируют порошинки, а зазоры между ними — поры. Диффузионные отжиги всех образцов проводились при температуре $1040 \pm 10^\circ$ как в токе водорода, так и вакууме. Наблюдение за процессами, происходящими при диффузионном отжиге, велось с помощью металлографической методики. Совокупность наблюдений, сделанных в этих опытах, сводится к следующему: а) гомогенизация осуществляется в основном путем диффузии меди в никель, т. е. диффузия носит по преимуществу униполярный характер; б) на меди возникает диффузионная пористость; никелевые проволочки разбухают; в) расстояние между центрами периферийных проволок увеличивается ($L_{t=0} \cong 2,6 \cdot 10^{-2}$ см, $L_{t=34\tau} \cong 3,0 \cdot 10^{-2}$ см). В исходном состоянии контактировавшие проволочки после длительного диффузионного отжига оказываются разобщенными. Таким образом, на ранней стадии процесс гомогенизации сопровождается увеличением объема образца, т. е. препятствует объемной усадке. Последнее становится особенно очевидным, если наблюдения, сделанные в ⁵, сопоставить с результатами ⁵², где на аналогичных моделях, однако, состоящих из семи одинаковых медных проволок, изучалась кинетика усадки однофазных прессовок. В этом случае, когда при отжиге образца, моделирующего пористое тело, происходит лишь процесс самодиффузии, центры периферийных проволок со временем сближаются, площадь контакта между соседними проволочками растет и площадь зазора между ними (поры!) убывает (рис. IX). Наблюдения, сделанные на медноникелевых моделях, относятся к промежуточным этапам на пути к равновесному состоянию, при котором должны отсутствовать как градиенты концентраций, так и пористость, — исходная и возникшая в процессе гетеродиффузии. Итак, на этапе, когда гомогенизация еще не завершена и ее протекание влечет за собой пересыщение одной из фаз вакансиями и, как следствие этого, появление пор, — гетеродиффузия вносит отрицательный вклад в величину объемной усадки. Как это следует из описанных наблюдений ⁵, отрицательный вклад гетеродиффузии на этом этапе может превзойти положительный вклад, связанный с самодиффузией вакансий, в результате чего будет иметь место не усадка, а разбухание образца. Следует указать, что на протяжении обсуждаемого этапа процесса спекания создаются условия, которые в дальнейшем должны способствовать объемной усадке. Так, в результате гетеродиффузии повышается концентрация вакансий и появляется мелкая дополнительная пористость; оба эти эффекта должны на более далеких этапах способствовать спеканию.

Существенное влияние на кинетику возникновения диффузионной пористости и величину объемной усадки в реальных порошковых прессовках может оказать процесс снятия искажений кристаллической решетки порошковой смеси. С целью проследить взаимосвязь процессов само- и гетеродиффузии при спекании порошковых пористых тел в ⁵³ были предприняты дилатометрические опыты с образцами, полученными прессованием смесей порошков меди и никеля. Изучались смеси приблизительно изомерных порошков. Такая постановка опытов является следующим шагом на пути от изучения проволочных моделей к изучению порошковых пористых тел, полученных прессованием смесей порошков различных металлов, отличающихся по зернистости и гранулометрическому составу. В ⁵³ описаны дилатометрические опыты, выполненные с помощью двух методик. Одна из методик заключалась в непрерывном наблюдении с помощью дилатометра за линейной усадкой прессовки, подвергавшейся ступенчатому нагреву ⁶. На каждой температурной ступеньке, интервал

между которыми равнялся 100°C , осуществлялись изотермические выдержки длительностью либо $\Delta\tau = 3$ мин., либо $\Delta\tau = 15$ мин. Вторая методика состояла в длительном изотермическом спекании комплектов трех образцов, спрессованных из медного, никелевого порошков и смеси порошков медь—никель (50%—50%), имеющих одинаковую геометрию и исходную пористость. В⁵³ экспериментально было установлено, что линейная усадка пористых образцов, спрессованных из смесей порошков взаимно диффундирующих металлов, меньше, чем усадка прессовок из порошков составляющих смесей. В⁵³ обработка экспериментальных кривых зависимости величины линейной усадки от концентрации смеси производилась в предположении, что измеряемая величина линейной усадки прессовки (ΔL) является результатом сложения усадок на отдельных контактах между порошинками, пересекаемыми прямой, совпадающей с направлением, вдоль которого производится dilatометрическое измерение. При этом, если C — концентрация порошинок сорта A , то:

$$\Delta L = L_{AA}C^2 + L_{BB}(1 - C)^2 + 2L_{AB}C(1 - C), \quad (21)$$

где L_{AA} и L_{BB} — линейные усадки однофазных прессовок, L_{AB} — линейная усадка прессовки 50% смеси, у которой все парные контакты типа $A-B$ («упорядоченная смесь»). Отклонение линейной усадки от закона аддитивности может явиться следствием как чисто геометрических причин, когда из числа «активных» контактов уходят контакты типа $A-B$ (что, видимо, может иметь место в случае взаимно недиффундирующих металлов), так и следствием процессов, происходящих на разнородных контактах, когда процесс взаимной диффузии вызывает появление диффузионной пористости, изменение объема и др. С использованием понятия «усадка на контакт» в⁵³ экспериментальная кривая зависимости относительной линейной усадки прессовки от концентрации смеси разлагается на «конфигурационное» (первые два члена в (21)) и «диффузионное» (третий член в (21)) слагаемые. Последнее и является источником сведений о взаимосвязи процессов взаимной диффузии и усадки смеси порошков. В дополнение к образованию пористости, наблюдавшейся

на проволочных моделях, в смесях активных порошков можно ожидать⁵, что кинетика ранней стадии процесса усадки будет осложнена еще и тем, что гетеродиффузия способствует снятию искажений кристаллической решетки «активных» порошков. Имея в виду сделанные замечания, можно на основании экспериментальных данных рассмотреть вопрос о температурной зависимости отрицательного вклада, вносимого процессом взаимной диффузии в величину линейной усадки на ранней стадии процесса спекания. Этот вклад характеризует величина «усадки на один контакт» между разнородными порошинками (λ_{AB}), отнесенная к одной изотермической ступени ($\Delta\lambda_{AB}$). Соответствующие кривые зависимости $\Delta\lambda_{AB} \approx \varphi(T)$ изображены на рис. 16. Особенностью этих кривых является наличие максимума вблизи $T = 900^\circ\text{C}$. При сравнении кривых, относящихся к $\Delta\tau = 3$ мин. и $\Delta\tau = 15$ мин., обращает на себя внимание то, что до температуры максимума кривая $\Delta\lambda_{AB \Delta\tau=3 \text{ мин.}} = \varphi(T)$ расположена над кривой $\Delta\lambda_{AB \Delta\tau=15 \text{ мин.}} = \varphi(T)$ и соответственно максимум на первой кривой более

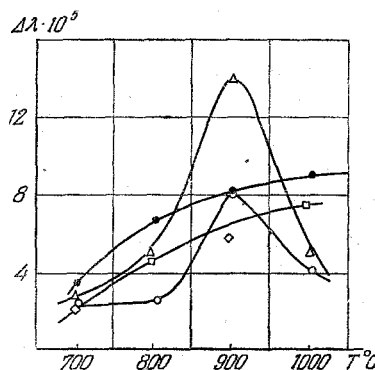


Рис. 16. Зависимость «усадки на контакт» от температуры при ступенчатом режиме спекания. —●— $\Delta\lambda_{AB}$; $\Delta\tau = 15$ мин.; —○— $\Delta\lambda_{AA}$; $\Delta\tau = 15$ мин.; —△— $\Delta\lambda_{AB}$; $\Delta\tau = 3$ мин.; —□— $\Delta\lambda_{AA}$; $\Delta\tau = 3$ мин.⁵³

высокий. Эти особенности кривых можно толковать следующим образом. При более быстром нагреве ($\Delta\tau = 3$ мин.) искажения кристаллической решетки в области температур, более низких, чем та, при которой расположен максимум, успевают сниматься в меньшей мере, чем при медленном нагреве ($\Delta\tau = 15$ мин.). В связи с этим процессы взаимной диффузии при быстром нагреве протекают в большей мере и соответственно их отрицательный вклад в величину линейной усадки больше. При медленном нагреве более полно осуществляется процесс снятия искажений, в связи с чем на последующих температурных ступеньках процессы взаимной диффузии оказываются замедленными. Наличие спадающих ветвей на кривых $\Delta\lambda_{AB} = \varphi(T)$ может явиться следствием того, что в связи с малостью размера порошинок ($\sim 4 \cdot 10^{-3}$) процесс гомогенизации успевает за промежуток времени порядка десятка минут в значительной мере пройти. Благодаря этому объем вещества, переносимого с помощью механизма взаимной диффузии, уменьшится и соответственно должна уменьшиться и величина $\Delta\lambda_{AB}$ *). Приведенные на рис. 16 для сравнения кривые $\Delta\lambda_{AA} = \varphi(T)$, построенные на основании данных о кинетике усадки однокомпонентных прессовок из медного порошка, свидетельствует о том, что наличие ниспадающей ветви на кривой $\lambda_{AB} = \varphi(T)$ не связано с убывлю «активности» прессовки (из-за уменьшения пористости), а выражает особенности процессов, происходящих на разноименных контактах.

Сведения о временной зависимости отрицательного вклада в величину линейной усадки, связанного с возникновением диффузионной пористости, следуют из опытов, заключающихся в одновременном длительном спекании комплектов из трех образцов (см. выше), с последующим рентгенографическим изучением степени гомогенизации смеси и измерениями изменений объема. Этими опытами было показано, что зависимость величины диффузионного вклада от времени отжига описывается немоной кривой, имеющей минимум (рис. 17, кривая а). Наличие минимума может явиться следствием того, что процесс взаимной диффузии, во-первых, обуславливает «рост» образца в связи с возникновением диффузионной пористости, а, во-вторых, способствует убыстрению процесса самодиффузии в связи с увеличением концентрации вакантных узлов. Кривая диффузионного вклада может быть ввиду изложенных соображений

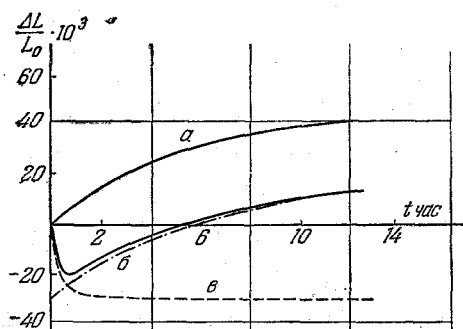


Рис. 17. Графическое разложение кривой диффузионного вклада (а) в величину усадки на слагаемые. Кривая б $\frac{\Delta l}{l} \sim \tau^{1/2}$, кривая в — временная зависимость эффекта, обусловленного диффузионной пористостью. Смеси медь — никель (50% — 50%)⁵².

представлена в виде двух слагаемых, как это сделано на рис. 17 (кривые б и в) **).

Отрицательный вклад, обусловленный эффектом возникновения диффузионной пористости, описывается кривой в (рис. 17). Рентгенографические опыты

*) Предположение о скорости гомогенизации представляется правдоподобным, так как сделанная на его основе оценка коэффициента взаимной диффузии приводит к разумной величине. Действительно, при размере порошинок $\sim 4 - 5 \cdot 10^{-3}$ см и временах порядка 20 мин. $D \approx 10^{-8}$ см²/сек.

**) При разложении кривой на слагаемые было обращено внимание на то, что в области больших времен она подчиняется закону $\tau^{1/2}$. Одно из слагаемых (кривая б) построено по этому закону.

свидетельствуют о том, что рост отрицательного вклада, обусловленного возникновением диффузионной пористости, приостанавливается тогда же, когда в основном завершается диффузионный перенос вещества в процессе гомогенизации.

Взаимосвязь кинетики снятия искажений с процессами возникновения диффузионной пористости и объемной усадки порошковой смеси качественно проявляется в опытах, в которых с помощью dilatометра на режиме ступенчатого нагрева велись наблюдения за линейной усадкой прессовок, полученных прессованием смесей порошков меди и никеля различной исходной «активности» (в смысле степени искаженности кристаллической решетки). В области невысоких температур наблюдался «рост» (разбухание) прессовки, который с повышением температуры сменялся объемной усадкой. Описываемые опыты, свидетельствуют о том, что: 1) уменьшение «активности» одной из компонент смеси смещает температурный интервал, в котором проявляется отрицательный эффект, связанный с диффузионной пористостью, в область более высоких температур; 2) величина отрицательного эффекта усадки больше в случае порошков высокой активности. Эти наблюдения могут быть качественно объяснены следующим образом.

Степень выраженности односторонней диффузии должна быть тем большей, чем больше разница в теплотах испарения диффундирующих компонентов. Если факт снятия искажения при предварительном отжиге рассматривать как причину повышения эффективной теплоты испарения, то односторонняя диффузия меди в никель в смеси пассивная медь — активный никель должна проявить себя в области более высоких температур, чем в смеси активная медь — активный никель. К аналогичным заключениям приводят опыты с прессовками смесей порошков железа и никеля — двух металлов, теплоты испарения которых мало отличаются. Величина отрицательного вклада, вносимого взаимной диффузией в величину линейной усадки, в этом случае мала, убывает с температурой, и уже при $T = 900^\circ\text{C}$ суммарная усадка смеси превосходит ту величину, которая должна была бы иметь место в предположении существования аддитивности усадок компонентов смеси.

Естественно ожидать, что в неоднородных пористых телах отрицательный вклад в величину линейной усадки, связанный с возникновением диффузионной пористости, должен зависеть от исходной пористости прессовки. Величина этого вклада должна возрастать с уменьшением исходной пористости прессовки. Такая зависимость может явиться следствием двух причин: а) с уменьшением пористости уменьшается число разноименных контактов, вблизи которых возникает диффузионная пористость; б) изменение объема вследствие появления диффузионной пористости будет сказываться на изменении внешних размеров прессовки в большей мере, когда мал «внутренний свободный объем», т. е. мала исходная пористость. На рис. 18 изображена кривая зависимости величины «роста» на одном разноименном контакте, найденная по данным dilatометрических опытов с медно-никелевыми прессовками, имевшими различную исходную пористость. Эта кривая свидетельствует в пользу изложенных соображений о взаимосвязи исходной пористости с величиной отрицательного вклада в объемную усадку, обусловленного возникновением пор диффузионного происхождения. Заметим, что, экстраполируя кривую рис. 18 на нулевую пористость, можно оценить величину «роста», отнесенную к одному разноименному контакту в случае, когда отсутствует внутренний свободный объем (т. е. в случае нулевой пористости — λ_{AB}^0). Эту величину можно

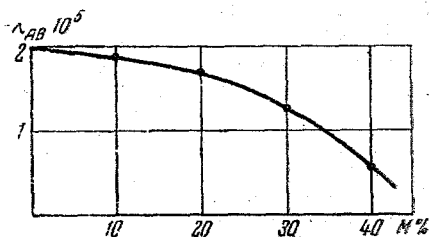


Рис. 18. Кривая зависимости величины «роста» на одном разноименном контакте от исходной пористости прессовки.

сравнить с величиной «роста» на один контакт типа $A-B$, следующей из опытов Барнеса³⁶, который изучал изменение толщины многослойного образца в процессе диффузионного отжига. Образец в опытах Барнеса был составлен из чередующихся пластинок меди и никеля и, таким образом, является моделью прессовки с исходной пористостью, равной нулю, в которой все контакты типа $A-B$. Из данных об эффекте «роста», сообщаемых в³⁶, следует, что $\lambda_{AB}^0 \simeq 3 - 5 \cdot 10^5$ см, что близко к величине, следующей из рис. 18.

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность экспериментальных фактов, изложенных в статье, свидетельствует о том, что появление диффузионной пористости сопутствует многим процессам, происходящим в кристаллических (металлических и неметаллических) системах. Во всех рассмотренных случаях — при диффузионной гомогенизации, снятии искажений, коагуляции микрополостей и др. — процесс становления диффузионной пористости, обуславливая уменьшения свободной энергии системы, удаленной от состояния термодинамического равновесия, является этапом на пути к установлению состояния истинного равновесия в образце.

Диффузионная пористость, с которой связана весьма развитая система дополнительных внутренних поверхностей, может в значительной степени определить кинетику фазовых превращений в кристаллических системах. В этом, на наш взгляд, одна из причин, в силу которой исследования процесса возникновения диффузионной пористости, уже явившиеся источником многих сведений о деталях явлений, происходивших в кристаллических системах, — и в дальнейшем представят большой интерес.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, М., 1948.
2. Б. Г. Лазарев, О. Н. Овчаренко, ДАН СССР 100, 875 (1955).
3. A. D. Smigelskas, E. O. Kirkendall, Trans. AIME, 2071 (1946).
4. J. Kaufman, I. Koehler, Phys. Rev. 88, 149 (1952); 97, № 2, 555, 195.
5. Б. Я. Пинес, Я. Е. Гегузин, ЖТФ 23, вып. 9 (1953).
6. Б. Я. Пинес и Я. Е. Гегузин, ЖТФ 24, вып. 11 (1953).
7. Б. Я. Пинес, УФН 52, вып. 4 (1954).
8. А. И. Захаров, УФН 57, вып. 4 (1955).
9. Я. И. Френкель, ЖЭТФ 16, вып. 1 (1946).
10. Б. Я. Пинес, ЖТФ 16, вып. 6 (1946).
11. C. Herring, Journ. of Appl. Physic 21, 437 (1950).
12. F. R. N. Nabarro, Report of a Conference on the Strength of Solids, стр. 75, 1948 (цитировано по [11]).
13. Я. Е. Гегузин, Л. О. Маркон, Б. Я. Пинес, ДАН СССР 87, 577 (1952).
14. К. П. Бунин, ДАН СССР 95, № 1 (1954).
15. К. П. Бунин, Ю. Н. Таран, А. В. Черновол, Чугун с шаровидным графитом, изд. АН УССР, 1955.
16. E. O. Kirkendall, Trans. AIME, T. P. 1431 (1942).
17. E. Kirkendall, L. Thomassen, C. Upthegrove, Trans. AIME 133, 186-203.
18. G. Grube, F. Liberwilt, Zs. anorg. allg. Chemie 188, 274 (1930).
19. Ф. А. Санталов, Труды ВГУ 10, 203 (1948).
20. Ф. А. Санталов, ЖФХ 15, 807 (1941).
21. Ф. А. Санталов, ЖТФ 20, вып. 5 (1950).
22. W. A. Jonson, Trans. AIME, T. P. 147, 331 (1942).
23. H. Bickle, J. Blin, Journ. Inst. of Metals, 385-390 (1952).
24. L. S. Darken, Trans. AIME, T. P. 2311 (1948).
25. Никс и Шокли, УФН 20, 314 (1938).
26. Б. Я. Пинес, ЖЭТФ 13, 411 (1943).
27. Я. Е. Гегузин, Пек-Ен-Гин, ЖТФ 24, вып. 9 (1954).
28. W. Seith, A. Kottman, Naturwissenschaft 2, 40 (1952).
29. L. S. da Silve, R. F. Mehl, Journ. of Metals 3, 155 (1951).
30. Th. Neuman, A. Kottman, Zs. für Metallkunde 44, 4 (1954).
31. R. W. Balluffi, L. L. Siegle, Journ. of Appl. Physic. 25, № 5 (1954).
32. W. Seith, R. Ludwig, Zs. für Metallkunde 45, № 9 (1954).

33. W. Seith, R. Ludwig, *Zs. für Metallkunde* **45**, № 6 (1954).
34. Я. Е. Герузин, *ДАН СССР* **100**, № 2 (1955).
35. W. Frankel, H. Houben, *Zs. anorg. u. allg. Chemie* **116**, 1 (1921).
36. R. S. Barnes, *Pros. Phys. Soc.* **65в**, 512 (1952).
37. Я. Е. Герузин, *ДАН СССР* **6**, № 5 (1956).
38. Я. Е. Герузин, Н. Н. Овчаренко, *Физика металлов и металловедение* **4**, вып. 3 (1957) (в печати).
39. R. W. Balluffi, B. N. Alexander, *Journ. Appl. Phys.* **23**, № 11 (1952).
40. A. Assogy, *Compt. Rend.* **240**, № 5 (1955).
41. Я. Е. Герузин, *Сб. «Рост кристаллов»*, Изд. АН СССР, М., 1957.
42. С. Д. Герцрикен, Г. Илькевич, И. Сахаров, Ф. Файнгольц, *ЖТФ* **10**, вып. 10 (1940).
43. C. Zener, *Journ. of Appl. Physic* **20**, 10 (1949).
44. C. Kuszinsky and G. Gohen, *Journ. of Appl. Physic* **21**, № 12, 1339 (1950).
45. J. Jenkins, *Journ. Inst. of Metals* **73**, 641 (1947).
46. С. Д. Герцрикен, *ДАН СССР* **98**, вып. 2 (1954).
47. Я. Е. Герузин, *Физика металлов и металловедение* **5**, вып. 1 (1957).
48. W. Fischer, A. Hoffman, *Naturwissenschaften* **44**, № 7 (1954).
49. Б. Я. Пинес, *ЖТФ* **23**, вып. 12 (1953).
50. A. Kochendorfer, *Naturwissenschaften* **41**, № 2 (1954).
51. J. Blin, *Compt. Rend.* **239**, № 20 (1954).
52. Я. Е. Герузин, *ЖТФ* **24**, вып. 9 (1954).
53. Я. Е. Герузин, *Физика металлов и металловедение* **2**, вып. 3 (1956).
54. Э. Ф. Чайковский, *Диссертация*, Харьков, 1955.
55. С. Т. Конобеевский, *ЖЭТФ* **13** (1943).
56. F. N. Rhines, C. E. Birchenall, L. A. Hughes, *Trans AIME* **188**, 2 (1950).
57. К. П. Бунин, Э. Н. Погребной, *Изв. АН СССР, ОТН*, № 12 (1955).
58. Э. Н. Погребной, *Диссертация*, Днепропетровск, 1954.
59. Р. И. Гарбер, В. И. Коган, Л. М. Поляков, *Физика металлов и металловедение* **4**, вып. 1 (1957).
60. Р. Берер, *Диффузия в твердых телах*, Л. — М., 1948.
61. Я. Е. Герузин, Б. Я. Сухаревский, *ЖТФ* **24**, вып. 9 (1954).
62. С. Д. Герцрикен, *Укр. физ. журнал* **1**, вып. 2 (1956).
63. L. V. Pfeil, *Journ. Iron. Steel. Inst.* **119**, 501 (1929).
64. В. И. Архаров, С. Мердышев, *Физика металлов и металловедение* **1**, вып. 3 (1955).
65. R. W. Balluffi and L. Siegle, *Acta Metallurgica* **3**, 170 (1955).
66. Дж. Глен, *Радиационные эффекты в твердых телах*, УФН **60**, 445 (1956).
67. Л. М. Мирский, *Изв. АН СССР, серия техн.*, № 11 (1956).