

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

## СПЕКАНИЕ, КРИП, ОТДЫХ, РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ДРУГИЕ ЯВЛЕНИЯ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ САМОДИФФУЗИЕЙ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛАХ

Б. Я. Пинес

### СОДЕРЖАНИЕ

1. Явление спекания . . . . .	502
2. Спекание как вязкое течение. Теория Я. И. Френкеля . . . . .	504
3. Диффузионная теория спекания и связь её с теорией вязкого течения . . . . .	507
4. Усложнение явления спекания в практических условиях . . . . .	514
5. Некоторые экспериментальные данные о скорости спекания . . . . .	517
6. Спекание как вид диффузионного крипа под действием сил поверхностного натяжения. Закономерности диффузионного крипа. Спекание под давлением. Крип сплошных тел . . . . .	527
7. Явление отдыха и влияние его на кинетику диффузионного крипа (спекания) . . . . .	536
8. Рекристаллизация . . . . .	545
9. Спекание и крип аморфных тел . . . . .	554
10. О связи гетеродиффузии с явлениями самодиффузии в кристаллических телах . . . . .	558
11. Заключение . . . . .	558

Сравнительно недавно считалось<sup>1</sup>, что проявления самодиффузии в твёрдых телах весьма ограничены; в качестве одного из немногих наблюдаемых следствий самодиффузии рассматривали перемещение (изменение распределения) радиоактивных изотопов, например, предварительно нанесённых на поверхность и далее диффундирующих вглубь тела. Ещё и в настоящее время для измерения коэффициента самодиффузии пользуются почти исключительно «методом радиоактивных изотопов»<sup>2</sup>. Однако теперь известно, что обширная группа процессов, ранее не ставившихся в прямую связь с самодиффузией, фактически обусловлена этим явлением. Сюда относятся процессы так называемого спекания, диффузионного крипа, отдыха, рекристаллизации, поверхностного

ползания атомов и некоторые другие. Особенно отчётливо проявляется в указанных процессах самодиффузия у простых тел, составленных из атомов одного рода (например, у металлов). Но и в случае более сложных тел (в частности, сплавов) всё увеличивается количество фактов, указывающих на роль самодиффузии в явлениях, в которых ранее она не принималась во внимание. Так, выясняется<sup>3</sup>, что процессы гетеродиффузии тесно связаны с самодиффузией (ср. ниже).

### 1. ЯВЛЕНИЕ СПЕКАНИЯ

Обратимся прежде всего к явлению спекания, роль самодиффузии в котором уже выяснена довольно полно. Как известно, это явление широко используется в технике, в частности при производстве керамических и огнеупорных материалов и в металлокерамике.

Внешне спекание проявляется в том, что пористое тело (например, полученное прессованием порошков) после нагревания до надлежащей температуры обнаруживает «усадку» (т. е. уменьшение «внешних» линейных размеров) и становится пропорционально более плотным (пористость его уменьшается); при этом возрастает также механическая прочность тела.

Иногда различают, кроме спекания, еще явление взаимного «припекания» нескольких тел, между которыми создан контакт; после нагревания из такой группы тел образуется единое тело, и первоначальный контакт, возможно, имевший место лишь в нескольких точках, оказывается сплошным, вплоть до полного «исчезновения» всяких следов поверхностей раздела между отдельными телами.

Оба варианта явления по существу отвечают «самопроизвольному» заполнению веществом свободного объема внутри тел или между телами \*).

В практических условиях явление спекания часто используется не в «чистом» виде. Например, огнеупорные изделия готовят из порошков тугоплавких окислов с добавлением так называемой «связки», назначение которой бывает различным. Иногда она служит для осуществления реакции в твердой фазе и образования новых соединений, цементирующих зёрна исходного материала. В других случаях «связка» добавляется для того, чтобы получить при

---

\*) Заметим, что встречающееся иногда в технической литературе<sup>4</sup> определение спекания как явления изменения контактной поверхности внутри тел или между телами следует признать недостаточным и непоследовательным. Поверхность является двумерной границей трёхмерного тела, и какое бы то ни было изменение её (в том числе имеющее место при спекании) может происходить лишь в меру объёмного перераспределения вещества.

нагревании на границах зёрен основного вещества малое количество относительно легкоплавкой эвтектики, способствующей быстрой кристаллизации и образованию единого «кристаллического сростка» у тела.

Практикуется также введение «связки» только для сохранения «прочности» у спрессованного порошка, до того как сцепление между зёрнами будет достигнуто в результате «спекания». Необходимость в такой «связке» возникает, когда прессованию подвергается порошок хрупкого вещества. Обычно в случае огнеупорных окислов при этом вводится органическая связка (например, декстрин), выгорающая при нагревании тела в окислительной атмосфере, не влияющей на состояние окислов.

Количество связки берётся столь небольшим, что между зёрнами тела имеется и непосредственный контакт, позволяющий осуществляться «срастанию» зёрен (при нагревании).

Только последний указанный случай отвечает спеканию в чистом виде. Когда же введение связки приводит к реакции в твёрдой фазе или появлению жидкой фазы, развивающиеся процессы являются более сложными и мы их здесь рассматривать не будем.

Следует указать, что при прессовании порошков достаточно пластичных тел (металлов, пластичных солей) не требуется введения «связки» для сохранения прочности прессовок. Пластическая деформация зёрен приводит к столь значительному их взаимному «зацеплению», что и при нагревании прочность тела и хорошие контакты между зёрнами сохраняются.

Практически используется спекание как однокомпонентных, так и многокомпонентных (составленных из порошков различных веществ) тел. В последнем случае, кроме спекания, при нагревании тела могут идти ещё процессы образования сплава (т. е. твёрдых растворов, новых кристаллических фаз и т. п.). Такие процессы мы первоначально затрагивать не будем, т. е. ограничимся рассмотрением спекания однокомпонентных тел, не осложнённого образованием сплава или появлением новых фаз.

Однако и в случае однокомпонентных пористых тел не всегда при нагревании будет протекать одно лишь явление спекания. Если тело образовано прессованием порошка, то оно мелкозернисто, и кристаллическая решётка в отдельных зёрнах является искажённой. При нагревании до температур, при которых становится заметной самодиффузия, одновременно со спеканием будут иметь место явления отдыха и рекристаллизации. Только в пористом однокристалльном теле с неискажённой кристаллической решёткой можно было бы наблюдать спекание в чистом виде. Сначала мы отвлечёмся от этих осложняющих обстоятельств и будем предполагать, что рассматривается явление спекания в «чистом» виде, без сопутствующих процессов отдыха и рекристаллизации у однокомпонентного тела.

## 2. СПЕКАНИЕ КАК ВЯЗКОЕ ТЕЧЕНИЕ. ТЕОРИЯ Я. И. ФРЕНКЕЛЯ

Пионером в разработке физической теории спекания (равно как и ряда других плодотворных теорий, из которых отметим связанную с разбираемым вопросом так называемую «дырочную» теорию самодиффузии<sup>5)</sup>) явился выдающийся советский учёный проф. Я. И. Френкель.

Френкель выдвинул идею о вязком течении твёрдых тел<sup>6)</sup> с помощью диффузионного механизма, считая это течение аналогичным наблюдаемому у жидкостей и описывая его как направленное перемещение небольшого числа «дырок». У жидкостей под «дырками» Френкель подразумевает очень маленькие полости (линейных размеров порядка нескольких ангстремов), открывающиеся и закрывающиеся благодаря тепловым флуктуациям<sup>7)</sup>. В кристаллах «дырки» представляют просто «вакансии», т. е. не занятые атомами узлы кристаллической решётки. Количество упомянутых «вакансий» возрастает при нагревании кристалла, так как они образуются путём срыва атомов со своих мест, в результате теплового движения. Равновесное число вакансий  $N'$  при каждой температуре  $T$  даётся формулой

$$\frac{N'}{N} = e^{-\frac{U}{kT}}, \quad (1)$$

где  $N$  — общее число узлов,  $k$  — постоянная Больцмана, а  $U$  — «энергия дыркообразования», по порядку величины близкая к скрытой теплоте испарения.

В своей теории самодиффузии Френкель исходит из того, что перемещение атомов в решётке состоит в последовательном замещении ими «вакансий». Можно поэтому описывать самодиффузию и как перемещение «вакансий» и ввести понятие о коэффициенте диффузии вакансий  $D'$ , связанном с коэффициентом самодиффузии кристалла  $D$  формулой

$$D = \frac{N'}{N} D' = cD', \quad (2)$$

где  $c = \frac{N'}{N}$  — концентрация вакансий.

Что касается величины  $D'$ , то она согласно Френкелю равна<sup>5,7)</sup>

$$D' = \frac{\delta^2}{6\tau} = \frac{\delta^2}{6\tau_0} e^{-\frac{\Delta U}{kT}}, \quad (3)$$

где  $\delta$  — расстояние между соседними узлами,  $\tau$  — среднее время пребывания «вакансий» в одном и том же узле решётки,  $\tau_0$  — период колебаний атома около положения равновесия, а  $\Delta U$  — энергия активации, необходимая для перехода атома из исходного узла в соседний (первоначально вакантный).

При описании вязкого течения твёрдых тел Френкель воспользовался формулой для коэффициента вязкости  $\eta$

$$\frac{1}{\eta} = \frac{D}{kT} \delta, \quad (4)$$

установленной им ранее для случая жидкостей (аморфных тел). Формула (4) получается путём сопоставления формулы Стокса для сопротивления шарика (радиуса  $\delta$ ), движущегося в вязкой жидкости, и соотношения Эйнштейна между коэффициентом диффузии и подвижностью.

Далее вязкое течение описывается чисто феноменологически, как у изотропного аморфного тела. Мы приведём данное Френкелем решение двух задач, относящихся к явлению спекания. Это а) задача о вязком заплывании сферической поры в сплошном теле и б) задача о «слиянии» двух капель. В обоих случаях процесс рассматривается как вязкое течение под действием сил поверхностного натяжения.

а) Сферическая полость в вязком теле должна под действием капиллярных сил непрерывно уменьшаться. Ввиду шаровой симметрии перемещения во всех точках тела будут иметь радиальное направление, а скорость их для несжимаемого тела должна выражаться формулой

$$v = \frac{\beta}{r^2},$$

где  $r$  — расстояние соответствующей точки от центра полости. Коэффициент  $\beta$  можно определить через скорость изменения радиуса полости  $a$ :

$$\beta = a^2 \frac{da}{dt}.$$

Приравнявая работу сил внутреннего трения во всем объёме тела  $V_0$ , выражаемую как

$$\int_{V_0} 2\eta \sum_i \sum_k v_{ik}^2 dV,$$

где

$$v_{ik} = \frac{1}{2} \left[ \frac{dv_i}{dx_k} + \frac{dv_k}{dx_i} \right]$$

— тензор скорости деформации (в данной задаче сводящийся к радиальной компоненте  $v_{rr} = \frac{dv}{dr} = -\frac{2\beta}{r^3}$ ), работе сил поверхностного натяжения (т. е. уменьшению свободной энергии поверхности полости)

$$2\eta \int_a^\infty v_{rr}^2 4\pi r^2 dr = \frac{32\pi}{3} \eta \frac{\beta^2}{a^3} = -\frac{d}{dt} (4\pi\sigma a^2) = -8\pi\sigma a \frac{da}{dt},$$

где  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения, Френкель получает:

$$\frac{da}{dt} = -\frac{3}{4} \frac{\sigma}{\eta}. \quad (5)$$

Это уравнение показывает, что уменьшение радиуса полости должно происходить с постоянной скоростью. Время полного закрытия поры равно

$$t_0 = \frac{4}{3} \frac{\eta a_0}{\sigma}, \quad (5a)$$

где  $a_0$  — начальное значение её радиуса (в момент  $t = 0$ ).

б) Две «вязкие» капли сферической формы, касающиеся в начальный момент времени в одной точке, после слияния будут соприкасаться по кругу радиуса  $y(t)$  (рис. 1).

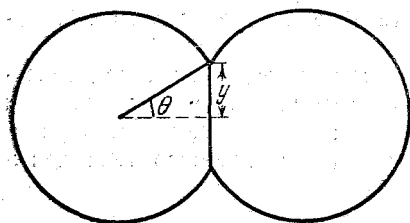


Рис. 1.

Поскольку речь идёт об оценке скорости процесса (для частиц, могущих иметь и различную форму), достаточно принять для простоты расчёта, что и после слияния оставшая часть капель сохранит форму сферы радиуса  $a(t)$ . При этом условии  $y = a \sin \theta$ , где  $\theta$  — центральный угол, определяющий «общую» площадь слия-

ния. Суммарный объём капель сохраняется, следовательно, должно выполняться условие

$$\frac{\pi a^3}{3} (2 + 3 \cos \theta - \cos^3 \theta) = \frac{4\pi}{3} a_0^3,$$

где  $a_0$  — начальный радиус капли.

Уменьшение свободной поверхности обеих капель составит  $S_0 - S = 8\pi a_0^2 - 4\pi a^2 (1 + \cos \theta)$ , что при  $\theta \ll 1$  с точностью до величин второго порядка малости равно:

$$S_0 - S = 2\pi a_0^2 \theta^2.$$

Расчёт далее ведётся для начальной стадии слияния ( $\theta \ll 1$ ). Работа сил поверхностного натяжения (в единицу времени) равна

$$-\sigma \frac{dS}{dt} = -4\pi a_0^2 \sigma \frac{d}{dt} \left( \frac{\theta^2}{2} \right).$$

Работа же сил внутреннего трения может быть оценена по среднему градиенту скорости деформации  $\gamma \sim \frac{dv}{dx}$ . Деформация характеризуется величиной  $a(1 - \cos \theta) \cong a \frac{\theta^2}{2}$ , представляющей

уменьшение расстояния между центром одной из капель и поверхностью её контакта с другой. Следовательно, по порядку величины  $\gamma \sim \frac{d}{dt} \left( \frac{\theta^2}{2} \right)$  и работа сил трения (в единицу времени)  $\sim \frac{8\pi}{3} a^3 2\eta \dot{\gamma}^2$ . Приравнявая её работе сил поверхностного натяжения, можно получить уравнение для  $\gamma: \dot{\gamma} = \frac{3}{4} \frac{\sigma}{a\eta}$ , так что  $\theta^2 = \frac{3}{2} \frac{\sigma}{a\eta} t$  или, поскольку  $\pi y^2 = \pi a^2 \sin^2 \theta \sim \pi a^2 \theta^2$ ,

$$\pi y^2 = \frac{3\pi}{2} \frac{a\sigma}{\eta} t. \quad (6)$$

Время «полного слияния» капль по формуле (6) должно иметь порядок  $\frac{\eta a}{\sigma}$ , т. е. тот же порядок, что и время закрытия полости с начальным радиусом  $a$ .

Френкель рассматривает слияние капль как первый этап спекания, при котором промежутки между частицами заплывают настолько, что остающиеся поры оказываются разобщёнными. Второй этап спекания сводится к закрытию (т. е. также вязкому заплыванию) остаточных, не сообщающихся друг с другом пор.

Он указал также на возможное торможение второго этапа вследствие выделения поглощённых газов, которые, накапливаясь в порах, должны препятствовать их заплыванию. Считая, что количество газа в сферической полости остаётся постоянным и, следовательно, давление его растёт с уменьшением радиуса по формуле  $p = p_0 \left( \frac{a_0^3}{a^3} \right)$ , можно заключить, что при  $p = \frac{2\sigma}{a}$  капиллярное давление будет полностью скомпенсировано и дальнейшее спекание прекратится. Отсюда получается формула для предельного (минимального) радиуса полости:

$$a_{\text{мин}} = \sqrt{\frac{p_0 a_0^3}{2\sigma}}. \quad (7)$$

### 3. ДИФфуЗИОННАЯ ТЕОРИЯ СПЕКАНИЯ И СВЯЗЬ ЕЁ С ТЕОРИЕЙ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ

Независимо от Я. И. Френкеля (и почти одновременно с ним) автором этих строк было развито описание спекания непосредственно как процесса диффузионного перемещения атомов<sup>8</sup>; при этом представление о вязком течении не вводилось и спекание рассматривалось как следствие перераспределения вещества путём самодиффузии.

Принципиально обе точки зрения весьма близки, тем более что в «диффузионном» расчёте была использована теория само-

диффузии Френкеля. Однако результаты диффузионного расчёта не совпали с приведёнными выше по причине, которая вначале была неясна; это дало основание считать две имевшиеся точки зрения на механизм спекания различными\*), что, как видно будет из дальнейшего, в настоящее время следует признать отпавшим (с некоторым уточнением, о котором речь ниже). Однако мы будем придерживаться хронологического изложения вопроса и поэтому рассмотрим вначале диффузионную теорию спекания, как независимую.

При описании спекания как проявления самодиффузии необходимо указать причину направленного перемещения атомов, приводящего к зарастанию пор, слиянию капель и т. п. В рамках диффузионной задачи этой причиной может быть только разность концентраций (или, более общо, разность химических потенциалов) в разных точках объёма.

Как уже упоминалось выше, используя теорию самодиффузии Френкеля, можно с равным успехом говорить о самодиффузии атомов или диффузии «вакансий», если только учитывается соотношение (2) между соответствующими коэффициентами диффузии.

Можно поэтому на языке диффузионной теории описывать спекание и как диффузию «вакансий». Направленная диффузия будет иметь место только при наличии в различных точках объёма тела разной концентрации «вакансий». Легко показать, что в пористом теле, или в теле, имеющем внутренние поверхности, или, наконец, в сплошном однородном теле неправильной формы, поверхность которого не отвечает минимуму свободной энергии, «обязательно» изменят место различия «равновесной концентрации вакансий» в разных точках тела.

Обратимся, например, к телу больших размеров (радиуса  $R$ ), обладающему в центре сферической полостью (порой) малого радиуса  $a \ll R$ . Вблизи внешней поверхности тела равновесная концентрация вакансий  $c_0$  практически не будет отличаться от определяемой по формуле (1).

На границе же с поверхностью внутренней полости концентрация должна быть повышена. Действительно, можно рассматривать задачу о «вакансиях», возникающих в кристалле, как аналогичную задаче об испарении. Вместо внутренней полости тела мы имеем как бы каплю вещества, вместо «вакансий» — молекулы пара. В термодинамике показывается, что вблизи капли, поверхность которой имеет радиус кривизны  $a$ , равновесная упругость пара  $p_0$

\*) Кроме объёмной самодиффузии, в работе<sup>8</sup> рассматривалось ещё осуществление спекания путём «поверхностной самодиффузии», а также испарения атомов с выпуклых участков поверхности и конденсации на вогнутых участках. В работе отмечено, что указанные процессы спекания должны иметь подчинённый характер.



повышена на величину

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{a} \frac{v_0}{kT} p_0. \quad (8)$$

Здесь  $v_0$  — собственный объём одной молекулы пара в конденсированной фазе. Остальные обозначения указаны выше. Приводимая формула, которая получается весьма общим термодинамическим путём и справедлива не только для упругости пара, но и для концентраций разбавленных растворов, не содержит массы частиц. Она поэтому может быть отнесена и к разбавленному раствору «вакансий» в кристалле.

В случае разбавленного раствора значения  $p$  и  $\Delta p$  в формуле (8) пропорциональны концентрациям. Таким образом, повышение равновесной концентрации «вакансий» вблизи поры радиуса  $a$  можно определить по формуле

$$\Delta c = \frac{2\sigma}{a} \frac{v_0}{kT} c_0 \quad \text{или} \quad c_a = c_0 + \Delta c = c_0 \left( 1 + \frac{2\sigma}{a} \frac{v_0}{kT} \right). \quad (9)$$

Здесь  $c_0$  — равновесная концентрация вблизи плоской поверхности, а для  $v_0$  имеем:  $v_0 \sim \delta^3$ , если  $\delta$  — постоянная кристаллической решётки тела.

Поскольку, как уже упоминалось, вблизи внешней поверхности тела, имеющей радиус кривизны  $R \gg a$ , равновесная концентрация  $c_R \cong c_0$ , внутри тела должен получиться градиент равновесной концентрации, т. е. должен установиться диффузионный ток вакансий от поры к внешней поверхности; через последнюю вакансии будут выходить из тела. Понятно, что описываемый процесс означает не что иное, как диффузионное «зарастание» поры атомами.

Скорость процесса можно определить, воспользовавшись решением уравнения диффузии

$$D' \nabla^2 c = \frac{\partial c}{\partial t}$$

для вакансий. Пренебрегая сперва изменением распределения концентрации, обусловленным перемещением границ поры, можно для

сферически симметричного случая взять решение вида  $c = \frac{A}{r} + B$  ( $r$  — расстояние рассматриваемой точки от центра полости); константы  $A$  и  $B$  определяются по граничным условиям при  $r = a$  ( $c = c_a$ ) и  $r = R$  ( $c = c_0$ ). Поток вакансий, «выходящих» из тела через всю его внешнюю поверхность  $\Omega$  в единицу времени, равен

$$S = D' \int \nabla c \, d\Omega.$$

Подставляя значения констант  $A$  и  $B$  и вычисляя градиент, находим:

$$S = 4\pi D' a (c_a - c_0) = 8\pi D' c_0 \frac{\delta^3}{kT} = 8\pi D \frac{\delta^3}{kT}.$$

Если  $D$  выражено в  $см^2/сек$ , то  $S$  представляет поток объёма «вакансий», уходящих из тела в 1 сек., т. е. скорость уменьшения объёма поры

$$S = - \frac{d}{dt} \left( \frac{4\pi}{3} a^3 \right).$$

Приравнявая оба значения  $S$ , получаем (см. также <sup>9)</sup>:

$$\frac{da}{dt} = - \frac{2\sigma}{a^2} \frac{\delta^3}{kT} D, \quad (10)$$

что существенно отличается от формулы Френкеля (5) для эквивалентной задачи «вязкого заплывания» полости радиуса  $a$ , если принять соотношение (4) между коэффициентами вязкости и самодиффузии.

Именно, по (10) величина  $\frac{da}{dt}$  оказывается меньшей в  $\left(\frac{\delta}{a}\right)^2$  раз, чем по формуле (5), если  $\eta$  выразить с помощью формулы (4); для пор радиусом  $a \sim 10^{-3} - 10^{-4}$  см это означает увеличение продолжительности спекания в  $10^6 - 10^8$  раз. Получающееся отличие настолько велико, что нетрудно выбрать ту из формул, которая согласуется с опытом, хотя расчёт в приведённой форме является ещё схематическим и требует дальнейшего уточнения (см. ниже).

Согласно (10) время полного спекания  $t_0 = \frac{a_0^3}{\delta^3} \frac{kT}{6D\sigma}$ . Из опыта известно, что, например, для спрессованного порошка такого металла, как Си, с порами диаметром  $\sim 10^{-3}$  см, время полного спекания при  $900 - 1000^\circ \text{C}$  составляет несколько часов, т. е.  $\sim 10^4$  сек. Приняв  $\sigma \sim 10^3$  дин/см, получаем по (10) при  $T \sim 10^3$ ,  $\delta^3 \sim 10^{-23}$  см<sup>3</sup>,  $D \sim 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/сек. С теми же цифрами по формуле (5а) при использовании формулы (4) для  $\eta$  получается значение  $D \sim 10^{-17}$  см<sup>2</sup>/сек.

Последняя цифра на 6—7 порядков занижена по сравнению с известными величинами коэффициента самодиффузии при температурах интенсивно идущего спекания ( $10^{-10} - 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек). Значение же, следующее из (10), на 2—3 порядка повышено по сравнению со значением для сплошного тела, что может быть объяснено неравновесностью такой системы, как спрессованный порошок (наличие искажений кристаллической решётки; ср. ниже).

Таким образом, опытные данные подтверждают формулу (10), а не формулу (5), взятую совместно с формулой (4).

Это ещё не означает, что при описании спекания (у кристаллического тела) «диффузионная теория» имеет предпочтение перед теорией «вязкого течения», так как и на языке теории вязкого течения результат получится правильным, если отказаться от формулы (4) и ввести другую связь между коэффициентами вязкости и самодиффузии, а именно связь, вытекающую из сравнения (10) и (5):

$$\frac{1}{\eta} = \frac{D\delta^3}{kTa^2} \quad (11)$$

(мы опускаем здесь несущественный численный коэффициент 2/3).

При соотношении (11) обе концепции будут эквивалентными и приведут к одному результату.

Справедливость последнего заключения была нами показана<sup>10</sup> не только применительно к рассмотренной задаче о спекании («зарастание» или «заплывание» сферической полости), но и более общим образом — для вязкого течения кристаллических тел, осуществляющегося путём самодиффузии. Действительно, сопоставим уравнения вязкого течения с уравнением самодиффузии «вакансий».

Последнее уравнение можно писать в случае пористого тела, рассматривая его как обладающее «источниками» вакансий (для квазистационарной задачи, в виде \*)

$$D'\nabla^2 c + M = 0, \quad (12)$$

где  $M$  — мощность (могущих быть распределёнными по всему объёму) «источников».

Вводя поток вакансий

$$\mathbf{q} = D' \text{grad } c, \quad (12a)$$

напишем (12) в виде

$$\text{div } \mathbf{q} + M = 0. \quad (12b)$$

Из соображений размерности  $M \sim \frac{D'\Delta c}{L^2}$ , где  $L$  — некоторый линейный размер рассматриваемой задачи; что касается величины  $\Delta c$ , то для тела, в котором существуют разности давлений  $\Delta p$ ,

$$\Delta c = \Delta p \frac{v_0}{kT} c_0. \quad (13)$$

(Эта формула представляет обобщение формулы (9);  $\frac{2\sigma}{a}$  заменено на  $\Delta p$ .) Таким образом,

$$M \sim \frac{D\delta^3}{kTL^2} \Delta p = \frac{D\delta^3}{kTL^2} (p_0 - p). \quad (13a)$$

\*) Нижеследующие заключения, основанные на соображениях размерности, полностью относятся также к уравнению диффузии в форме

$$D'\nabla^2 c = \frac{\partial c}{\partial t}.$$

Если диффузия вакансий (т. е. атомов) приводит к течению тела, то скорости смещений  $\frac{d\mathbf{u}}{dt} = \dot{\mathbf{u}}$  определяются потоком частиц

$$\mathbf{v} = \dot{\mathbf{u}} = \mathbf{q}. \quad (14)$$

Применив к (12б) операцию  $\text{grad}$ , получаем с учётом (12а), (13) и (14):

$$\nabla^2 \mathbf{q} + \text{grad } M = \nabla^2 \mathbf{v} - \frac{D\delta^3}{kTL^2} \text{grad } p = 0, \quad (15)$$

что совпадает с частным видом уравнений вязкого течения (уравнений Навье-Стокса)

$$\eta \nabla^2 \mathbf{v} - \text{grad } p = 0, \quad (15a)$$

при  $\dot{\mathbf{v}} = \frac{d\mathbf{v}}{dt} = 0$  и когда скорости малы, если выполнено соотношение

$$\frac{1}{\eta} = \frac{D\delta^3}{kTL^2}. \quad (16)$$

Из сказанного следует полная правомерность идеи Френкеля о вязком течении кристаллических тел, осуществляющемся путём самодиффузии. Однако выясняется, что соотношение (4) между коэффициентами вязкости и самодиффузии в случае кристаллических тел должно быть заменено соотношением (16), частным случаем которого является (11).

Нужно заметить, что «модельные» соображения, положенные в основу вывода формулы (4) (перемещение атома при самодиффузии, как стоксово движение шарика в вязкой жидкости), явно неприменимы к случаю самодиффузии в кристаллах и могут оправдываться только для жидких (или аморфных) тел.

С другой стороны, формулы (16) и (11) восходят к соотношению (9), предполагающему наличие внутри тела «вакансий» постоянного размера, что не отвечает действительности в случае жидкости. Следует поэтому полагать, что соотношение (16) будет недействительно для жидких (аморфных) тел и может относиться только к телам кристаллическим.

Укажем также, что отличие между формулами (4) и (11) (или (16)) не сводится к одному лишь изменению порядка величины коэффициента вязкости. Входящие в (11) (а также (16)) линейные размеры ( $L$  или  $a$ ) могут изменяться в процессе вязкого течения, что будет приводить к изменению кинетики явления. Так, в задаче о спекании сферической поры по формулам (5) и (4) получается линейная зависимость радиуса поры  $a$  от времени (если  $\eta = \text{const}$ ), по формуле же (10) линейно с временем уменьшается объём поры.

С учётом этих различий можно с одинаковым успехом описывать эффекты спекания как отвечающие «вязкому течению» или непосредственно самодиффузии.

Обратимся, в частности, к процессу «слияния капель» (т. е. припекания сферических крупинок), расчёт которого дан Френкелем на языке теории вязкого течения, и опишем это явление как непосредственное проявление самодиффузии. При этом заметим, что по условиям симметрии, вариантом той же задачи является припекание одной сферической крупинки к плоскому шлифу. Этот вариант, для которого проще необходимое графическое построение, мы и будем рассматривать (рис. 2).

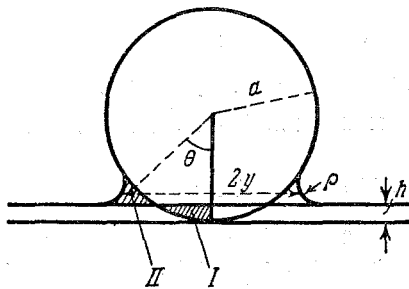


Рис. 2.

Центр капли, отстоявший в начальный момент от плоскости на расстоянии, равном её радиусу  $a$ , после спекания (на протяжении промежутка времени  $t$ ) приблизится к плоскости на отрезок  $h$ . Радиус получившегося круга соприкосновения крупинки и плоскости обозначим через  $y$ . Как видно из рис. 2, припекание означает перераспределение вещества крупинки, а именно, переход его из шарового сегмента  $I$  высоты  $h$  в область кольца  $II$  с наружным диаметром  $y$ . Обозначим радиус кривизны кольцевого слоя  $II$  в плоскости чертежа через  $\rho$ . Избыточная концентрация вакансий вблизи внешней поверхности слоя  $II$  равна

$$\Delta c = \sigma \left( \frac{1}{\rho} + \frac{1}{y} \right) c_0 \frac{\delta^3}{kT} \sim \frac{\sigma}{\rho} c_0 \frac{\delta^3}{kT} \quad (\text{для } y \gg \rho).$$

Поскольку приток атомов в слой  $II$  происходит из слоя  $I$ , градиент концентрации будет по порядку величины равен  $\frac{\Delta c}{y}$  и скорость диффузионного процесса определится уравнением  $D' \frac{\Delta c}{y} S = \frac{dV}{dt}$ , где  $dV = S dy$  — элемент объёма слоя  $II$ , а  $S$  — его наружная поверхность. Таким образом:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{D\delta^3}{kT} \frac{\sigma}{\rho y}. \quad (17)$$

Величину  $\rho$  легко найти, используя соотношение  $\rho + h = \frac{y^2}{2a}$  (см. рис. 2) и условие сохранения объёма при спекании, т. е. равенства объёмов слоёв  $I$  и  $II$ . Приближённо получается:  $\rho = \frac{1}{4} \frac{y^2}{a}$ .

Подставляя это значение в (17) и интегрируя, находим:

$$\frac{y^4}{a} = 16\sigma \frac{D\delta^3}{kT} \cdot t. \quad (18)$$

Для случая припекания двух крупинок все параметры задачи сохраняются, за исключением величины  $\rho$ , которая удваивается. Поэтому в последнем случае действительна формула

$$\frac{y^4}{a} = 8\sigma \frac{D\delta^3}{kT} \cdot t. \quad (18a)$$

С точностью до численного множителя это совпадает с формулой Френкеля (6), если подставить:  $\frac{1}{\eta} = \frac{D\delta}{kT} \frac{\delta^2}{y^2}$ . «Характеристическим» линейным размером является в данном случае  $L = y$ .

#### 4. УСЛОЖНЕНИЕ ЯВЛЕНИЯ СПЕКАНИЯ В ПРАКТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Рассмотренные простейшие задачи отвечают идеализированным условиям как в отношении геометрии системы, так и по имеющим в ней место физическим явлениям.

Для реальных случаев «припекания» двух тел произвольной формы или спекания спрессованного порошка кинетика процесса может отличаться от описанной.

Укажем, например, на отмеченное уже Френкелем торможение процесса заплывания замкнутых пор вследствие накопления в них газов. Пусть имеется образец, спрессованный из порошка. Если прессование производилось не в вакууме, то в порах имеется газ под давлением, равным атмосферному ( $p_0 = 10 \text{ дин/см}^2$ ) или более высоким. Так как спекание обычно осуществляется при температуре  $T_1$ , превышающей температуру прессования  $T_0$ , то при температуре спекания давление газа в замкнутых порах (если отвлечься от диффузии газа через тело) ещё увеличено в  $n = \frac{T_1}{T_0}$  раз. С уменьшением радиуса поры от  $a_0$  до  $a$  это давление

возрастёт от  $np_0$  до  $p = np_0 \frac{a_0^3}{a^3}$ , и когда избыток давления над атмосферным  $p_0 \left( n \frac{a_0^3}{a^3} - 1 \right)$  достигнет капиллярного «отрицательного» давления, действующего на внутреннюю поверхность поры, т. е. при

$$p_0 \left( n \frac{a_0^3}{a^3} - 1 \right) = \frac{2\sigma}{a}, \quad (19)$$

уменьшение радиуса поры прекратится и больше не будет иметь места.

В каждый данный момент скорость спекания определяется превышением капиллярного давления над давлением газа, т. е. будет определяться уравнением

$$\frac{da}{dt} = -\frac{2\sigma}{a} \frac{\delta^3}{kT} D \left[ 1 - \frac{p_0 n}{2\sigma} \frac{(a_0^3 - a^3)}{a^2} \right], \quad (20)$$

являющимся обобщением уравнения (10).

Условие (19) показывает, что в случае пор с достаточно большим начальным радиусом может идти не спекание, а обратный ему процесс увеличения объема поры, если капиллярное давление меньше давления газа внутри поры. Приняв, например,  $\sigma \sim 10^3 \text{ дин/см}$ ,  $p_0 = 10^6 \text{ дин/см}^2$  и  $n = \frac{3}{2}$ , находим из (19):

$$1 > \left( \frac{a}{a_0} \right)^2 = \frac{np_0 a_0}{2\sigma} \left( 1 - \frac{a^3}{na_0^3} \right) = \frac{3}{4} 10^3 a_0 \left( 1 - \frac{2a^3}{3a_0^3} \right),$$

откуда видно, что поры диаметром больше чем  $4 \cdot 10^{-2} \text{ мм}$  (при наличии в них газа указанного давления) будут расширяться, вызывая уменьшение плотности тела до достижения равновесного диаметра, удовлетворяющего условию (19). При  $2a_0 = 2 \cdot 10^{-1} \text{ мм}$  равновесный диаметр будет  $\sim 2,8 \cdot 10^{-1} \text{ мм}$ . Для пор с  $2a_0 \leq 4 \cdot 10^{-2} \text{ мм}$  спекание будет иметь место, но оно остановится при достижении равновесного радиуса; например, для  $2a_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ мм}$ ,  $2a_p \sim 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ мм}$ .

В сделанных подсчетах пренебрегается диффузией газа через тело. С учетом диффузии эффект торможения окажется уменьшенным\*).

Укажем далее на эффект неравномерного зарастания пор различного размера. В идеализированном случае, когда поры являются сферическими, имеют одинаковый радиус  $a$  и расположены на больших расстояниях  $R_i \gg a$  друг от друга, как уже указывалось, объем каждой из них должен уменьшаться с постоянной скоростью, так что относительное изменение объема тела, содержащего  $N$  пор в  $1 \text{ см}^3$ , будет определяться формулой (ср. (10))

$$\frac{\Delta V}{V_0} = 8\pi\sigma \frac{N\delta^3}{kT} Dt, \quad (21)$$

причем число пор  $NV_0$  будет сохраняться неизменным. Однако если тело содержит поры различного размера, то неизбежен процесс увеличения объема крупных пор, сопровождаемый полным зарастанием прилегающих к ним мелких пор. Действительно,

\*) Если коэффициент «гетеродиффузии» газа через тело существенно превышает коэффициент самодиффузии вещества, наличие газа практически не будет тормозить явления спекания.

вблизи мелких пор повышение концентрации «вакансий» будет больше, чем в окрестности крупных (ср. формулу (9)). Следовательно, внутри тела возникнут на сравнительно небольших расстояниях (между порами) довольно значительные разности концентраций «вакансий», которые приведут к диффузионным потокам атомов от крупных пор к мелким. Это и означает, что мелкие поры будут зарастать, а крупные увеличиваться. Описанный процесс может привести к уменьшению числа пор в единице объема  $N$ , т. е. замедлению спекания тела в целом (уменьшению скорости объемной «усадки»  $\frac{\Delta V}{V_0}$ ).

Отмеченное явление может быть ещё усложнено наличием газа в порах. Поскольку при спекании мелких пор давление газа в них будет повышаться быстрее, чем в крупных, возникнет и диффузия газа из мелких пор в крупные; при этом процесс укрупнения пор и уменьшения их общего числа будет развиваться, но, возможно, медленнее, чем при отсутствии газа.

Спекание пористого тела, содержащего поры различного размера, вообще представляет собой более сложное явление, не описанное пока теоретически достаточно полно. Решение вопроса о том, какое получается внутри тела распределение концентрации вакансий и как оно меняется по времени (наряду с изменением распределения пор по размерам, а также локализации пор), ещё не получено.

И для случая, когда все поры имеют одинаковый диаметр, явление может протекать более сложно, чем это было выше описано. Если размеры тела велики, может иметь место неравномерное спекание — более значительное у части тела, прилегающей к внешней поверхности («вакансии» успевают продиффундировать из неё раньше). В очень больших телах спекание должно происходить так, что сперва вблизи поверхности возникнет совершенно спёкшаяся (плотная) корка, которая дальше будет утолщаться<sup>8</sup>.

В реальных системах может иметь место замедление спекания, обусловленное наличием прослоек, препятствующих самодиффузии, например прослоек окислов в спрессованных металлических порошках. Впрочем, если спекание ведётся в восстановительной атмосфере (и имеет место восстановление окислов до металлического состояния), процесс идёт даже более быстро, чем в системе, не содержащей окислов<sup>30</sup>, так как кристаллическая решётка металла, образующегося при восстановлении, получается неравновесной и явления самодиффузии протекают в ней быстрее (ср. ниже).

Мы не останавливались пока на вопросе о зависимости скорости спекания от одновременно идущих процессов отжига и рекристаллизации (в связи с наличием искажений кристаллической решётки). К нему мы вернёмся ниже. Укажем лишь на то, что



детали геометрических условий при спекании если и влияют на кинетику явления, то несущественным образом. Можно, например, сравнить скорость заполнения объёма так называемых «незамкнутых» пор, имеющих разную форму. Если эти поры будут полусферическими, — кинетика уменьшения их объёма (по крайней мере на первой стадии) будет такой же, как для замкнутых сферических пор, т. е. описывается формулой (10), согласно которой скорость изменения объёма постоянна во времени (при  $D = \text{const}$ ). Незамкнутые поры или «поверхностные впадины», образованные контактом сферических частиц, радикально отличаются по форме от «полусферических» пор; для них кинетика зарастания даётся уравнением (18а), внешне не похожим на формулу (10). Но если подсчитать при помощи (18а) скорость заполнения свободного объёма между сферическими частицами, то выясняется, что эта скорость: а) постоянна во времени и б) с точностью до численно-го коэффициента такая же, как в случае «полусферических» пор.

#### 5. НЕКОТОРЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О СКОРОСТИ СПЕКАНИЯ

В связи с упомянутыми выше возможными осложнениями кинетики спекания различными побочными явлениями, при сравнении теоретических выводов с опытом привлекают внимание прежде всего экспериментальные исследования, относящиеся к явлению «припекания», и притом такие, где непосредственно выполнены определения изменения контура соприкасающихся тел.

К числу указанных исследований принадлежит работа Г. Кучинского<sup>11</sup>, опубликованная в 1949 г. Автор наблюдал за припеканием сферических крупинок Cu и Ag к плоским шлифам соответствующих металлов. Крупинки Cu имели диаметр от 4 до 100  $\mu$ . Опыт с ними вёлся так, что после разделения на три фракции: а)  $> 35 \mu$ , б)  $15-35 \mu$  и в)  $< 15 \mu$ , частицы одной фракции располагались на поверхности медного же шлифа и подвергались нагреву разной продолжительности при различных температурах в атмосфере водорода.

После нагрева шлиф с припечёнными к нему крупинками покрывался бакелитом и шлифовался с торца так, чтобы получалось сечение крупинок по диаметру в месте контакта со шлифом. Сечение исследовалось под микроскопом, причём, с помощью окулярного микрометра измерялись: 1) диаметр крупинок, 2) длина «хорды», по которой осуществилось припекание крупинки со шлифом. Для получения большей точности шлифование производилось постепенно, причём на промежуточных этапах также выполнялись промеры диаметра частиц; отсчёт длины «хорды» производился при максимальном измеренном значении диаметра данной частицы.

Важной особенностью проведённых измерений явилось использование крупинки предварительно отожжённых (в атмосфере водорода) при  $900^\circ$  на протяжении 18—24 часов (во избежание взаимного касания частицы при отжиге погружались в угольный порошок). Автор работы пишет, что отжиг выполнялся для восстановления возможно имевшихся окислов. Но помимо этого результата, отжиг, несомненно, приводил также к снятию искажений решётки, т. е. восстановлению равновесного коэффициента самодиффузии (ср. ниже).

Надёжные измерения удалось произвести, лишь применяя крупинки первых двух упомянутых выше фракций. Крупинки диаметром  $< 10 \mu$  оказывались менее совершенную сферическую форму и дали большой разброс измеренных значений.

Автор приводит в работе лишь данные обработки средних значений, указывая, что в каждом опыте (при данной температуре и продолжительности нагрева) измерения производились минимум над десятью крупинками.

Аналогичные измерения были выполнены над крупинками серебра, припекавшимися к серебряному шлифу. При этом применялись крупинки большого размера ( $\sim 350 \mu$ ); нагревание производилось на воздухе.

Результаты измерений длины хорды ( $y$ ), по которой осуществилось припекание, автор сравнивал с расчётными значениями, основанными на различных представлениях.

Ему были известны работа Френкеля<sup>6</sup> и работа<sup>8</sup>, в которой изложена диффузионная теория спекания. Кроме того, в качестве возможных механизмов припекания он рассматривает ещё залонные прикортактной области: а) путём испарения атомов с выпуклых частей крупинок и конденсации их на вогнутой поверхности (где равновесная упругость пара меньше) и б) путём «поверхностной» диффузии. Оба последних механизма отмечены ещё в работе<sup>8</sup>, где указано на то, что они должны иметь подчинённое значение.

К сожалению, Г. Кучинский допустил при изложении теоретических формул ряд ошибок, которые придётся ниже исправить.

Для временной зависимости  $y$  по теории вязкого течения им приводится формула Френкеля<sup>6</sup>:

$$\frac{y^2}{a} = \frac{3}{2} \frac{\sigma t}{\eta} \quad (22a)$$

Соответствующую формулу для  $y$  по диффузионной теории он попытался вывести сам, используя расчёты, приведенные в<sup>8\*</sup>),

\*) Отметим, что только в своей первой статье<sup>11</sup> Кучинский ссылается (хотя и не вполне и некорректно) на работу<sup>8</sup>, откуда он заимствовал описание диффузионного механизма спекания (повышение концентраций вакансий вблизи вогнутой поверхности) и основные формулы для расчёта частной

причём получил результат:

$$\frac{y^5}{a^2} = \frac{40\sigma\delta^3}{kT} Dt, \quad (22б)$$

являющийся неверным, как видно из предыдущего изложения (ср. формулу (18а) § 3).

Ошибка Кучинского в данном вопросе обусловлена тем, что он положил при расчёте градиент концентрации равным по порядку величины  $\frac{\Delta c}{\rho}$ , в то время как в данной задаче  $|\text{grad } c| \sim \frac{\Delta c}{y}$ . Правильная формула для этого случая (см. (18а)) имеет вид:

$$\frac{y^4}{a} = \frac{8\sigma\delta^3}{kT} Dt. \quad (22в)$$

Кучинский приводит ещё формулы зависимости  $y = y(t)$  для случая «испарения и конденсации»:

$$y^3 = Kt \quad (22г)$$

( $K$  — константа), а также случая «поверхностной диффузии»:

$$\frac{y^7}{a^3} = \frac{5\sigma\delta^4}{kT} D_n t. \quad (22д)$$

В последней формуле через  $D_n$  обозначен коэффициент поверхностной диффузии. И при выводе формул (22г) и (22д) Кучинским допущены ошибки, в результате чего обе формулы неверны и должны быть заменены следующими \*):

а) случай «поверхностной диффузии»:

$$\frac{y^3}{a^2} \left( \left| \ln \frac{y}{2a} \right| + \frac{1}{6} \right) = \frac{4\sigma\delta^4 D_n t}{kT}, \quad (22е)$$

б) случай «испарения и конденсации»:

$$y^7 \sim Kt. \quad (22ж)$$

задачи о припекании шара к плоскости. Хотя и постановка данной частной задачи явно взята у Френкеля<sup>6</sup>, в последующих статьях Кучинского (см., например,<sup>12</sup>) диффузионная теория спекания упоминается как «выдвинутая и разработанная Г. Кучинским». Непонятным образом это, решительно расходящееся с действительностью, утверждение повторено в статьях не только зарубежных<sup>13, 14, 16</sup>, но и отдельных советских авторов<sup>15</sup>.

\*) Вывод формул кинетики припекания шара к плоскости.

а) Случай поверхностной диффузии. Уравнение Лапласа для установившегося распределения концентрации  $\nabla^2 c = 0$  в двумерном случае — на поверхности сферы — сводится к

$$\frac{\partial^2 c}{\partial \theta^2} + \text{ctg } \theta \frac{\partial c}{\partial \theta} = 0.$$

Решение можно записать в виде  $c = A \ln \text{tg } \frac{\theta}{2} + B$ . Взяв граничные усло-

Для бóльшей ясности приводим в таблице сводку разных формул временной зависимости  $y$  при различном механизме припекания (по Кучинскому и в исправленном виде).

Таблица 1

Механизм «припекания»	Зависимость $y = y(t)$		Примечание
	исправленный расчёт	по Кучинскому	
1. Вязкое течение по Френкелю (при постоянном коэффициенте текучести) . . .	$y^2 \sim t$	$y^2 \sim t$	Займствовано Кучинским из <sup>5</sup>
2. Объёмная диффузия	$y^4 \sim t$	$y^5 \sim t$	
3. Поверхностная диффузия . . . . .	$y^6 \ln \frac{y}{2a} \sim t$	$y^7 \sim t$	
4. Испарение и конденсация . . . . .	$y^7 \sim t$	$y^3 \sim t$	

вия  $c = c_1$  при  $\theta = \theta_1$  и  $c = c_0$  при  $\theta = \frac{\pi}{2}$ , определим:

$$\text{grad } c = \frac{1}{a} \frac{\partial c}{\partial \theta} = \frac{1}{y} \frac{c_1 - c_0}{\ln \frac{y}{2a}}$$

(на поверхности сферы; обозначения те же, что и в § 3, см. рис. 2; использовано соотношение  $y = a \sin \theta$ ). Приравняв поверхностный поток

$2\pi y D_n' \text{ grad } c \cdot \delta$  скорости изменения объёма приконтактной полости

$\frac{dV}{dt} \cong \frac{\pi}{a} y^3 \frac{dy}{dt}$ , получаем (с учётом соотношения  $c_1 - c_0 = \frac{\sigma \delta^3}{\rho k T} c_0$ ):

$$\frac{4\sigma \delta^4 D_n}{kT} = \frac{y^5}{a^2} \ln \frac{y}{2a} \frac{dy}{dt},$$

откуда после интегрирования следует (22е).

б) Случай испарения и конденсации. Понижение упругости пара вблизи вогнутой поверхности приконтактной области (радиуса  $\rho$ ) составляет

$$\Delta p \sim \frac{\sigma \delta^3}{kT} \frac{\rho}{r}$$

( $\rho$  — упругость пара над плоской поверхностью). Испарение идёт с поверхности сферы  $\cong 2\pi a^2$ ; конденсируется пар на поверхности  $\sim 2\pi^2 y \rho$ ; поток пара  $q \sim \Delta p \frac{a^2}{y \rho} = k' \frac{a^4}{y^3}$ . Скорость изменения объёма приконтактной области

$$\frac{dV}{dt} \sim \frac{\pi}{a} y^3 \frac{dy}{dt} = 2\pi^2 y \rho q.$$

Подставив значение  $q$ , получаем формулу (22ж) текста.

Сравнение экспериментальных данных с расчётом производилось Кучинским следующим образом. Усреднённые экспериментальные значения  $y$ , отвечающие различным изотермическим выдержкам, откладывались в логарифмическом масштабе на графике в функции  $\ln t$ . Угол наклона получавшихся прямых давал возможность определить показатель степени в соотношении  $y^n \sim t$  и таким путём указать механизм припекания.

Экспериментально Кучинским были найдены значения  $n$ , близкие к 5 (4,5—5,0 в случае  $\text{Cu}$  при температуре 700—900°С; 5,4—4,9 в случае  $\text{Ag}$  при температурах 500—800°С), что совпадало с показателем степени, отвечающим объёмной диффузии, по его неверному расчёту. В свете внесённых выше исправлений следует считать, что в действительности наряду с объёмной диффузией в опытах Кучинского имела место поверхностная диффузия, а также, возможно, испарение с последующей конденсацией\*).

Это обстоятельство обнаружилось и при обработке Кучинским данных опытов, относящихся к различным температурам (использованных для определения коэффициента самодиффузии). На графиках  $\lg D$  в функции  $\frac{1}{T}$  не получилось удовлетворительных прямых линий; точки сильно разбросаны и (для образцов  $\text{Cu}$ ) обнаруживают систематические отклонения в сторону увеличения  $D$  при низких температурах (больших  $\frac{1}{T}$ ), особенно для крупнок малого диаметра. Кучинский сам толкует эти отклонения, как отвечающие эффекту поверхностной диффузии.

Нужно, впрочем, заметить, что разброс точек на всех графиках у Кучинского чрезмерно велик, так что количественные результаты, которые он приводит (например, совпадающие у него значения теплот активации объёмной и поверхностной самодиффузии  $\text{Cu}$  56 000 кал/моль), не обладают должной убедительностью.

Для надёжной проверки количественных соотношений между основными имеющими место эффектами — объёмной и поверхностной самодиффузией — измерения должны быть выполнены более тщательно и обработаны по исправленным формулам.

Итак, на основании имеющихся литературных данных по экспериментальному исследованию «припекания» пока можно сделать только качественное заключение, что это явление протекает путём объёмной и поверхностной самодиффузии, причём последняя (а также возможно испарение с последующей конденсацией) скапливается на ранних стадиях процесса и при малых  $a$ .

\*) Согласно формулам (22е) и (22ж) эффекты поверхностной диффузии, а также испарения и конденсации должны быть относительно более заметными при малых  $t$  (на ранней стадии процесса) и для небольших значений  $a$  (при малом радиусе кривизны).

Отсутствует полная определённости также в опубликованных до последнего времени результатах исследования эффекта спекания у спрессованных порошков.

Наиболее систематически выполнены измерения кинетики изотермической усадки у спрессованных порошков чистых металлов<sup>17, 18, 19</sup>. Общим результатом всех исследований является установление непостоянства скорости усадки. Опыт показывает, что объёмная усадка постепенно замедляется во времени, если температура, при которой осуществляется спекание, поддерживается постоянной. Повысив температуру, можно увеличить скорость усадки, но далее (при постоянной температуре) процесс вновь замедляется. По вопросу о законе зависимости скорости усадки от времени данные различных авторов расходятся. Предлагалось<sup>17</sup> экспоненциальное уравнение для скорости усадки:

$$\frac{1}{V_0} \frac{d(\Delta V)}{dt} \cong M \cdot e^{-\beta t}, \quad (23)$$

где  $M$  и  $\beta$  — константы.

Ивсенсен<sup>18</sup> на основании своих экспериментальных данных выдвинул другое уравнение, описывающее изменение пористости  $v$  (т. е. фактически и усадки) с течением времени по закону:

$$v = v_0 (qmt + 1)^{-\frac{1}{m}}. \quad (24)$$

Эмпирические значения двух констант  $m$  и  $q$ , входящих в (24), оказались не целочисленными и меняющимися от образца к образцу. Температурная зависимость величин  $m$  и  $q$  и связь с обработкой образцов не устанавливались.

В работе<sup>19</sup> объёмная изотермическая усадка образцов, спрессованных из порошков меди электрического происхождения, была описана уравнением

$$\frac{\Delta V}{V_0} = A(1 - e^{-at}) + Bt, \quad (25)$$

причём делалась попытка истолковать константы  $A$  и  $B$  в соответствии с диффузионной теорией спекания.

В дальнейшем, однако, выяснилось, что экспериментальные данные, обобщением которых явилось уравнение (25), не соответствуют строго изотермическим условиям; эффект усадки до достижения заданной изотермической выдержки оказывается сравнимым с имеющим место при выдержке, если образец сразу нагревается до температуры, превышающей 500—600°С. Это обстоятельство легко уясняется, если учесть сказанное выше о замедлении усадки во времени; скорость усадки является наибольшей в начальный момент и спадает значительно за время того же порядка, что и время нагрева образцов.

Отмеченный недостаток относится также к экспериментальным данным, полученным в работах<sup>17</sup> и <sup>18</sup>, поскольку изотермические выдержки осуществлялись и здесь путём нагрева сразу до заданных высоких температур.

Истинную закономерность кинетики изотермической усадки спрессованных порошков удалось определить только в самое последнее время, в опытах с применением ступенчатого нагрева при малой величине температурной ступени (5)–100°С). Об этих опытах будет сказано ниже.

Здесь отметим ещё, что кроме исследования усадки в литературе недавно появились сообщения<sup>20, 21</sup> об измерениях газопроницаемости (в условиях кнудсеновского потока, т. е. в разреженном газе) у насыпных и спрессованных порошков металлов, подвергнутых нагреванию (спеканию).

По данным измерений, с помощью формулы, предложенной Дерягиным<sup>22</sup>,

$$S = k \frac{v^2}{Q} \frac{dp}{dx}$$

( $v$  — объёмная пористость тела,  $\frac{dp}{dx}$  — градиент давления,  $Q$  — поток газа,  $k$  — постоянная) вычислялась поверхность так называемых открытых пор  $S$ . Автор считает формулу Дерягина абсолютно точной и оценивает величину ошибки в значении  $S$  как обусловленную только погрешностью измерений  $v$ ,  $Q$  и  $\frac{dp}{dx}$  ( $\sim 3\%$ !), в то время как в действительности по формуле определяется среднее значение отношения  $\frac{d^4 l^2}{d^3 l}$  к  $d^3 l$  ( $d$  — диаметр пор,  $l$  — длина), т. е. фактически оценивается только порядок величины  $S$ . Оказалось, что изменение определённой указанным способом величины  $S$  протекает параллельно усадке, что и должно соответствовать «заплыванию» так называемых открытых пор (состояние «закрытых» пор при измерении газопроницаемости не улавливается). В работе<sup>15</sup> получены также подробные данные об изменении величины  $S$  в процессе изотермического спекания у образцов, спрессованных из порошков некоторых металлов (Cu, Fe, Ni), находившихся в разном начальном состоянии. Однако изотермические выдержки осуществлялись, как и в работах<sup>17, 18, 19</sup>, путём внезапного нагревания сразу от комнатной температуры до заданной, почему и здесь истинная кинетика изотермического процесса осталась не раскрытой\*). Тем не менее, содержащиеся в рабо-

\*) В статьях<sup>15, 21</sup> выдвинуто также «новое» объяснение явления спекания, согласно которому усадка состоит в «сближении» и более плотной «укладке» частиц порошка после устранения «шероховатости» на их поверхности (путём поверхностной диффузии). По существу, при правильной формулировке, это положение не отличалось бы от выводов теории вяз-

тах<sup>15, 20, 21</sup> экспериментальные результаты измерений поверхности «открытых» пор представляют определённый интерес. Они показывают, что кинетика уменьшения «открытой» пористости совпадает с кинетикой измерения «полной» пористости (включая и закрытые поры), т. е. что осложняющие обстоятельства, которые могли бы иметь место в случае закрытых пор (например, влияние газа; ср. выше), практически не сказываются существенным образом на ходе процесса.

Перейдём теперь к краткому изложению результатов исследования кинетики изотермического спекания спрессованных порошков в условиях ступенчатого нагрева<sup>16</sup>. Исследованию подверглись образцы, спрессованные из порошков меди, полученных электролитически, и из порошков железа, восстановленных из окислы. Кинетика усадки наблюдалась с помощью чувствительного dilatометра, отличавшегося весьма малой тепловой инерцией.

Нагрев велся сперва сразу до 400°С (ниже этой температуры не наблюдалось практически ощутимой усадки) и далее ступенчатым образом через каждые 50° (в некоторых опытах через 100°). В данном опыте на каждой ступени давалась одинаковая изотермическая выдержка  $t_0$ ; в различных опытах эта выдержка была разной (от 2,5 мин. до 20 мин.), но всегда существенно превышала время, требовавшееся для нагрева на одну ступень (~30 сек.). Отсчёты усадки производились через 30 сек. Образцы, имевшие начальную пористость ~30%, доводились при спекании до пористости ~3—4%.

Основные результаты опытов оказались следующими:

а) Если отложить на графике полную усадку, достигнутую при данной температуре (т. е. сумму величины усадки при всех

кого течения Френкеля, ибо если фиксировать внимание на отдельных частицах, то, по Френкелю, усадка и состоит во взаимном сближении частиц, сопровождаемом изменением их формы (в результате «вязкого» течения под действием сил поверхностного натяжения). При этом, конечно, подразумевается изменение формы, не сводящееся только к устранению «шероховатости» поверхности, а касающееся и частиц в целом; оно имеет место всюду, где это приводит к уменьшению свободной поверхности. Следовательно, «новое» объяснение отличается лишь произвольным пренебрежением изменением формы частиц, т. е. эффектом, без которого плотное заполнение частицами объёма невозможно. Вопрос о возможной роли поверхностной диффузии в процессе спекания уже освещался выше (см. также § 9, примечание).

Заметим ещё, что в расчёт, приведённый в статье<sup>15</sup>, повидимому, вкратились ошибки, так как окончательная формула для кинетики усадки (отвечающей взаимному сближению частиц, после снятия «шероховатости» их поверхности путём поверхностной диффузии) даётся в виде:

$$\frac{\Delta\tau}{\tau + \Delta\tau} = D_y t \quad (\tau - \text{пористость, } \Delta\tau - \text{изменение пористости за время } t, \\ D_y - \text{коэффициент диффузии усадки}).$$

Здесь размерности правой и левой части не совпадают.



предшествующих температурах и данной) в функции  $\sqrt{t_0}$ , то получается с хорошей точностью линейная зависимость при каждом значении температуры. Обозначая усадку за время  $t_0$  при температуре  $T$ , через  $(\frac{\Delta V}{V_0})_{T, t_0} = y_{T, t_0}$ , можно этот результат записать в виде

$$R = \sum_T y_{T, t_0} = m(T) + \sqrt{t_0} n(T). \quad (26)$$

Кривые  $R = R(\sqrt{t_0})$ , а также  $m(T)$  и  $n(T)$  для образцов Си показаны на рис. 3 и 4.

б) Величина усадки при данной температуре  $y_{T, t}$  зависит от времени  $t$  при больших  $t$  практически по закону  $y_{T, t} \sim \sqrt{t}$ . При малых  $t$  (начиная от  $t=0$ ) указанная зависимость переходит в линейную  $y_{T, t} \sim t$ . На графике  $y_{T, t} = f(\sqrt{t})$  при малых  $\sqrt{t}$  наблюдается параболическая зависимость, переходящая при больших  $\sqrt{t}$  в линейную. Два таких графика ( $t_0=10$  мин. и  $t_0=20$  мин.) приводятся на рис. 5а и 5б.

Выясняется, таким образом, что пропорциональность  $\sqrt{t}$  является основным видом временной зависимости усадки.

Применяя для описания усадки спрессованного порошка формулу диффузионной теории (21) (стр. 515), по которой  $y_{T, t} \sim Dt$ , мы видим, что согласие экспериментальных данных с теоретическим расчётом может получиться, только если принять, что коэффициент самодиффузии не постоянен во времени и меняется (при

больших  $t$ ) по закону  $D \sim \frac{1}{\sqrt{t}}$ . Непостоянство коэффициента самодиффузии может означать только изменение состояния

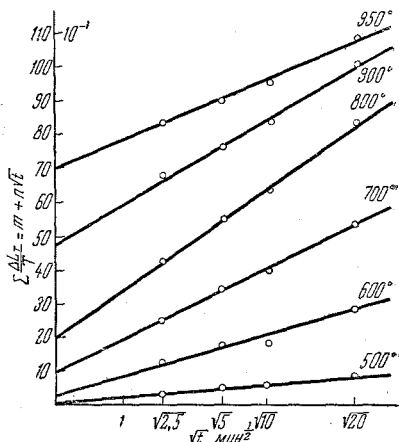


Рис. 3. Кривые полной усадки при ступенчатом нагреве в зависимости от  $\sqrt{t_0}$  ( $t_0$ —длительность ступеней; образцы, спрессованные из медного порошка электролитического происхождения; начальная пористость образцов  $\sim 30\%$ ).

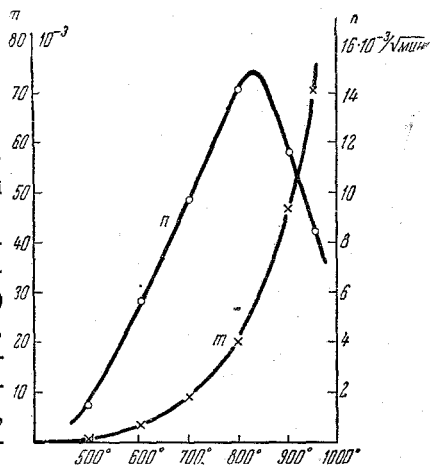


Рис. 4.

вещества, т. е. протекание кроме спекания ещё и других процессов. Измерение теплоёмкости спрессованных порошков металлов показывает<sup>24</sup>, что при нагревании таких объектов, имеет место выделение некоторой избыточной энергии, что соответствует неравновесному исходному состоянию, т. е. наличию искажений кристаллической решётки\*). Снятие искажений кристаллической решётки при нагревании есть так называемый процесс отдыха. Отсюда следует, что переменное во времени значение коэффици-

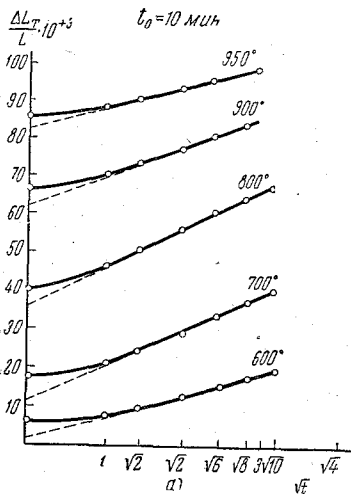


Рис. 5а. Ход усадки на протяжении каждой ступени нагрева (по оси абсцисс отложен  $\sqrt{t}$ ;  $t = 10$  мин.).

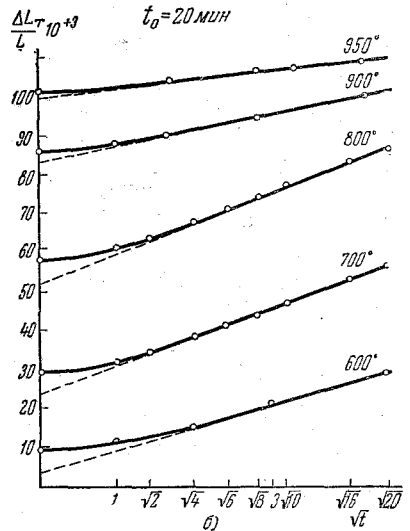


Рис. 5б. То же, что и на рис. 5а, для  $t_0 = 20$  мин.

ента самодиффузии, отвечающее наблюдаемой кинетике спекания, должно быть обусловлено процессом отдыха, протекающим одновременно со спеканием. Таким образом, явление спекания в реальной неравновесной системе оказывается неотделимым от процесса отдыха. Правильное описание кинетики спекания можно получить только при учёте обусловленного отдыхом изменения коэффициента самодиффузии. К этому мы обратимся ниже.

Целесообразно, однако, предварительно изложить вопрос о соответствии эксперименту остальных величин, входящих в расчётные формулы, описывающие спекание, и прежде всего капиллярного давления, определяемого поверхностным натяжением.

\*) Количество выделяющегося при нагревании у спрессованных порошков тепла в десятки раз превышает отвечающее эффекту сокращения поверхности при образовании сплошного тела из порошка; поэтому указанное тепло практически является только мерой распределённых в объёме тела искажений.

## 6. СПЕКАНИЕ КАК ВИД ДИФФУЗИОННОГО КРИПА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИЛ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДИФФУЗИОННОГО КРИПА. СПЕКАНИЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ. КРИП СПЛОШНЫХ ТЕЛ.

Выше уже указывалось на соотношение между двумя описаниями спекания: а) как «вязкого течения» (под действием сил поверхностного натяжения) и б) как направленного диффузионного перемещения атомов под влиянием разности концентраций вакансий, обусловленных капиллярным давлением. При условии (16) оба описания являются для кристаллических тел идентичными, так как дифференциальные уравнения самодиффузии и вязкого течения оказываются при этом одинаковыми.

Но эквивалентность дифференциальных уравнений означает не только совпадение решения той или иной частной задачи (характеризуемой формой тела, его поверхностью, приложенными внешними силами и т. п.), а отвечает общей связи явлений «вязкого течения» и направленной самодиффузии. Легко понять, что в силу уравнений (12) и (15) и при воздействии других, не капиллярных тел, в кристаллических телах должны возникать явления «вязкого течения», состоящие в направленной самодиффузии, причём между коэффициентами вязкости и самодиффузии будет иметь место соотношение (16). Иначе говоря, в кристаллических телах под действием внешних сил должна осуществляться особая деформация, протекающая путём диффузионного перемещения атомов и феноменологически сходная с вязким течением. Мы будем называть эту деформацию диффузионным крипом. Спекание есть частный случай диффузионного крипа (или ползучести), имеющий место под действием сил поверхностного натяжения.

Нужно подчеркнуть, что диффузионный крип не имеет ничего общего с обычной пластической деформацией в кристаллах, протекающей путём так называемых скольжений (или двойникования), т. е. процессов, включающих одновременное (совместное) перемещение значительных групп атомов. Деформация путём скольжений приводит, как известно, к структурным изменениям (появление искажений кристаллической решётки) и изменению физических свойств, в частности, — механических (так называемое упрочнение), что в свою очередь оказывает влияние на дальнейший ход деформации. Подобного рода эффекты отсутствуют при диффузионном крипе.

Только сопутствующее пластической деформации явление отдыха, возникающее при достаточном нагревании пластических деформированных кристаллических тел (и сводящееся к снятию искажений решётки, а также изменений физических свойств, обусловленных предыдущей деформацией), осуществляется при помощи процессов диффузионного типа, близких к имеющим место

при крипе. Заметим также, что деформация скольжением или двойникованием начинается лишь тогда, когда величина приложенных к телу напряжений превышает некоторый предел текучести; такой предел отсутствует для диффузионного крипа.

Вполне определённо и точно отметил отличие диффузионного крипа в кристаллах от обычной пластической деформации ещё Я. И. Френкель<sup>3</sup>.

Закономерности диффузионного крипа содержатся в приведённых выше уравнениях направленной самодиффузии (12) или «вязкого течения» (15), при условии выполнения соотношения (16). Нужно однако заметить, что последнее соотношение является лишь оценочным и может включать ещё безразмерные коэффициенты, различные для отдельных частных задач. Предпочтительно поэтому при решении конкретных задач исходить из уравнения самодиффузии; характеристические линейные размеры и численные коэффициенты будут определены при этом более надёжно (ср., например, приводившиеся выше решения для задачи о припекании шара к плоскости).

Диффузионный крип, конечно, должен осуществляться как в сплошных, так и в пористых телах и вызываться не только действием капиллярных, но также и других, например приложенных извне, сил. Когда действующие силы превышают предел текучести, кроме крипа будет иметь место и обычная пластическая деформация, могущая (особенно при низких температурах) значительно превышать величину крипа. Экспериментально эффект крипа может быть отделён, если приложенные напряжения снизить до значений, меньших предела текучести. Нужно также заметить, что содержащийся в уравнениях (12), а также (15) (неявно, через посредство  $\eta$ ) коэффициент самодиффузии  $D$  даже при постоянной температуре не всегда является константой; при наличии искажений кристаллической решётки  $D$  будет существенно меняться во времени (если тело нагрето до температуры, при которой с заметной скоростью протекают явления самодиффузии, т. е. заметен крип).

Таким образом, кинетика явления крипа может оказаться довольно сложной.

Следует указать на один вид напряжённого состояния, при котором крип не должен иметь места — это случай однородного всестороннего сжатия (при этом в точках тела отсутствуют разности давлений, могущие обусловить разности равновесных концентраций вакансий). Так как всестороннее сжатие характеризуется равенством нулю напряжений сдвига, то отсюда нетрудно сделать вывод, что диффузионный крип осуществляется только под действием напряжений сдвига, что, впрочем, как хорошо известно<sup>25</sup>, следует из уравнений вязкого течения (15), описывающих крип.

Осуществить однородное всестороннее сжатие у пористого тела практически можно только в том случае, если тело содержит лишь так называемые открытые поры (соединяющиеся «каналами» с внешней поверхностью); названное напряжённое состояние будет достигнуто у указанного тела при помещении в газовую среду, находящуюся под давлением. Если же тело содержит и закрытые поры, внутри которых давление отличается от давления в газовой среде, конечно, возникнет крип, который приведёт (в зависимости от знака разности полных давлений, включая капиллярное) к заплыванию или расширению закрытых пор.

Исследование явления крипа при совместном действии внешних и капиллярных сил может представлять интерес для проверки правильности развитых выше положений. Остановимся поэтому несколько подробнее на разборе вопроса о крипе у пористого тела, к которому приложены внешние силы. Возьмём простейший случай. Пусть на всей внешней поверхности тела, содержащего как открытые, так и закрытые поры, приложено (например, механическим путём) однородное давление  $p$ . Конечно, элементы тела отнюдь не будут находиться при этом в состоянии, отвечающем истинному всестороннему сжатию. Чтобы определить напряжённое состояние, добавим мысленно на внутренней поверхности тела две системы взаимно уравнивающих (в каждой точке) сил: а) совокупность сил, создающих на внутренней поверхности однородное давление той же величины, которое имеется на внешней поверхности и б) совокупность сил, равных в каждой точке силам системы а), но противоположных им по знаку. Равновесие и напряжённое состояние тела от одновременного введения систем сил а) и б) не изменится.

Силы системы а) вместе с однородным давлением на внешней поверхности приведут к осуществлению во всех точках тела истинного всестороннего давления, не вызывающего крипа.

Остающиеся силы системы б) эквивалентны приложенному к внутренней поверхности тела «отрицательному» давлению величины  $p$ .

Под действием суммы этого давления и отрицательного давления  $2p \frac{1}{a}$ , обусловленного капиллярными силами ( $a$  — радиус кривизны внутренних пор), должен иметь место (в заметной степени при надлежащих температурах) крип, результатом которого в данном случае будет спекание.

Скорость процесса спекания будет увеличена, сравнительно с получающейся у того же тела в отсутствии внешнего давления. Количественную оценку увеличения нетрудно выполнить для идеализированного случая, когда тело содержит поры (открытые или закрытые) одного и того же радиуса кривизны  $a$ . В отсутствие внешнего давления изменение радиуса поры даётся уравнением (10).

Если же приложено (к наружной поверхности тела) всестороннее давление  $p$ , кинетика процесса будет описываться соотношением

$$\frac{da}{dt} = -\frac{D\delta^3}{kT} \frac{1}{a} \left( \frac{2\sigma}{a} + p \right) = -\frac{2D\delta^3}{kT} \frac{\sigma}{a^2} \left( 1 + \frac{ap}{2\sigma} \right), \quad (27)$$

являющимся обобщением уравнения (10) для данной задачи. В отличие от (10), согласно (27) объем поры изменяется нелинейно с течением времени (добавка  $\frac{pa}{2\sigma}$  в скобке правой части уменьшается вместе с  $a$ ).

Интегрируя уравнение (27), находим:

$$\frac{2D\delta^3}{kT} \sigma t = \frac{1}{2K} (a_0^2 - a^2) - \frac{a_0 - a}{K^2} + \frac{1}{K^3} \ln \frac{1 + Ka_0}{1 + Ka}, \quad (27a)$$

где обозначено  $K = \frac{p}{2\sigma}$ . При  $K \rightarrow 0$  правая часть (27a) стремится к значению, отвечающему уравнению (10), а именно к величине  $\frac{a_0^3 - a^3}{3}$ . Если же  $Ka_0$  велико, т. е.  $p \gg \frac{2\sigma}{a_0}$ , практически наибольшим является первое слагаемое правой части (27a) и приближенно  $\frac{2D\delta^3}{kT} \sigma t \cong \frac{1}{2K} (a_0^2 - a^2)$  или  $\frac{2D\delta^3}{kT} p t \cong (a_0^2 - a^2)$ , что и соответствует нелинейному во времени изменению объема поры ( $t \sim v_0^{1/3} - v^{1/3}$ ).

Пусть  $\frac{N}{V_0}$  — число пор в единице объема, так что пористость образца  $\chi = \frac{N}{V_0} a^3$  (начальная пористость  $\chi_0 = \frac{N}{V_0} a_0^3$ ). Обозначим изменение пористости сравнительно с её начальным значением  $\chi_0 - \chi$  через  $\Delta\chi$  и исключим из правой части (27a) величину  $a$ , выразив её через  $\chi_0$  и  $\Delta\chi$ . Получится:

$$\frac{2D\delta^3}{kT} \sigma t = \frac{a_0^3}{2\mu} \left\{ \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\Delta\chi}{\chi_0} \right)^{2/3} \right] - \frac{2}{\mu} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\Delta\chi}{\chi_0} \right)^{1/3} \right] + \frac{2}{\mu^2} \ln \frac{1 + \mu}{1 + \mu \left( 1 - \frac{\Delta\chi}{\chi_0} \right)^{1/3}} \right\}. \quad (27b)$$

Здесь  $\mu = Ka_0 = \frac{pa_0}{2\sigma}$ . При малых значениях  $\frac{\Delta\chi}{\chi_0}$  правая часть (27b) сводится к

$$\frac{a_0^3}{3} \frac{\Delta\chi}{\chi_0} \frac{1}{1 + \mu} = \frac{a_0^3}{3} \frac{\Delta\chi}{\chi_0} \frac{1}{1 + \frac{pa_0}{2\sigma}}. \quad (27b)$$

Если тождественный образец подвергнуть спеканию (в идентичных условиях) без внешнего давления (т. е. при  $p = 0$ ), то к тому же моменту времени  $t$  получилось бы изменение пористости

$$\Delta x' = \frac{2D\delta^3}{kT} \sigma t \cdot \frac{3x_0}{a_0}.$$

Таким образом, в начальной стадии спекания под внешним всесторонним давлением  $p$  величина усадки (равная изменению пористости)  $\Delta x$  изменена сравнительно с отвечающей спеканию того же образца без давления  $\Delta x'$  в отношении

$$\frac{\Delta x}{\Delta x'} = 1 + \frac{p a_0}{2\sigma}. \quad (28)$$

Согласно (28) отношение  $\frac{\Delta x}{\Delta x'}$  не зависит от значения коэффициента самодиффузии  $D$  (или изменения  $D$  во времени) и поэтому определение  $\frac{\Delta x}{\Delta x'}$  можно использовать для проверки правильности формул диффузионной теории спекания и крипа применительно к остальным (кроме  $D$ ) величинам.

Это было сделано в работе<sup>10</sup>, в которой выполнялись сравнительные определения величины усадки ( $u$  образцов Cu и Fe, спрессованных из порошков и имевших  $x_0 \cong 400\%$ ) при спекании под давлением и без давления. Образцы, спекавшиеся под давлением, подвергались одностороннему сжатию. При этом за счёт трения между торцами образца и щеками пресса фактически получалось и всестороннее сжатие, различное по величине в разных элементах тела (убывающее при удалении от торцов). Приложенное одностороннее давление  $p$  было эквивалентно некоторому эффективному всестороннему (внешнему) давлению  $p_{\text{вн}}^*$ ; величина последнего определялась сравнением данных об изменении: 1) уменьшения объёма:  $\delta \left( \frac{\Delta V}{V} \right) = \frac{\Delta V}{V} \Big|_p - \frac{\Delta V}{V} \Big|_{p=0}$  и 2) длины образца:  $\delta \left( \frac{\Delta L}{L} \right) = \frac{\Delta L}{L} \Big|_p - \frac{\Delta L}{L} \Big|_{p=0}$ . Связь  $\delta \left( \frac{\Delta V}{V} \right)$  и  $\delta \left( \frac{\Delta L}{L} \right)$  оказалась линейной, причём на одну и ту же прямую укладывались точки для образцов, спрессованных из порошков разных металлов (меди, железа) и спекавшихся при различных температурах, а также для образцов (тех же размеров и той же пористости), сжимавшихся под прессом при комнатной температуре; это свидетельствовало, что количественное соотношение между  $\delta \left( \frac{\Delta V}{V} \right)$  и  $\delta \left( \frac{\Delta L}{L} \right)$ , отвечающее отношению  $\frac{p^*}{p}$ , определится «геометрией» образцов, а не физическими явлениями при уплотнении. Экспериментально было найдено  $\delta \left( \frac{\Delta V}{V} \right) = \varepsilon \delta \left( \frac{\Delta L}{L} \right)$ , где  $\varepsilon \cong 0,6$ .

Отсюда следует, что эффективное всестороннее (внешнее давление) составляло  $p_{\text{вн}}^* = 0,2p$  [равенству  $p^* = p$  отвечало бы  $\delta \left( \frac{\Delta V}{V} \right) = 3\delta \left( \frac{\Delta L}{L} \right)$ ].

Найденные экспериментально значения  $\delta \left( \frac{\Delta V}{V} \right)$ , которые в обозначениях, принятых выше (ср. (28)), равны  $\Delta x - \Delta x'$ , оказались линейно зависящими от  $p$ , что согласуется с расчётом.

Определённое с помощью (28) по величине  $\Delta x'$  значение  $\frac{2\sigma}{a_0}$  также оказалось вполне соответствующим значению радиуса пор, который можно было оценить по исходным размерам зёрен порошка. Вычисленное значение коэффициента вязкости  $\eta$  получилось независящим от давления.

Таким образом, соотношение (28) в работе<sup>10</sup> подтвердилось, что может рассматриваться как апробация вывода о том, что спекание есть частный вид диффузионного крипа, осуществляющийся под действием сил поверхностного натяжения (а в присутствии внешнего давления  $p$  — под совместным действием внешних и капиллярных сил).

Заметим, что соответствующая уравнению (28) линейная связь  $\Delta x - \Delta x'$  с давлением  $p$ , как уже указывалось, должна быть справедлива лишь при малых  $\Delta x - \Delta x'$ ; при большом значении усадки под давлением согласно (27а) или (27б) линейность нарушится. Дополнительной причиной нарушения линейности у тела, содержащего поры различного размера, может явиться уменьшение числа пор  $N$  при большом  $\Delta x$  (поры малого размера полностью зарастут и число действующих пор уменьшится).

С точки зрения общего рассмотрения вопроса о диффузионном крипе представляет интерес также выяснение закономерностей этого явления в сплошных (непористых) телах.

Рассмотрим и здесь простейшую задачу, а именно явление крипа у тонких нитей под действием растягивающих или сжимающих сил. Последними являются, в частности, силы поверхностного натяжения, сжимающие тонкую нить вдоль оси с силой  $2\pi R\sigma$  ( $R$  — радиус нити), чему соответствует напряжение сжатия  $\frac{2\pi R\sigma}{\pi R^2} = \frac{2\sigma}{R}$ , в то время как капиллярное давление, направленное по радиусу нити, равно величине  $\frac{\sigma}{R}$ . Таким образом, действие капиллярных сил на нить сводится: а) к всестороннему сжатию давлением  $\frac{\sigma}{R}$  и б) к сжатию вдоль оси давлением  $\frac{\sigma}{R}$  (считая нить достаточно длинной, можно пренебречь дополнительными местными напряжениями вблизи концов нити). Всестороннее сжатие, как уже указывалось, не вызывает крипа. Следовательно,



по отношению к крипу ненагруженную тонкую нить можно рассматривать как находящуюся под осевым сжатием, обусловленным давлением  $\frac{\sigma}{R}$ .

Приведём решение задачи о крипе нити в двух вариантах, соответствующих описанию крипа а) как «вязкого течения» и б) как направленной самодиффузии.

а) Вариант «вязкого течения»<sup>6</sup>. Компоненты скорости перемещения (если начало координатной системы выбрать в центре нити, а ось  $x$  расположить вдоль оси нити) для данной задачи можно (считая деформацию однородной) записать в виде

$$v_x = \alpha x; v_y = -\frac{\alpha}{2} y; v_z = -\frac{\alpha}{2} z, \quad (29)$$

причём

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dt} = \frac{1}{x} \frac{dx}{dt} = \text{const} \quad (29a)$$

( $L$  — длина нити).

Нетрудно убедиться, что значения компонент  $\mathbf{v}$  по (29) удовлетворяют уравнению вязкого течения (15а).

Приравняв работу сил внутреннего трения во всём объёме тела сумме работы внешних сил и уменьшения поверхностной энергии, получаем:

$$\int 2\eta \sum_{i,k} v_{ik}^2 dV = F \frac{dL}{dt} - 2\pi\sigma \left( L \frac{dR}{dt} + R \frac{dL}{dt} \right). \quad (30)$$

Здесь  $F$  — приложенная сила;  $F = \pi R^2 p$ , где  $p$  — напряжение растяжения.

Согласно (29) отличны от нуля только следующие значения  $v_{ik}$ :  $v_{11} = \alpha$ ;  $v_{22} = -\frac{\alpha}{2}$  и  $v_{33} = -\frac{\alpha}{2}$ . Далее, в связи с сохранением объёма нити  $\pi R^2 L = V_0 = \text{const}$  и

$$R = \frac{1}{\sqrt{L}} \sqrt{\frac{V_0}{\pi}}, \quad \frac{dR}{dt} = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{V_0}{\pi}} L^{-\frac{3}{2}} \frac{dL}{dt}.$$

Поэтому уравнение (30) приводится к виду:

$$\begin{aligned} \frac{1}{L^2} \frac{dL}{dt} &= \frac{1}{3V_0\eta} (F - \pi\sigma R) = \frac{\pi R^2}{3V_0\eta} \left( p - \frac{\sigma}{R} \right) = \\ &= \frac{1}{3L\eta} \left( p - \frac{\sigma}{R} \right) = \frac{1}{3L\eta} \left( p - \sigma \sqrt{L} \sqrt{\frac{\pi}{V_0}} \right). \end{aligned} \quad (31)$$

Скорость крипа, как видно, должна являться непостоянной, даже если  $\eta = \text{const}$ . В действительности, как следует из предыдущего, для кристаллического тела  $\eta$  должно зависеть от ли-

нейных размеров нити. Имеющуюся зависимость определим, рассматривая крип как направленную самодиффузию.

б) Вариант направленной самодиффузии. Компоненты градиента концентрации должны удовлетворять уравнениям, аналогичным уравнениям (29) (ср. (14) и (12)), т. е. должно быть:

$$D' \text{grad}_x c = D' \frac{\partial c}{\partial x} = \beta x; \quad D' \frac{\partial c}{\partial y} = -\frac{\beta}{2} y; \quad D' \frac{\partial c}{\partial z} = -\frac{\beta}{2} z. \quad (32)$$

Соотношения (32) легко уяснить, если учесть, что при однородной деформации на каждом отрезке нити длиной  $dx$  (рис. 6) должно удовлетворяться условие равенства потока атомов, входящих \*) через цилиндрическую поверхность

$-D' \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} 2\pi R dx$ , и разности потоков через торцовые площадки,

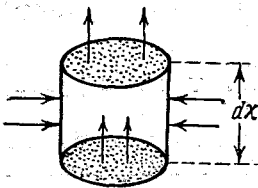


Рис. 6.

отстоящие на  $dx$ ,  $+D' \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \Big|_x \pi R^2 dx$ , т. е.

должно выполняться равенство  $-2 \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} R$  или  $\frac{\partial q_x}{\partial x} = -\frac{2q_R}{R}$  ( $q_i = D' \text{grad}_i c$ ).

Отсюда следует:  $q_x = -\frac{2q_R}{R} x = \beta x$ , где

$$\beta = -\frac{2q_R}{R} = \text{const.}$$

Величина градиента концентрации, определяющего поток вакансий  $q_R$ , по порядку величины равна  $\frac{\Delta c}{R}$ , где  $\Delta c$  даётся разностью давлений на боковой и торцовой поверхностях элемента нити  $dx$ , т. е.

$$q_R \sim D' \frac{\Delta c}{R} = D' c_0 \frac{\delta^3}{kT} \frac{1}{R} \left( p - \frac{\sigma}{R} \right) = \frac{D\delta^3}{kT} \frac{1}{R} \left( p - \frac{\sigma}{R} \right). \quad (33)$$

Поток вакансий через торцы нити, характеризующий скорость удлинения нити, равен:

$$-q_x \Big|_{x=\frac{L}{2}} = \frac{2q_R}{R} \frac{L}{2} = \frac{D\delta^3}{kT} \frac{L}{R^2} \left( p - \frac{\sigma}{R} \right) = \frac{dL}{dt}. \quad (34)$$

Таким образом, для кинетики удлинения нити путём крипа получаем уравнение

$$\frac{1}{L} \frac{dL}{dt} = \frac{D\delta^3}{kT} \cdot \frac{1}{R^2} \left( p - \frac{\sigma}{R} \right). \quad (35)$$

\*) Или соответственно вакансий, выходящих через ту же поверхность, и т. д.

совпадающее с (31) при

$$\frac{1}{\eta} = \frac{3D\delta^3}{\kappa T} \cdot \frac{1}{R^2}, \quad (36)$$

что отвечает общему соотношению (16); характеристическим, линейным размером является здесь радиус нити  $R^*$ .

Решение уравнения (35) (как и уравнения (31)), конечно, зависит от временной зависимости  $p$  или  $F = \pi p R^2$ .

Если принять в качестве простейшего для экспериментального осуществления условие, что  $F = \text{const}$ , получаются решения уравнений (31) и (35), которые приведены ниже в таблице II.

Т а б л и ц а II

Решения уравнений кинетики крипа нитей при  $F = \text{const}$

Случаи	A (при $\eta = \text{const}$ )	B (при $\frac{1}{\eta} = \frac{3D\delta^3}{\kappa T} \cdot \frac{1}{R^2}$ )
Общая формула	$\frac{Ft}{6V_0\eta} = \frac{1}{\gamma^2} \left  \ln \left( 1 - \frac{\gamma}{\lambda} \right) + \frac{\gamma}{\lambda} \right _{\lambda_0}^{\lambda}$	$\frac{\pi D\delta^3}{\kappa T} \frac{Ft}{V_0^2} = \frac{1}{\gamma^4} \left  \ln \left( 1 - \frac{\gamma}{\lambda} \right) + \frac{\gamma}{\lambda} + \frac{\gamma^2}{2\lambda^2} + \frac{\gamma^3}{3\lambda^3} \right _{\lambda_0}^{\lambda}$
$\gamma \ll \lambda_0$ $F \gg \pi \sigma R_0$	$\frac{L}{L_0} = \frac{1}{1 - \frac{Ft}{3\pi\eta R_0^2}}$	$\frac{L}{L_0} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{2D\delta^3}{\kappa T} \frac{Ft}{\pi R_0^3}}}$
$\gamma \gg \lambda_0$ $F \ll \pi \sigma R_0$	$\frac{L}{L_0} = \frac{1}{\left( 1 + \frac{\sigma t}{6\eta R_0} \right)^2}$	$\frac{L}{L_0} = \frac{1}{\left( 1 + \frac{3\pi\sqrt{\pi}}{2} \frac{D\delta^3}{\kappa T} \frac{\sigma t}{R_0^3} \right)^{3/2}}$

Кроме общего решения задачи о крипе, при одновременном действии внешней силы  $F$  совместно с поверхностным натяжением  $\sigma$  в таблице даны также формулы для предельных случаев больших и малых значений  $F$  (что соответствует действию только внешней силы или только поверхностного натяжения). Для упрощения написания общего решения введены обозначения:

$$\lambda = \sqrt{L} \quad \text{и} \quad \gamma = \frac{\sigma}{F} \sqrt{\pi V_0}$$

\*) Нужно заметить, что выше неявно имелся в виду случай однородной, т. е. однокристалльной нити; если же нить будет поликристаллической и линейный размер зёрен  $\rho$  окажется  $\ll R$  в соотношении (36) (или (16)), характеристическим линейным размером явится  $\rho$ .

Хотя в литературе опубликовано несколько экспериментальных работ по исследованию крипа тонких нитей<sup>26, 27</sup>, кинетика процесса фактически не изучалась. В работе<sup>26</sup> производилось определение поперечного натяжения  $\sigma$  меди (в кристаллическом состоянии!) по величине силы  $F$ , останавливающей крип. Как и следовало ожидать (ср.<sup>29</sup>), было найдено, что поперечное натяжение в твердом состоянии практически не отличается от имеющегося у жидкого металла.

В других работах<sup>27</sup> выполнялось лишь определение коэффициента вязкости  $\eta$  и сравнение его с коэффициентом самодиффузии. В одной работе показано, что у однокристалльных нитей  $\frac{1}{\eta} \sim \frac{1}{R^n}$ , где в случае Sn найдено  $n = 1,95$ , а в случае Pb  $n = 1,75$  (теоретическое значение  $n = 2$ ).

Нужно заметить, что при получении однокристалльных тонких нитей непосредственно из расплава или рекристаллизацией при предплавильных температурах следует ожидать отсутствия искажений кристаллической решетки, так что экспериментальные данные о кинетике крипа тах полученных нитей не должны быть усложнены эффектами отдыха. Таким образом, крип тонких нитей представляет явление, путём исследования которого можно успешно выполнить экспериментальную проверку теории направленной самодиффузии. Конечно, эксперимент является достаточно трудным, так как величина приложенных напряжений не должна превышать предела текучести (во избежание осложнений эффекта пластической деформации), а температура должна поддерживаться постоянной с большой точностью вдоль нити значительной длины причём значение температуры (для получения большого удлинения) должно быть близким к температуре плавления.

#### 7. ЯВЛЕНИЕ ОТДЫХА И ВЛИЯНИЕ ЕГО НА КИНЕТИКУ ДИФфуЗИОННОГО КРИПА (СПЕКАНИЯ)

Значительное влияние искажений кристаллической решетки на кинетику спекания в настоящее время хорошо известно. Скорость спекания может повыситься на несколько порядков величины, если порошок, служащий для изготовления пористого тела, получить в состоянии с неравновесной (искажённой) решеткой, например, при помощи реакций разложения, восстановления и т. п.

Напротив, путём снятия искажений решетки (в результате высокотемпературного отжига, осуществления фазового перехода в равновесных условиях и т. п.) можно, при прочих равных условиях, снизить скорость спекания в десятки и сотни раз.

Интересным примером является спекание окиси магния. У образцов, спрессованных из порошка, полученного разложением углекислой соли  $MgCO_3$ , уже при  $600^\circ C$  наблюдается

настолько интенсивное спекание, что пористость падает практически до нуля<sup>31</sup>. В то же время для заметного спекания окиси магния, не обладающей искажениями кристаллической решётки, требуется нагревание до температур  $\sim 1400 - 1500^\circ \text{C}$ .

При практическом использовании спекания всегда применяются объекты, обладающие значительными искажениями кристаллической решётки. В частности, в случае металлов для спекания употребляются так называемые активные порошки, получаемые восстановлением окислов, электролитически или измельчением в вихревых мельницах и т. п.

Таким образом, выяснение кинетики спекания имеющей место в практических условиях, тесно связано с определением влияния искажений кристаллической решётки на это явление.

Как следует из сказанного выше, наличие искажений кристаллической решётки должно оказывать влияние на кинетику не только спекания, но и диффузионного крипа вообще.

Решение задачи о влиянии искажений кристаллической решётки на явление крипа встречает большие трудности, так как до настоящего времени нет полной ясности в микрокартине расположения атомов на участке с искажённой решёткой, и не изучен вопрос о распределении, а также возможном взаимодействии отдельных искажений (или областей кристалла, содержащих искажения).

Хотя известно, что в присутствии искажений должен быть изменён (увеличен) коэффициент самодиффузии  $D$ , но не установлена количественная связь между величиной  $D$  и какой-либо характеристикой искажений.

Задача усложняется ещё тем, что искажения решётки, имеющиеся в исходном состоянии у кристаллического тела, не остаются неизменными, и при температурах, при которых с заметной скоростью протекает самодиффузия (в искажённой решетке!), самопроизвольно снимаются, что и представляет собой так называемое явление отдыха<sup>\*</sup>).

В процессе отдыха меняются многие физические свойства тела, в том числе — коэффициент самодиффузии. Следовательно, кинетика отдыха должна в значительной мере обусловить и кинетику диффузионного крипа.

Известно, что некоторые физические свойства, например механические и электрические, восстанавливаются у металлов

---

<sup>\*</sup>) В литературе пользуются иногда термином «возврат» для обозначения явления отдыха; это весьма нецелесообразно, так как возвратом принято называть восстановление механических свойств при небольшом нагревании после старения у сплавов. Явление возврата вызывается обратным переходом в твёрдый раствор выпавших при старении выделений коллоидных размеров, т. е. связано с процессами, ничего общего не имеющими с отдыхом.

с искажениями кристаллической решётки после отдыха при сравнительно низких температурах (у Cu и Fe при 200—400° С), значительно меньших, чем практикуемые температуры спекания (800—1000° С). Отсюда, однако, никак не следует, вопреки имеющимся отдельным мнениям, что при температурах спекания кристаллическая решётка тела якобы является уже полностью восстановленной и никакого влияния процесс отдыха на кинетику спекания иметь не должен.

Факт резкого влияния наличия начальных искажений решётки на скорость спекания при высоких температурах является твердо установленным. Он с неизбежностью свидетельствует, что наступающее при низкотемпературном отдыхе восстановление механических и электрических свойств металлов не исчерпывает процесса возвращения кристаллической решётки к состоянию равновесия, так что отдых представляет явление более сложное, чем иногда принято считать.

Применительно к процессам диффузионного крипа существуют прежде всего наступающие при отдыхе изменения коэффициента самодиффузии. Ввиду трудностей детального микроописания можно было бы попытаться определить кинетику изменения  $D$  в процессе отдыха чисто феноменологически. Поскольку искажения решётки, обуславливающие повышенное значение  $D$ , снимаются диффузионным же путём, на первый взгляд представляется, что, например, при изотермическом процессе скорость уменьшения повышенного коэффициента самодиффузии должна быть пропорциональна имеющемуся значению  $D$ , т. е.  $\frac{dD}{dt} = -\alpha D$ , где  $\alpha$  — коэффициент пропорциональности. Из написанного соотношения следовал бы экспоненциальный ход во времени величины  $D$ , а с ней и величины усадки при спекании пористого тела, которая пропорциональна (ср. (21)) величине  $\int_0^t D dt$ . Как уже указывалось

в § 5, этот вывод не соответствует экспериментальным данным, полученным в условиях, действительно близких к изотермическим. Приведённый вывод оказывается несостоятельным и теоретически, если обратиться к современной теории явления самодиффузии, развитой в основном Я. И. Френкелем.

В § 2 указывалось, что коэффициент самодиффузии  $D = cD'$ , где  $c$  — концентрация вакансий в кристаллической решётке, а  $D'$  — коэффициент диффузии вакансий. Повышенное сравнительно с равновесным (в системе с искажениями) значение  $D$  практически должно быть обусловлено лишь увеличением числа вакансий, равного, допустим, не  $c$ , а  $\xi > c$ .

Что касается величины  $D'$ , то, как показывают calorиметрические измерения<sup>24</sup>, при температурах заметно идущего спекания

энергетическое состояние решётки практически не отличается от равновесного; это означает, что и барьеры для перемещения вакансий сохраняются, а значит, и  $D'$  не изменено.

В силу сказанного снятие «избыточного» значения  $D$  при отдыхе есть уменьшение величины  $\xi$ . Но исчезновение избыточных вакансий может происходить, практически, только при встрече вакансий с атомами, находящимися в междоузлиях. Подобные атомы мы будем называть ниже для краткости «включениями». Число включений должно быть равно числу вакансий, ибо избыточные вакансии и должны появляться в результате образования включений. Вероятность встречи вакансии с включением пропорциональна величине  $\xi^2$ ; этой же величине пропорционально число исчезающих вакансий и, следовательно, изменение коэффициента самодиффузии.

Уже отсюда видно, что  $\frac{dD}{dt}$  не пропорционально  $D$  в первой степени, так что упомянутый выше экспоненциальный закон не должен иметь места.

Истинную кинетику изменения  $D$  следовало бы определить количественно, развивая приведённые соображения, основанные на теории самодиффузии Френкеля, применительно к объекту, у которого известно изменение расположения частиц. Но так как структурные изменения, соответствующие искажениям решётки, до настоящего времени не установлены, удаётся привести лишь качественные оценки, основанные на общей характеристике искажений.

Прежде всего необходимо ответить на вопрос, каково происхождение избыточных вакансий ( $\xi - c$ ), появляющихся при нагревании в искажённой кристаллической решётке. Не связывая свойства дальнейших рассуждений с какой-либо определённой моделью искажений, можно вполне общим образом считать, что при наличии искажений в кристаллической решётке появляются элементы объёма с избыточным и недостаточным числом атомов. В линейном случае это были бы так называемые «дислокации» или «зацепления», которые можно охарактеризовать так. Если в каком-то ряду атомов в решётке на протяжении  $g$  периодов оказались бы расположенными  $g + 1$  или  $g - 1$  атомов, то это означает появление «+» или, соответственно, «-» дислокации.

Для простоты изложения мы ниже будем говорить о линейных дислокациях, хотя по существу рассуждения должны быть справедливы и для других видов нарушения периодичности решётки \*).

\*) Двумерные и трёхмерные нарушения периодичности возможны путём образования областей с несколькими избыточными и недостающими атомами; мыслимы и линейные дислокации с несколькими избыточными атомами и т. п.

«+» и «-» дислокации должны существовать в кристалле в равном количестве. При этом «+» дислокация по расположению атомов близка к включению в указанном выше смысле (атом, находящийся в междоузлии), а «-» дислокация — к вакансии. Легко видеть, что требуется превзойти сравнительно небольшую энергию активации  $\nu$ , чтобы перевести «-» дислокацию в вакансию, ибо для этого достаточно перейти от равномерного расположения  $g-1$  атомов на участке  $g$  периодов к расположению их в узлах решётки, в результате чего и появится один пустой узел, т. е. вакансия.

Несколько иначе обстоит дело с «+» дислокациями. Путём тепловой флуктуации (превышающей какую-то энергию активации  $\nu'$ ) избыточный атом так же будет удалён из  $g+1$  ряда (перемещён в междоузлие), но равновесное состояние кристаллической решётки не будет полностью восстановлено на участке «+» дислокации, поскольку осядутся избыточные включения, а с ним и некоторое искажение решётки, правда охватывающее меньшее число атомов.

Пусть общее число дислокаций одного знака в единице объёма равно  $\xi_0$ . При нагревании тела до температуры  $T$  в результате тепловых флуктуаций должно освободиться:

$$\xi_T = \xi_0 e^{-\nu/kT} \quad (37a)$$

вакансий; кроме того,

$$\xi'_T = \xi_0 e^{-\nu'/kT} \quad (37b)$$

«+» дислокаций должно быть переведено во включения.

Написав соотношения (37a) и (37b), мы приняли энергии активации  $\nu$  и  $\nu'$  (для перевода «-» и «+» дислокаций соответственно в вакансии и включения) одинаковыми для всех дислокаций каждого рода, т. е. сочли все дислокации одного сорта тождественными (например, имеющими один порядок  $g$ ). Это, конечно, упрощение, допустимое лишь при схематизированном описании явления.

Можно предположить, что при температуре  $T$ , превышающей наибольшую из величин  $\frac{\nu'}{k}$  и  $\frac{\nu}{k}$ , многие физические свойства кристалла, бывшие изменёнными при наличии дислокаций (искажений), практически окажутся восстановленными, даже если число сохранившихся включений и вакансий будет составлять, например, 1% общего числа атомов.

Такое заключение, однако, явно неприменимо по отношению к коэффициенту самодиффузии  $D$ , так как упомянутое число избыточных вакансий может в несколько раз превышать равновесное значение числа вакансий  $c_0$  даже при предплавленных температурах, а при температурах более низких — в сотни и тысячи раз, чему должно сопутствовать пропорциональное увеличение  $D$ .



Таким образом, следует принять, что повышенное значение коэффициента самодиффузии, наблюдаемое при нагревании тел с искаженной кристаллической решеткой, обусловлено образованием большого числа избыточных вакансий при залечивании решетки в областях с недостаточным числом атомов.

Избыточные вакансии должны мигрировать по кристаллической решетке, и, встречаясь с включениями (или «+» дислокациями), будут в относительном числе случаев  $b_1 = e^{-\gamma/kT}$  уничтожаться (т. е. замещаться избыточными атомами); здесь  $\gamma$  — энергия активации для замещения вакансии включениями. Количество встреч пропорционально длине пути самодиффузии вакансий  $S \cong \sqrt{D't}$  и вероятности появления в соседних позициях вакансии и включения. Поэтому число исчезающих за время  $dt$  вакансий составит

$$d\xi = -Ab_1\xi^2 dS, \quad (38a)$$

где  $A$  — константа.

Интегрируя (38a), получаем для изотермического процесса (при какой-то температуре  $T$ ):

$$\xi = \frac{1}{\frac{1}{\xi_0} + Ab_1 \sqrt{D't}}; \quad (38b)$$

$\xi_0$  — начальная концентрация избыточных вакансий в момент  $t = 0$ .

Следует заметить, что в то время как освободившиеся вакансии являются подвижными и мигрируют по кристаллу, включения практически не должны смещаться с занимаемых мест (очень большая энергия активации перехода). Далее, в начальном состоянии (как известно, например, из опыта образования искажений при пластической деформации) «+» и «-» дислокации не распределены равномерно по кристаллу, а сосредоточены группами в различных «очагах». Поэтому при освобождении вакансий должны оставаться не равномерно расположенные по кристаллу включения, а очаги, в которых плотность включений сильно повышена. Вполне вероятно, что при изменении начального числа освобождающихся вакансий  $\xi_0$  число очагов  $j$  сохраняется и только изменяется среднее число включений в каждом очаге:  $\rho = \frac{\xi_0}{j}$ . Учтеь это обстоятельство можно, положив константу  $A$  в формулах (38a) и (38b) обратно пропорциональной среднему числу включений, приходящихся на каждый очаг  $\rho = \frac{\xi_0}{j}$ . После этого формула (38b) примет вид:

$$\xi = \frac{\xi_0}{1 + b_1 \sqrt{D't}}, \quad (38b')$$

где  $b$  — новая константа, пропорциональная  $b_1$  и величине  $j$ .

Полученное соотношение, определяющее изменение  $\xi$  во времени при изотермическом процессе, должно характеризовать и закон изотермического изменения  $D = \xi D'$ , поскольку (при высоких температурах) практически  $D' = \text{const}$ .

С помощью формулы (38б) можно определить кинетику диффузионного крипа (спекания) у тела, обладающего искажениями кристаллической решётки. В частности, для пористого тела с неизменным числом пор в единице объёма  $N$ , у которого при  $D = \text{const}$  кинетика усадки описывалась бы уравнением (21), будем иметь, если  $\xi$  меняется во времени по (38в),

$$y_{T,t} = \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{T,t} \approx \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{T,t} = \frac{8\pi}{3} \frac{\sigma \delta^3}{kT} N D' \int_0^t \xi dt = \\ = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma \delta^2}{kT} \frac{N \xi_n}{b^2} \left[ b \sqrt{D' t} - \ln(1 + b \sqrt{D' t}) \right]. \quad (39)$$

Через  $y_{T,t}$  здесь обозначена величина линейной усадки к моменту времени  $t$  при изотермическом процессе ( $T = \text{const}$ ).

Для малых  $t$  получаем из (39) (путём разложения логарифма в ряд):

$$y_{T,t} \approx \frac{8\pi}{3} \frac{\sigma \delta^3}{kT} N \xi_n D' t, \quad (39a)$$

что соответствует линейной зависимости от  $t$ , которая и наблюдается на опыте при малых  $t$ .

При больших  $t$  в формуле (39) можно пренебречь логарифмическим слагаемым, причём получается

$$y_{T,t} = \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{T,t} \sim \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma \delta^3}{kT} \frac{N}{b} \xi_n \sqrt{D' t}, \quad (39б)$$

т. е. линейная зависимость от  $\sqrt{t}$ , что (см. § 5) согласуется с результатами опытов, максимально близких к изотермическим.

Таким образом, изложенные выше схематические представления об освобождении и последующем «уничтожении» вакансий (в процессе отдыха у тел с искажениями кристаллической решётки) приводят к качественно правильному описанию кинетики изотермического спекания.

Сложнее определить расчётным путём температурную зависимость скорости спекания, так как для этого требуется установить исходное число избыточных вакансий  $\xi_n$  при каждой температуре. Приведём некоторые оценки, относящиеся к ступенчатому нагреву (см. § 5). Согласно (37а) число вакансий, освобождающихся при подъёме температуры на одну ступень  $\Delta T$ , составляет

$$\Delta \xi_T \approx \frac{\partial \xi_T}{\partial T} \Delta T = \xi_0 \frac{\nu \Delta T}{kT^2} e^{-\nu/kT} = \xi_T \frac{\nu}{kT} \cdot \frac{\Delta T}{T}. \quad (40)$$

Начальное число избыточных вакансий на каждой изотермической ступени не сводится, однако, к одной лишь величине  $\Delta\xi_T$ . Необходимо учесть ещё избыточные вакансии, оставшиеся от предыдущих ступеней нагрева. При достаточно больших изотермических выдержках на каждой ступени  $t_0$  ( $b\sqrt{D'}t_0 > 1$ ) можно ограничиться учётом вакансий, сохранившихся от одной предыдущей ступени, т. е. писать:

$$\xi_n = \Delta\xi_T + \frac{\Delta\xi_{T-\Delta T}}{b\sqrt{D'}_{T-\Delta T}t_0}. \quad (41)$$

Добавка к  $\Delta\xi_T$ , соответствующая вакансиям, оставшимся от предыдущей ступени нагрева, увеличивается с уменьшением  $t_0$ , как  $\frac{1}{\sqrt{t_0}}$ .

С помощью соотношения (40) можно определить величину усадки при ступенчатом нагреве, т. е.  $R = \sum y_{T,t_0}$ , которая согласно экспериментальным данным (ср. § 5) выражается формулой (26)

$$R = m(T) + \sqrt{t_0} n(T).$$

Пусть полная усадка при температуре  $T_1 = T - \Delta T$  составляет  $\sum_{T_1} y_{T,t_0} = A_1(T_1, t_0)$ . К моменту времени  $t$  при температуре  $T = T_1 + \Delta T$ , согласно (39б) будем иметь:

$$y_{T,t} + \sum_{T_1} y_{T,t_0} = A_1(T_1, t_0) + \sqrt{t} B(T, t_0).$$

К окончанию же данной температурной ступени полная усадка составит:

$$y_{T,t_0} + \sum_{T_1} y_{T,t_0} = A_1(T_1, t_0) + \sqrt{t_0} B(T, t_0).$$

Отсюда видно, что в свою очередь  $A_1(T_1, t_0)$  может быть представлено в виде

$$A_1(T_1, t_0) = A_2(T_2, t_0) + \sqrt{t_0} B_1(T_1, t_0),$$

где  $A_2(T_2, t_0)$  — полная усадка к моменту  $t_0$  при температуре

$$T_2 = T_1 - \Delta T.$$

Продолжая это рассуждение и замечая, что согласно (41) при каждой температуре  $B_i = P_i(T) + \frac{1}{\sqrt{t_0}} Q_{i+1}(T)$ , легко устано-

вить, что и расчётное значение величины

$$R = \sum_T y_{T, t_c}$$

представится формулой

$$R(T) = m(T) + \sqrt{t_0} n(T),$$

в которой

$$m = \sum_{i+1} Q_i \quad \text{и} \quad n = \sum_i P_i.$$

Итак, и ход полной усадки качественно согласуется с ожидаемым на основе развитого выше схематического описания кинетики отдыха.

Проверка количественного согласия, в частности, применительно к объектам с искажениями кристаллической решётки разной величины пока не выполнена. Она представляет большой интерес и должна будет способствовать уточнению и более детальному описанию микропроцессов при отдыхе.

Заметим здесь, что практикованная в ряде работ<sup>10, 15</sup> оценка температурной зависимости скорости спекания по величине экспериментально найденной энергии активации процесса является в свете вышеизложенного не адекватной существу имеющих место явлений. Действительно, определение указанной энергии активации выполняется путём нанесения на график логарифма начальной скорости усадки в функции от  $\frac{1}{T}$  и нахождения углового коэффициента получающейся прямой. При этом неявно делаются предположения, что: 1) начальная скорость усадки пропорциональна коэффициенту самодиффузии  $D$  и 2) величина  $D = Ae^{-\frac{u}{kT}}$ , где  $u$  — энергия активации.

В действительности, у тела с искажениями кристаллической решётки зависимость  $\ln D$  от  $\frac{1}{T}$  не отражает истинного значения энергии активации, ибо формулы  $D = cD'$ ,  $c = e^{-\frac{u_0}{kT}}$ ,  $D' = Ae^{-\frac{\Delta u}{kT}}$  и  $u = u_0 + \Delta u$ , отвечающие равновесному состоянию кристаллической решётки, становятся несправедливыми. Как указывалось выше,  $D = \xi D'$  (в начальный момент  $D = \xi_n D'$ ), где  $\xi$  отнюдь не является однозначной (и притом экспоненциальной) функцией от  $\frac{1}{T}$ .

Определяемое эмпирически значение  $\tilde{u}$  фактически может соответствовать лишь  $\Delta u$  (входящему в  $D' = Ae^{-\frac{\Delta u}{kT}}$ ), с некото-

рой добавкой, зависящей от кинетики изменения  $\xi_n$ ; поскольку последняя добавка не очень велика, неэкспоненциальный характер зависимости  $\xi_n$  от  $\frac{1}{T}$  остаётся графически неуловленным, приводя лишь к некоторому разбросу точек и изменению наклона прямой. Как показывает опыт, например, у спрессованных порошков Си эмпирически определится значение энергии активации, лежащее в пределах  $\sim 1,5 - 2,0 \frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{моль}}$  для образцов весьма различного происхождения, обнаруживающих разную кинетику процесса. Это значение существенно меньше истинного значения  $u_{\text{равн}} \cong \cong 5,7 \cdot 10^3 \frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{моль}}$ , получающегося у образцов Си в равновесном состоянии. Но отличия в эмпирических значениях  $u$  практически не характеризуют степени искажения решётки и не дают сведений о величинах  $\xi$ , определяющих кинетику процесса.

## 8. РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Выше, при рассмотрении процессов направленной самодиффузии и отдыха, мы пренебрегали возможной поликристаллической структурой тела и вели рассуждения применительно к объекту, не имеющему внутренних границ, т. е. однокристалльному. В действительности, в значительном большинстве случаев (особенно прикладных) приходилось иметь дело с поликристаллическими телами, составленными из большого количества кристалликов, на границах которых имеется «межфазное» поверхностное натяжение. Известно, что в поликристаллах (а при наличии искажений кристаллической решётки и у монокристаллов) при высоких температурах наступает так называемое явление рекристаллизации, сводящееся к изменению размеров и числа кристалликов. Поскольку это явление протекает также диффузионным путём, надлежит выяснить, каков его молекулярный механизм и в какой мере оно влияет на другие эффекты самодиффузии в кристаллических телах.

Прежде всего заметим, что у веществ, кристаллизующихся в кубической системе, коэффициент самодиффузии не зависит от кристаллографической ориентации (коэффициент самодиффузии, как и коэффициенты гетеродиффузии, представляет собой тензор 2-го ранга и в кубических кристаллах от направления не зависит). Таким образом, разная ориентация кристалликов в поликристаллическом агрегате не должна сказываться на величине коэффициента самодиффузии (у тел с решёткой кубической системы). Некоторое изменение (увеличение) коэффициента самодиффузии может быть обусловлено наличием внутренних поверхностей раздела между кристалликами, по которым осуществляется поверхностная диффузия, но этот эффект существенен лишь при высокой дисперсности

кристалликов и низких температурах. В дальнейшем мы им будем пренебрегать. В связи со сказанным, в первом приближении (у кристаллов кубической системы, особенно при высоких температурах) можно при описании эффектов самодиффузии не принимать во внимание мелкокристаллической структуры тела, как это и сделано выше.

Обратимся теперь к явлению рекристаллизации. Различают два вида этого явления: 1) собирательную рекристаллизацию, сводящуюся к укрупнению кристалликов и обнаруживаемую в телах с искажённой, а также неискажённой решёткой; собирательная рекристаллизация, конечно, не имеет места у монокристаллов. 2) Собственно-рекристаллизацию (или истинную рекристаллизацию), проявляющуюся только у тел, испытавших значительную пластическую деформацию\*). Рекристаллизация этого рода может вести и к уменьшению размеров кристаллов (увеличению их числа). Предполагают<sup>32</sup>, что истинная рекристаллизация, подобно, например, кристаллизации из жидкой фазы, протекает путём образования «зародышей» и последующего их роста. Иногда считают<sup>32</sup>, что и само явление истинной рекристаллизации в своей основе обусловлено теми же причинами, что и кристаллизация из другой фазы, т. е. появлением кристаллов с меньшей свободной энергией (например, свободных от искажений). Ниже мы увидим, что такое предположение не может быть обосновано.

Наиболее просто указать молекулярный механизм собирательной рекристаллизации. Наличие внутри тела поверхностей раздела между кристалликами означает, что существуют элементы объёма, отличающиеся по величине химического потенциала. Это неизбежно должно вести к появлению разностей равновесных концентраций вакансий, вместе с которыми возникнут потоки направленной самодиффузии, уменьшающие разности концентрации, т. е. и исходные отличия в химическом потенциале. Указанные потоки исчезнут лишь после того, как причина, вызывающая отличие в химическом потенциале, т. е. наличие поверхностей раздела внутри тела, устранился.

Рассмотрим для примера простой случай, когда внутри одного большого кристалла расположен другой, иначе ориентированный и имеющий форму выпуклого многогранника (рис. 7). На границе обоих кристаллов должно при этом получиться некоторое межфазное поверхностное натяжение  $\sigma_{ik}$ , различное на разных гранях и зависящее от взаимной ориентации обоих кристаллов. В механическом отношении поверхностное натяжение  $\sigma_{ik}$  эквивалентно силам:  $p_{ik} \cong l_j \sigma_{ik}$ , приложенным параллельно граням к рёбрам ( $l_j$  — длины соответствующих рёбер). Результатом сложения сил  $p_{ik}$ , действующих на разные грани, будет появление составляющих,

\*) Её называют ещё «рекристаллизацией обработки».

перпендикулярных граням, а следовательно, и давления  $p \sim k_1 \frac{\sigma_{ik}}{l}$ , действующего на грани. Здесь  $l$  — некоторый линейный размер внутреннего кристалла,  $k_1$  — численный коэффициент порядка единицы, зависящий от формы кристалла, угла между гранями и т. п. В дальнейшем будет принято  $k_1 = 1$ .

Таким образом, внутренний кристалл сжат давлением  $p$ , а к наружному (с внутренней его поверхности) приложено отрицательное

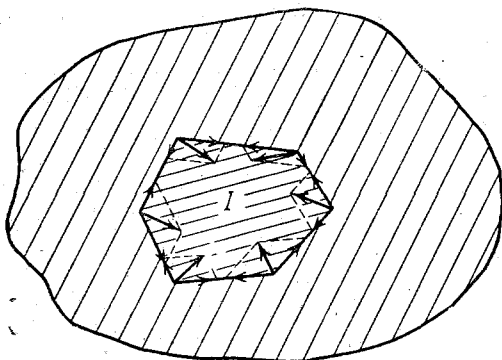


Рис. 7.

давление  $p$ . Испытывающий равномерное сжатие внутренний кристалл будет иметь равновесную концентрацию вакансий, уменьшенную на  $\Delta c = c_0 \frac{\delta^3}{kT} p$ . У внешнего кристалла вблизи общей границы появится увеличенная на  $\Delta c$  концентрация вакансий. В силу этого должен установиться поток вакансий от внешнего кристалла к внутреннему, или поток атомов от внутреннего кристалла к внешнему, равный  $q \cong 2 \frac{D' \Delta c}{\delta}$ .

В случае изомерного внутреннего кристалла (линейный размер  $l$ ) изменение его объема определится уравнением

$$\frac{d(l^3)}{dt} \cong - \frac{4D\delta^2}{kT} \sigma_{ik} l, \quad (42)$$

а изменение линейных размеров формулой

$$\dot{l}^2 = l_0^2 - \frac{4D\delta^2}{kT} \sigma_{ik} t. \quad (42a)$$

Внутренний кристалл будет уменьшаться (чему соответствует уменьшение поверхностной энергии системы) и как бы «поедаться» внешним.

Заметим, что фигурирующая в формуле (42) величина  $\sigma_{ik}$  есть среднее значение межфазного поверхностного натяжения на всех гранях. Скорость перемещения разных граней вообще будет различной, в соответствии с имеющимся на каждой из них значением  $\sigma_{ik}$ .

Приведённый пример относится к случаю, когда граничат друг с другом лишь два кристалла. Практически, обычно, многие кристаллы граничат со значительно большим числом соседей (порядка 10). На каждой грани могут получиться весьма разнообразные значения  $\sigma_{ik}$ ; кроме того, рёбра могут быть общими для трёх и более кристаллов.

Пусть, в частности (рис. 8), имеется кристалл  $I$  с числом соседей, равным числу граней, причём границы между соседними кристаллами проходят через рёбра. Обозначим поверхностное натяжение на взаимных границах соседних кристаллов через  $\sigma'_{ik}$ , а на границе кристалла  $I$  с соседями через  $\sigma_{ik}$ .

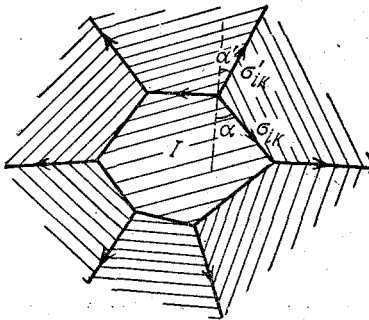


Рис. 8.

Перемещение границ кристалла  $I$  определится тем же уравнением (42), в котором, однако, вместо  $\sigma_{ik}$  должна фигурировать величина  $\sigma'_{ik} \cos \alpha' - \sigma_{ik} \cos \alpha$ .

При  $\sigma'_{ik} > \sigma_{ik}$  объём кристалла  $I$  будет увеличиваться, при  $\sigma'_{ik} < \sigma_{ik}$  — уменьшаться. Может, конечно, иметь место и такой случай, когда одни грани кристалла  $I$  будут прибли-

жаться к его центру, а другие удаляться от центра.

В свете вышеизложенного легко указать простое правило для определения направления перемещения границ между кристаллами; граница будет перемещаться от кристалла, растягиваемого силами межфазного поверхностного натяжения, к соседнему кристаллу, сжимаемому теми же силами. Как легко проверить, это всегда приведёт к уменьшению внутренней поверхностной энергии системы. Скорость процесса на каждой грани (или вблизи каждого ребра) будет определяться величиной получающегося местного давления.

Хотя формулы (42) и (42а) относятся к весьма частному случаю, их можно использовать для грубой оценки «средней» кинетики процесса рекристаллизации в поликристаллическом теле (определения среднего пути перемещения граней и среднего рекристаллизованного объёма).

При этом нужно пользоваться средним значением  $\sigma_{ik}$  для разных взаимных ориентаций зёрен. Как известно<sup>33</sup>, эта величина примерно на два порядка ниже значения  $\sigma$  — поверхностного натяжения на границе с вакуумом.



Сравнивая формулы (42) и (42а) с формулой (10), убеждаемся, что, несмотря на малость  $\sigma_{ik}$ , процесс рекристаллизации (при линейных размерах зёрен того же порядка, что и размеры пор) должен протекать значительно быстрее, чем процесс спекания, ибо (42) отличается от (10) множителем порядка  $\frac{l}{\delta}$ , который при  $l = 10^{-3} - 10^{-4}$  см превышает  $10^4$ . Даже с учётом того, что  $\sigma_{ik} \cong 10^{-2} \sigma$  скорость рекристаллизации получается в  $10^2$  раз больше скорости спекания (т. е. в условиях, в которых «заплывают» путём спекания, например, поры диаметром  $10^{-3}$  см, рекристаллизация должна осуществиться в объёмах с линейными размерами  $\sim 10^{-1}$  см).

Этот вывод сразу привлекает внимание к вопросу о кинетике рекристаллизации в поликристаллических телах с искажённой решёткой, ибо он означает, что рекристаллизация практически предшествует спеканию, т. е. что спекание осуществляется в рекристаллизованном теле. Необходимо установить, какое изменение скорости спекания (и других процессов направленной самодиффузии) может быть вызвано осуществлением рекристаллизации.

Применительно к процессам диффузионного типа, как уже указывалось выше (§ 7), основная особенность тела с искажениями кристаллической решётки состоит в появлении избыточных вакансий, влекущем повышенное значение коэффициента самодиффузии (подразумеваются температуры, при которых уже произошло снятие искажений, в результате чего и образовались избыточные вакансии и включения; см. § 7). Следовательно, необходимо выяснить, сопутствует ли рекристаллизации изменение количества избыточных вакансий.

Когда имеет место процесс собирательной рекристаллизации (в теле с искажённой решёткой), нет никаких оснований ожидать изменения количества вакансий (или включений), ибо диффузионное перемещение границы, как оно описано выше, не может уничтожить местных неравномерностей плотности\*), состоящих в наличии избыточных вакансий (или избыточных атомов). Только при встрече вакансий с включениями может происходить их взаимное уничтожение (процесс отдыха). Поэтому в телах с кристаллической решёткой кубической системы (где коэффициент самодиффузии не зависит от направления) собирательная рекристаллизация, не влияя ни на количество имеющихся вакансий, ни на кинетику изменения их числа (т. е. на процесс отдыха), должна оставлять коэффициент самодиффузии и его изменение во времени практически не затронутыми (мы отвлекаемся от изменений, связанных с анизотропией коэффициента самодиффузии в телах некубической системы).

\*) Любой соседний атом может заместить избыточную вакансию; последняя, однако, при этом отнюдь не исчезает, а только переместится на место, ранее занятое атомом.

С другой стороны, кинетика самого явления рекристаллизации будет существенно зависеть от величины коэффициента самодиффузии [ср. (42)]. Увеличенное значение  $D$  будет приводить к ускорению рекристаллизации. Спадание  $D$  в процессе отдыха должно, соответственно, уменьшать скорость рекристаллизации. Таким образом, не рекристаллизация (собирательная) влияет на процесс отдыха и величину коэффициента самодиффузии, а, наоборот, последние определяют ход рекристаллизации.

Сложнее выяснить вопрос о соотношениях для процесса истинной рекристаллизации. Из опыта известно, что после значительной пластической деформации даже относительно небольшое нагревание приводит к появлению увеличенного количества кристалликов меньших размеров, чем исходные. Как уже упоминалось, иногда это явление приписывают флуктуационному образованию и росту новых кристаллизационных центров «неискажённой» фазы. Но такое объяснение наталкивается на противоречия. Именно:

1) Согласно хорошо известным закономерностям образования кристаллизационных центров в твёрдой фазе (так называемый принцип размерного и ориентационного соответствия Конобеевского-Данкова<sup>28</sup>) зародыши неискажённой фазы должны были бы ориентироваться так, чтобы создать минимальное поверхностное натяжение на границе с исходной фазой, т. е., практически, располагаться параллельно исходной фазе. Следовательно, несколько зародышей, возникших внутри одного зерна, не могут образовать разноориентированных новых кристаллов в противоречии с опытом.

2) Рост зародышей должен происходить при таких температурах, когда первая фаза отдыха, приводящая к снятию искажений и образованию избыточных вакансий и включений, уже в значительной мере завершена (чтобы снять одно искажение, требуется меньшая тепловая флуктуация, чем для образования зародыша). Остаточная неравновесность решётки состоит поэтому лишь в наличии указанных включений и вакансий. Если считать, что растущий зародыш не включает их в себя, то скорость его роста должна лимитироваться процессом взаимного уничтожения вакансий и включений, заканчивающимся лишь при весьма высоких температурах (ср. § 7). Это практически означало бы, что рост не должен иметь места, пока не закончится отдых. В то же время растущий зародыш не может «оттеснить» избыточные вакансии и включения в исходную фазу (с соответствующим повышением там их концентрации), так как такой процесс отвечал бы повышению свободной энергии системы\*) (в отличие от фор-

\*) Изменение свободной энергии тела, концентрация вакансий (или включений) в котором составляет  $\xi$ , с хорошим приближением может быть выражено формулой  $F(\xi) = N \{ \xi u_0 + kT [\xi \ln \xi + (1-\xi) \ln(1-\xi)] \}$ , где  $u_0$  — энергия образования одной вакансии (включения),  $N$  — число атомов. Как

мально сходного явления распада пересыщенного твёрдого раствора, где достигается понижение свободной энергии за счёт уменьшения потенциальной энергии системы).

3) Указанное в п. 2) противоречие не может быть снято предположением, что избыточные вакансии (и включения) попадают в растущий зародыш, ибо в таком случае вновь образуемая и исходная фаза не отличались бы по неравновесности решётки, рост зародыша новой фазы не приводил бы к уменьшению объёмного слагаемого свободной энергии и был бы связан лишь с увеличением поверхностной энергии, что, как учит термодинамика, невозможно.

Приведённые замечания показывают, что процесс истинной рекристаллизации не может быть представлен как отвечающий росту зародышей неискажённой фазы за счёт неустойчивой и неравновесной исходной фазы; более того, остающиеся после окончания первой стадии отдыха избыточные вакансии и включения вообще не могут обусловить эффекта рекристаллизации.

Причиной рекристаллизации могут быть лишь иные изменения, образующиеся в кристалле при пластической деформации. Как известно, появление искажений решётки не исчерпывает эффекта структурных изменений в пластически деформированных кристаллических телах. Получается ещё диспергирование кристаллических зёрен, т. е. разбиение их на мелкодисперсные «блоки».

Деформированные монокристаллы обнаруживают изогнутые и искривлённые плоскости спайности, вдоль которых изменения ориентации решётки макроскопически представляются непрерывными, что, возможно, обусловлено закономерным распределением искажений. Впрочем, рентгенографически (по эффекту так называемого «астеризма» лауэграмм) иногда обнаруживаются и дискретные отличия в ориентациях блоков, на которые разбивается при деформации монокристалл. Если при деформации блоки и не

известно, минимизирование этого выражения приводит к формуле для

равновесной концентрации вакансий  $c = e^{-\frac{u_0}{kT}}$ . Если тело со средней концентрацией вакансий  $\xi$  разобьётся на две фазы — одну с равновесной концентрацией вакансий  $c$  (относительное количество этой фазы пусть составляет  $x$ ) и другую [содержание её  $(1-x)$ ] с увеличенной концентрацией  $\xi' = \frac{\xi - cx}{1-x}$ , то изменение свободной энергии составит:  $\varphi = F(\xi) -$

$- xF(c) - (1-x)F(\xi')$ . Легко убедиться, что  $\varphi > 0$ , ибо, предположив противное, найдём  $x > \frac{F(\xi') - F(\xi)}{F(\xi') - F(c)}$ . Положив  $\xi = c + \epsilon_1$ ,  $\xi' = c + \epsilon_2$  и

разложив  $F(\xi')$  и  $F(\xi)$  в ряд по степеням  $\epsilon_2$  и  $\epsilon_1$  [ $F'(\xi)|_{\xi=c} = 0$ ], что законно в связи с малостью всех концентраций, получим (после простых преобразований)  $x > 1$ , т. е. нелепость. Физический смысл результата в том, что неравномерное распределение вакансий понижает энтропию системы, не меняя потенциальную энергию.

являются ещё полностью дифференцированными, то после первой стадии отдыха (снятия искажений) такая дифференциация их должна наступить. Следовательно, кристалл (а тем более поликристаллический агрегат) после значительной пластической деформации и низкотемпературного отдыха должен состоять из весьма мелких блоков. Соседние блоки будут близкими по ориентаций, но угол поворота осей решётки может достигать на протяжении одного кристаллического зерна значительной величины.

Подобная система при сравнительно низких температурах должна обнаружить заметный эффект собирательной рекристаллизации, так как, хотя межфазное натяжение на границах блоков невелико, размеры блоков также малы, а скорость изменения линейного размера блока —  $l$  даётся отношением  $\frac{dl}{dt} \sim \frac{\sigma_{ik}}{l}$  [ср. (42)]. По мере роста блоков должен увеличиваться эффект отличия их в ориентации, так что значение  $\frac{dl}{dt}$  может практически сохраняться, несмотря на рост  $l$ . Когда собирательная рекристаллизация блоков приведёт к образованию зёрен существенно увеличенных (микроскопически заметных) размеров, дифференциация новых зёрен станет вполне чёткой, так как отличия в их ориентации окажутся значительными.

Итак, эффект истинной рекристаллизации, согласно вышеизложенному, состоит в собирательной рекристаллизации блоков, на которые разбиваются кристаллические зёрна при пластической деформации, и не связан с наличием искажений решётки. Последнее хорошо согласуется с известным фактом появления истинной рекристаллизации только в телах, подвергнутых пластической деформации. Тела, содержащие искажения кристаллической решётки другого происхождения (например, после электроосаждения или реакций разложения, окисления, восстановления и т. п.), никогда не обнаруживают рекристаллизации, сопровождающейся уменьшением размеров зерна.

Экспериментально приведённое выше объяснение происхождения истинной рекристаллизации ещё не проверялось. Перед гипотезой образования и роста центров неискажённой фазы оно имеет преимущество внутренней непротиворечивости (ср. выше).

Что касается кинетики процесса, то, если принять для линейного размера блоков  $l$  значение  $10^{-6}$  см, находящееся в согласии с некоторыми электронномикроскопическими данными<sup>34</sup>, а для  $\sigma_{ik}$  на границе блоков величину  $\sim 10^{-1} - 10^{-2}$  дин/см, получим по формуле (42) скорость роста  $\frac{dl}{dt}$ , превышающую скорость обычной собирательной рекристаллизации (следует также учесть сильно повышенную при значительной пластической деформации величину  $D$ ).

Как известно, изменение величины пластической деформации влияет на ход истинной рекристаллизации следующим образом. При большой степени деформации рекристаллизация идёт при низких температурах и образуется значительное количество сравнительно мелких кристаллов. При малой деформации рекристаллизация идёт при весьма высоких температурах и приводит к появлению небольшого числа крупных кристаллов (в пределе — монокристалла).

Согласно гипотезе образования и роста центров неискажённой фазы это объясняют как результат повышения вероятности возникновения зародышей при значительном искажении решётки. С точки зрения изложенных выше представлений нужно принять, что увеличение степени пластической деформации должно способствовать: а) более высокой дисперсности блоков, т. е. меньшей величине линейного размера  $l$ , и б) увеличению «углов мозаичности»  $\epsilon$  между отдельными блоками.

Последний эффект, повидимому, имеет большее значение, так как величина межфазного поверхностного натяжения на границе блоков  $\sigma_{ik}$  согласно простейшей оценке<sup>33</sup> может быть (в случае кубических кристаллов) выражена формулой

$$\sigma_{ik} \cong \sigma \left[ \sum_{j=1}^3 \cos \alpha_{ji} - \sum_{j=1}^3 \cos \alpha_{jk} \right]^2.$$

Здесь  $\sigma$  — поверхностное натяжение на границе с вакуумом (у наиболее густо усеянной атомами грани кристалла),  $\alpha_{ji}$  и  $\alpha_{jk}$  — углы нормали граничной плоскости между блоками с направлением осей решётки в каждом из блоков. У близкориентированных блоков можно принять, например,  $\alpha_{1i} = \alpha_{2i} = \frac{\pi}{2}$ ;

$\alpha_{1k} = \frac{\pi}{2}$ ;  $\alpha_{2k} = \frac{\pi}{2} - \epsilon$ ;  $\alpha_{3i} = 0$ ,  $\alpha_{3k} = \epsilon$ , что даёт для  $\sigma_{ik}$  выражение  $\sigma_{ik} \sim \sigma_0 \epsilon^2$ \*); при  $\epsilon \sim 3 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$  и  $\sigma \cong 10^{-3}$  дин/см получаем для  $\sigma_{ik}$  на границе блоков вышеприведённое значение  $10^{-1} - 10^{-2}$  дин/см. Поскольку при малых  $\epsilon$   $\sigma_{ik}$  зависит от  $\epsilon$  квадратично, влияние изменения угла должно быть более значительным, чем эффект от изменения  $l$ .

Когда явление рекристаллизации используется для выращивания монокристаллов, тело предварительно подвергают небольшой пластической деформации (несколько %). Возможно, что собирательная рекристаллизация блоков при этом не имеет места и идёт лишь обычная собирательная рекристаллизация целых зёрен. Благоприятное же влияние предварительной пластической

\* В статье<sup>33</sup> аналогичная формула ошибочно приведена в виде  $\sigma_{ik} \sim \sigma_0 \epsilon^4$ ; это — очевидная описка.

деформации обусловлено лишь эффектом увеличения коэффициента самодиффузии.

Отметим одно интересное следствие, к которому приводят изложенные выше представления о механизме собирательной рекристаллизации. Если к поликристаллическому телу, в котором происходит процесс рекристаллизации, приложить внешние силы, вызывающие упругие деформации, скорость процесса должна измениться. Действительно, в связи с различной ориентацией зёрен и анизотропией упругих констант, кроме средних упругих напряжений, являющихся одинаковыми в соседних зёрнах, появятся ещё местные напряжения (что отвечает разной упругой деформации свободных зёрен под действием одинаковых средних напряжений). Это означает, что на границах между зёрнами, кроме межфазного капиллярного давления  $\frac{\sigma_{ik}}{l}$ , появится дополнительное давление (пропорциональное среднему приложенному напряжению  $p$  и тем большее, чем значительнее отличие в ориентации зёрен и эффект упругой анизотропии). При  $p$ , достаточно превышающем  $\frac{\sigma_{ik}}{l}$ , процесс рекристаллизации может быть существенно ускорен (или замедлен). Препятствием к увеличению  $p$  может явиться переход через предел упругости и наступление пластической деформации \*).

### 9. СПЕКАНИЕ И КРИП АМОРФНЫХ ТЕЛ

Как видно из предыдущего, кинетика явлений вязкого течения (крипа и, в частности, спекания) в кристаллических телах усложнена: а) непостоянством коэффициента вязкости  $\eta$  (зависимостью его от некоторых характеристических размеров тела) и б) у тел с искажениями кристаллической решётки — явлением отдуха, вызывающим изменения коэффициента самодиффузии.

Указанные усложнения отпадают в случае аморфных тел. В § 3 уже упоминалось, что в случае аморфных тел должна быть полностью справедлива формула Френкеля

$$\frac{1}{\eta} = \frac{D\delta}{kT}.$$

\*) Пластическая деформация также будет способствовать ускорению процесса (увеличение значения  $D$ !), но может привести к рекристаллизации блоков, т. е. к увеличению числа кристаллических зёрен (ср. выше в тексте). Если тело будет находиться под всесторонним сжатием, давление может быть доведено до весьма больших значений, без того чтобы возникла пластическая деформация; но ускорения рекристаллизации при этом не получится, так как деформация всестороннего сжатия всех зёрен, независимо от их ориентации, будет одинаковой и дополнительных разностей давлений на границах зёрен не получится.

При этом, ввиду отсутствия здесь каких-либо неравновесных состояний, которые могли бы вызываться механическими воздействиями, величина  $D$  является константой при данной температуре, во всяком случае у простых тел (в сплавах возможны ещё неравновесные состояния, отвечающие неравномерной концентрации). Кинетика явлений диффузионного крипа (вязкого течения) у аморфных тел должна поэтому подчиняться простым формулам, установленным Френкелем.

Опытная проверка формул теории вязкого течения Френкеля производилась применительно к аморфным объектам для двух случаев: 1) припекания сферических частиц к плоскости<sup>25</sup> и 2) заплывания цилиндрических отверстий в трубках<sup>23</sup>. В обоих случаях в качестве материала применялось стекло.

Опыты по припеканию частиц к плоскости<sup>25</sup> полностью подтвердили следующую из теории Френкеля формулу:

$$y^2 = \frac{\sigma a}{\eta} t$$

( $y$  — диаметр круга, по которому осуществилось припекание,  $a$  — радиус шара,  $\sigma$  — поверхностное натяжение). Экспериментально найденные значения  $\eta$  откладывались в логарифмическом масштабе на графике в функции  $\frac{1}{T}$ .

При этом получилась прямая линия (с некоторым отклонением в сторону повышения значений  $\ln \eta$  при больших  $T$ , т. е. малых  $\frac{1}{T}$ ). Найденные значения  $\eta$  имеют правильный порядок величины.

Исследования кинетики заплывания цилиндрических отверстий выполнялись над стеклянными капиллярами. Во время нагрева капилляры располагались горизонтально и во избежание прогиба под действием силы тяжести подвергались непрерывному вращению вокруг оси. Вполне хорошо подтвердилась следующая из теории Френкеля формула для скорости изменения (уменьшения) радиуса капилляра  $\frac{dr}{dt} = \frac{2}{3} \frac{\sigma}{\eta}$ .

Для  $\eta$  также найдена экспоненциальная зависимость от  $\frac{1}{T}$ .

Таким образом, можно считать, что применительно к случаю аморфных тел теория вязкого течения в форме, развитой Я. И. Френкелем, вполне удовлетворительно согласуется с опытом и является исчерпывающей\*).

\*) Заметим, кстати, что хорошее согласие с опытом теории объёмного вязкого течения у аморфных тел (где эффекты не осложнены искажениями решётки) снимает «предположения» о якобы решающей роли поверхностной диффузии в явлениях спекания (ср. 15).

### 10. О СВЯЗИ ГЕТЕРОДИФфуЗИИ С ЯВЛЕНИЯМИ САМОДИФфуЗИИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛАХ

Тесная связь эффектов гетеро- и самодиффузии обусловлена тем, что оба явления осуществляются с помощью одного и того же механизма, последовательного замещения атомами вакансий в кристаллической решётке.

Не затрагивая здесь подробно соотношений между обоими явлениями, укажем лишь на некоторые обнаруженные недавно факты, касающиеся гетеродиффузии в неоднородных пористых телах.

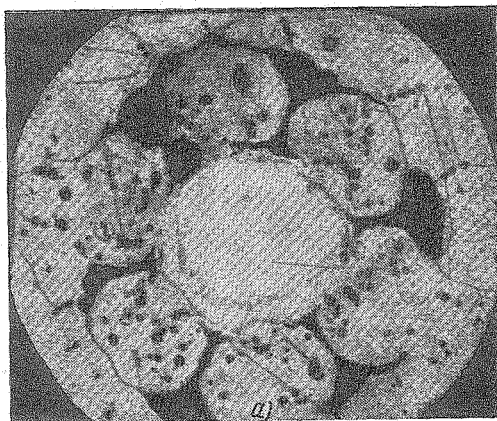


Рис. 9а. Образец из шести проволочек Си и одной проволочки Ni (в центре) после спекания при  $1040^{\circ}\text{C}$  20,5 часов в атмосфере  $\text{H}_2$ .

Если составить пористое тело, например, из плотно сложенных проволочек разных металлов (образующих друг с другом твёрдые растворы) и нагреть его до высоких температур, то можно проследить за идущими в теле процессами двух видов: а) спеканием (удалением пор из тела путём самодиффузии) и б) выравниванием концентрации (процессы гетеродиффузии).

В частности, в случае тела, составленного из проволочек Си и Ni, путём микроскопических наблюдений было установлено<sup>3</sup>, что диффузионные процессы развиваются здесь следующим образом. Сперва начинаются процессы гетеродиффузии, идущие практически униполярно — медь диффундирует в никель, никель же не диффундирует в медь. Диаметр никелевых проволочек увеличивается; медные же проволочки сохраняют свой диаметр, но становятся пористыми (рис. 9а, 9б). Только после значительного увеличения диаметра никелевых проволочек и параллельно идущего развития пористости в (бывших ранее сплошными) мед-



ных проволочках, замечается спекание тела в целом (т. е. его уплотнение). На начальной же стадии в проволочках Си получается явление, как бы противоположное спеканию (возникновение новых пор, а не зарастание имеющихся).

Описанные эффекты объясняются просто, если рассматривать имеющие здесь место явления диффузии, как протекающие путём замещения атомами вакансий в кристаллической решётке.

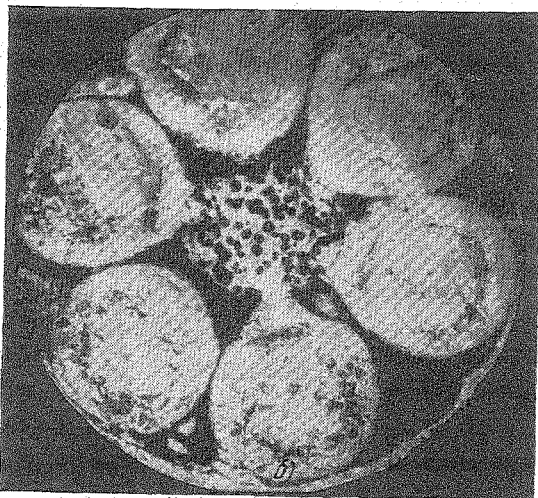


Рис. 96. Образец из шести проволочек Ni и одной проволочки Си (в центре) после спекания при  $1040^{\circ}\text{C}$  20 часов в атмосфере  $\text{H}_2$ .

Действительно: 1) наблюдается практически только диффузия Си в Ni. Чтобы уяснить причину, по которой диффузия носит униполярный характер, сравним мысленно два процесса: а) переход  $n$  атомов Си в Ni и б) переход  $n$  атомов Ni в Си. В обоих случаях перемещение атомов должно сопровождаться образованием  $n$  вакансий в фазе, из которой атомы ушли. Соответствующее изменение энтропии системы будет одинаковым для процессов а) и б) \*). Но изменение (увеличение) потенциальной энергии будет меньшим в случае а), так как работа удаления атома Си из решётки этого металла меньше, чем соответствующая величина для атома Ni (скрытая теплота испарения Си меньше скрытой теплоты испарения Ni). Следовательно, тепловые флуктуации, приводящие к процессу а), должны иметь место гораздо чаще. 2) Уход атомов

\*) Одинаково также изменение потенциальной энергии, связанное с образованием раствора Ni в Си или Си в Ni.

Си в решётку Ni сопровождается появлением избыточных (сверх равновесного количества) вакансий в Си. При встречах подобных вакансий будет происходить их объединение, поскольку оно приводит к уменьшению свободной энергии системы. Когда число избыточных вакансий в Си становится большим (оно увеличивается ввиду того, что коэффициент самодиффузии Си меньше коэффициента гетеродиффузии Си в Ni, так что избыточные вакансии не успевают удалиться из Си), значительная часть вакансий объединится, образуя поры.

Таким образом, появление пористости в проволочках Си есть просто выпадение избыточных вакансий из пересыщенного раствора их в Си.

Подчёркнём, что никакие другие представления о механизме диффузии (гипотеза обмена местами и пр.) не в состоянии объяснить факта появления пористости в фазе, из которой атомы уходят при униполярной диффузии. В связи с этим, отмеченные выше опыты можно рассматривать как непосредственное экспериментальное доказательство теории Я. И. Френкеля о вакансионном механизме диффузионных процессов.

## 11. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведённый выше обзор далеко не является исчерпывающим. Всё же он свидетельствует о значительном развитии за последнее время представлений, касающихся процессов направленной самодиффузии в кристаллических телах и связи этих процессов с разнообразными явлениями. Частично имеется уже и экспериментальная апробация указанных представлений, хотя для выяснения некоторых зависимостей предстоит сделать ещё немало.

Нельзя не отметить, что достигнутые в этой области успехи в большой мере обязаны плодотворным идеям Я. И. Френкеля, в частности его теории самодиффузии, которая находит всё новые, не предвиденные ранее приложения и подтверждения.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Баррер, Диффузия в твёрдых телах, ИЛ, М., 1948.
2. П. Л. Грузин, Изв. АН СССР, ОТН 3, 333 (1953).
3. Б. Я. Пинес и Я. Е. Гегузин, ЖТФ, № 9 (1953).
4. М. Ю. Бальшин, Порошковая металлургия, Машгиз, М., 1948, стр. 114.
5. Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, 2-е изд., Гостехиздат, М.—Л., 1950, стр. 196—222.
6. Я. И. Френкель, ЖЭТФ 16, 29 (1946).
7. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, М.—Л., 1945, стр. 164.
8. Б. Я. Пинес, ЖТФ 16, 737 (1946).
9. Б. Я. Пинес, Уч. зап. Харьк. ун-та, Труды Физ.-мат. ф-та, № 3 (1952).

10. Я. Е. Гегузин, Л. О. Моркон, Б. Я. Пинес, ДАН 87, 44 (1952).
11. G. Kuczynski, Trans. AIME, № 2, 169 (1949).
12. J. Dedrick, G. Kuczynski, J. Appl. Phys. 21, 1224 (1950).
13. A. Hedwall, Einführung in die Festkörperchemie, Viweg, Braunschweig, 1952.
14. J. Mackenzie, R. Schuttelworth, Proc. Phys. Soc. 62, 833 (1949).
15. И. М. Федорченко, Изв. АН СССР, ОТН 3, 393 (1952).
16. C. Herring, M. Nichols, Rev. Mod. Phys. 21, 259 (1949).
17. М. Ю. Бальшин, Порошковое металловедение, Металлургиздат, 1948.
18. В. А. Ивенсен, ЖТФ 20, 1483 (1950); ЖТФ 22, 677 (1952); ЖТФ 23, 183 (1953).
19. Я. Е. Гегузин, В. Махониц, Б. Я. Пинес, Уч. зап. Харьк. ун-та, Труды Физ.-мат. ф-та, № 4, 1952.
20. И. М. Федорченко, Изв. АН СССР, ОТН 3, 411 (1951).
21. И. М. Федорченко, Изв. АН СССР, ОТН 4, 560 (1952).
22. Б. Дерягин, ДАН (1946).
23. Я. Е. Гегузин, Уч. Зап. Харьк. ун-та, Труды Физ.-мат. ф-та, № 4 (1953).
24. Л. Гальперина, Я. Гегузин, Б. Пинес, И. Смушков, ДАН 88, № 2, 265 (1953).
25. М. Рейнер, Десять лекций по теоретической реологии, Гостехиздат, М.—Л., 1947, стр. 45—46.
26. H. Udin, A. Schaler, I. Wulf, J. Metals № I, 762 (1949); № II, 186, (1949).
27. V. Alexander, M. Dawson, H. Kling, J. Appl. Phys. 22, 430 (1951).
28. С. Т. Конобеевский, Изв. АН СССР, Сер. хим. № 5, 1209 (1937); П. Д. Данков, ЖФХ 20, 853 (1946).
29. Б. Я. Пинес, ЖТФ 22, 1908 (1952).
30. В. И. Лихтман, ДАН СССР 71, 323 (1950).
31. И. Е. Дудавский и Г. В. Куколев, Труды Укр. ин-та огнеупоров, вып. 46, 1946.
32. В. Боас и Е. Шмид, Пластичность металлов, ГТИИ, 1938, стр. 189—205.
33. Б. Я. Пинес, ЖТФ 22, 1985, 1952.
34. R. D. Heidenreich and W. Schockley, J. Appl. Phys. 18, № 11, 1029 (1947).
35. G. Kuczynski, J. Appl. Phys. 20, 1160 (1949).
36. Б. Я. Пинес и Я. Е. Гегузин, ЖТФ 23 № 11, 2078 (1953).