

**УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК****ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И НЕКОТОРЫЕ  
СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ****И. Я. Дехтяр****ВВЕДЕНИЕ**

Различные дефекты решетки, как, например, вакансии, дислоцированные атомы, дислокации, а в чистых металлах также примеси чужеродных атомов, играют важную роль в различных физических процессах, происходящих в металлах и сплавах. Поэтому изучение различных свойств металлов в зависимости от их структурного состояния может дать не только ценную информацию о характере влияния тех или иных дефектов решетки на свойства металлов, но также помочь выяснению механизма различных процессов.

Отдельные свойства металлов рассматривались в литературе с точки зрения влияния дефектов кристаллического строения. Последние годы ознаменовались развитием наших представлений о природе различных дефектов кристаллической решетки и поэтому назрела необходимость рассмотреть ряд свойств металлов в едином обзоре.

Известно, что свойства металлов являются однозначной функцией расположения атомов в кристаллической решетке. В реальных твердых телах расположение атомов в решетке носит несовершенный характер. Наличие различного рода несовершенств влияет на характер физических процессов, происходящих в твердых телах, и может совершенно изменять их свойства.

В настоящей статье рассматриваются только искажения атомного типа, как, например, вакансии, дислоцированные атомы и дислокации. Эти дефекты решетки взаимодействуют между собой, обуславливая наблюдаемые эффекты в металлах. В связи с этим<sup>1</sup> реальный кристалл можно рассматривать как некоторую среду, в которой различного типа искажения образуют своеобразный газ «частиц» со свойствами, не зависящими друг от друга. Указанные искажения атомного типа могут возникнуть при кристаллизации жидкого металла, при холодной и термической обработке, а также при воздействии на металл корпускулярного излучения большой энергии.

**1. ТИПЫ АТОМНЫХ ИСКАЖЕНИЙ И ИХ СВОЙСТВА**

Изучение свойств металлов осложняется тем, что практически трудно реализовать в металле дефекты одного определенного сорта. Однако иногда возможно проводить эксперимент так, чтобы разделить влияние различных дефектов. Это обычно достигается определением энергий активации возврата некоторых процессов (например электропроводности), которые затем сравниваются с теоретической оценкой этих величин для движения дефектов простого и сложного типа.

а) Оценка энергии активации диффузии в металлах позволяет<sup>2</sup> определить энергию активации движения вакансий. Для меди она ока-

залась равной около 1 эв. Было предположено<sup>1</sup>, что для движения пары вакансий необходима меньшая энергия активации. Это обусловлено меньшим взаимодействием закрытой электронной оболочки атомов меди с одним из компонентов пары при их взаимном обмене местами. Оказалось<sup>3</sup>, что энергия активации движения парной вакансии примерно в два раза меньше энергии активации движения одиночной вакансии, а энергия диссоциации пары вакансий в меди лежит в пределах 0,25—0,50 эв. Это указывает на возможность сращивания одиночных вакансий, если при избыточной концентрации они обладают достаточной подвижностью.

Упрощенный метод расчета энергии образования вакансий в одновалентных металлах<sup>4</sup> заключается в следующем. Металл рассматривается как некий сферический ящик с равномерно распределенным положительным зарядом ионов и свободно движущимися электронами. Если электрон металла перевести из центра ящика на его поверхность, то энергия свободных электронов меняется на величину  $\Delta E_{el}$ , вследствие экранировки электронными волнами образовавшейся вакансии. Оценка показала, что  $\Delta E_{el} \approx \frac{1}{6} E_F$ , где  $E_F$  — энергия ферми для металла. Для металлов Cu, Ag и Au с закрытой электронной оболочкой дополнительная энергия, необходимая для образования вакансии, связана с отталкиванием между ионами и равна  $\Delta E_R = 0,3$  эв. Таким образом, для атомов с закрытой оболочкой энергия  $U_1$  образования вакансии определяется изменением энергии ионного отталкивания

$$U_1 = \Delta E_{el} + \Delta E_R \approx \frac{1}{6} E_F - 0,3. \quad (1)$$

Приведенные в таблице I результаты теоретических расчетов сопоставляются с некоторыми экспериментальными данными по определению энергии образования вакансий  $U_1$ . В таблице, кроме того, приведены величины энергии активации движения вакансий  $U_2$  и энергии активации самодиффузии  $U$ . Приведенные данные указывают на удовлетворительное согласие теоретических и экспериментальных значений.

Таблица I

Металл	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au
$U_{\text{эв}}$	0,57	0,45	—	0,41	—	2,03	1,96	1,96
$U_1$ »	0,40	0,39	0,39	—	—	0,9 (1,15)	0,8 (1,27)	0,67 (1,28)
$U_2$ »	0,17	0,06	—	—	—	1,13 (0,88)	1,2 (0,69)	1,29 (0,68)
$E_{F \text{ эв}}$	3,30	3,20	2,14	1,83	1,58	7,04	5,51	5,54
$\frac{1}{6} E_F \approx \Delta E_{el} \text{ эв}$	0,55	0,53	0,36	0,31	0,26	1,17	0,92	0,92
$\Delta E_R$	—	—	—	—	—	—0,3	—0,3	—0,3
$U_1 = \Delta E_{el} + \Delta E_R$	0,55	0,53	0,36	0,31	0,26	0,9	0,6	0,6

Обращает на себя внимание тот факт, что параметры  $U_1$  и  $U_2$  по данным различных авторов отличаются, хотя сумма  $U_1 + U_2$  в пределах ошибок опыта всегда соответствует энергии активации самодиффузии  $U$ . Можно полагать, что меньшая энергия активации движения ( $U_2$ ) вакансий связана с наличием парных вакансий<sup>3</sup>.

В связи со сказанным уместно поставить вопрос о способе образования вакансий. Обычно принималось, что для образования вакансии в некотором узле решетки необходимо перенести атом из узла на поверхность кристалла или на границу между блоками. Предполагалось также независимое образование вакансий путем диффузии во внутрь кристалла «атомов» пустоты<sup>5</sup>. Однако, по-видимому, проще будет представить себе, что образование вакансий связано с флуктуациями плотности в результате неравномерного теплового движения. При этом возникновение вакансии связано со смещениями атомов вокруг нее, распространяющимися во все стороны со скоростью звука. При достаточной скорости охлаждения ( $>10000$  град/сек<sup>1</sup>), можно, например, зафиксировать практически все вакансии при  $1000^\circ\text{C}$  в меди. Однако, если скорость охлаждения недостаточна, тогда они могут частично залечиваться.

б) Диффузия дислоцированных атомов может совершаться двумя способами: 1) диффузией дислоцированного атома по междоузлиям и 2) перемещением дислоцированного атома из междоузлия в нормальный узел решетки, причем ион, находившийся в узле решетки, переходит в междоузливое положение. Вычисления<sup>2</sup> показали, что энергия активации диффузии в меди по второму способу имеет величину порядка  $10$  эв. Большая доля этой величины идет на образование дислоцированного иона, а небольшая доля ее соответствует энергии активации движения дислоцированного атома. Это означает, что движение дислоцированного атома не менее вероятно, чем движение вакансии. Однако вследствие большей энергии образования дислоцированных атомов их концентрация, даже при высокой температуре, все же остается на много порядков меньше концентрации вакансий. Принимая для энергии образования вакансии, дислоцированного атома и пары вакансий  $\sim 1$ ,  $\sim 10$  и  $\sim 1,6$  эв<sup>3,3</sup>, соответственно, можно оценить концентрацию дефектов (отношение числа их к числу атомов) при различных температурах (см. таблицу справа).

в) Дислокации представляют собой дефекты более сложного типа, чем вакансии или дислоцированные атомы. Как известно, они были введены для объяснения легкости, с которой кристаллы могут пластически деформироваться. В последнее время дислокации привлекаются для объяснения процессов катализа, полигонизации, роста кристаллов, образования центров окраски в щелочно-галогенных кристаллах и др. Характерное отличие дислокаций от вышеупомянутых «точечных» дефектов заключается в том, что они не являются равновесными искажениями, не возникают как равновесные образования ниже точки плавления, хотя вблизи нее могут образоваться почти равновесным способом.

Можно полагать<sup>6</sup>, что по крайней мере часть дислокаций возникает при росте кристалла и играет в этом процессе важнейшую роль. В наиболее общем виде дислокация в кристалле представлена схематически на рис. 1. Рис. 1 изображает кристалл, пересеченный поверхностью  $S$ , ограниченной замкнутой кривой  $C$ ; последняя может пересекать поверхность. Векторное расстояние  $\mathbf{d}$  (вектор Бюргерса) изображает смещение одной половины сечения по отношению к другой, одинаковое по всей поверхности  $S$ . Кривая  $C$ , обычно называемая главной дислокационной линией или дислокационным кольцом, может быть образована сконденсировавшимися по поверхности  $S$  вакансиями или междоузлевыми

Типы дефектов	Концентрация дефектов		
	$0^\circ\text{C}$	$500^\circ$	$1000^\circ$
Вакансии . .	$10^{-18}$	$10^{-6,5}$	$10^{-3,9}$
Дислоцированные атомы .	$10^{-180}$	$10^{-65}$	$10^{-39}$
Пары вакансий . . . .	$10^{-29}$	$10^{-10}$	$10^{-6,3}$

атомами, причем вектор  $\mathbf{d}$  в этих двух случаях будет иметь противоположный знак. Зейтц<sup>7</sup> полагает, что указанный способ практического зарождения дислокаций имеет значение, например, при охлаждении расплава, в котором имеется большая концентрация вакансий или междоузлиевых атомов. Вакансии могут, например, конденсироваться на существующих дислокациях или при конденсации образовать новые дислокации в форме пластинок или спиралей, эквивалентных дислокациям. Следует отметить,

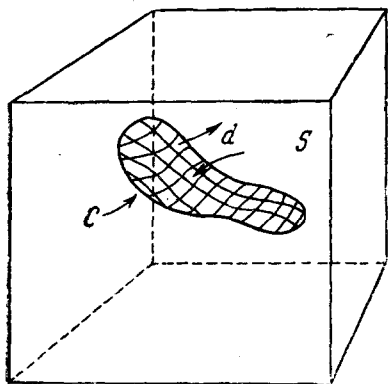


Рис. 1. Схематическое изображение дислокаций в кристалле.

что с помощью конденсации вакансий или междоузлиевых атомов могут образовываться только такие дислокационные кольца, которые имеют определенную проекцию на плоскость, перпендикулярную вектору Бюргерса. Если же кольцо  $C$  лежит в плоскости, параллельной вектору Бюргерса, то оно не может быть образовано вышеуказанным способом.

Частными случаями рассмотренной дислокации (рис. 1) являются: линейная дислокация Тейлора-Орована и винтовая дислокация Бюргерса.

Вычисления<sup>8</sup> показали, что если дислокационное кольцо лежит в плоскости скольжения, то оба типа дислокаций могут перемещаться параллельно самим себе с помощью очень малых напряжений

$10^5 \text{ дин/см}^2$ . Это делает кристалл весьма пластичным. В результате расширения кольца при пластическом течении длина дислокационной линии в кристалле увеличивается. Целесообразно плотность дислокаций выражать числом пересечений дислокационных линий с единицей площади в кристалле. Для хороших естественных кристаллов эта величина порядка  $10^8$  на  $\text{см}^2$ , для искусственных  $10^9$  на  $\text{см}^2$ , а в холоднодеформированном материале  $10^{12}$  на  $\text{см}^2$ .

Дислокационные кольца взаимодействуют между собой. Если, например, две дислокации различных знаков движутся в различных направлениях, то, встречаясь в одной плоскости, они могут аннигилировать с выделением относительно большой энергии<sup>9</sup>. Дислокации могут возбуждать при своем движении дефекты типа вакансий или дислоцированных атомов, что является следствием высокой локальной температуры<sup>10</sup>, развивающейся во время движения отдельных дислокационных линий. Точечные дефекты возникают также в результате взаимодействия и частичной аннигиляции дислокаций. Полагают<sup>7</sup>, что винтовые дислокации могут действовать как источники или стоки для вакансий и междоузлиевых атомов.

Представление о том, что скольжение в кристаллах осуществляется с помощью движения дислокаций вдоль плоскости скольжения, предполагает, что в материале должны существовать источники дислокаций<sup>11</sup>. В металле, подвергнутом действию напряжений, указанные источники могут образовывать последовательный ряд дислокаций.

Франк и Рид<sup>12</sup> высказали гипотезу о природе этих источников. Они показали, что определенное устройство дислокаций позволяет в напряженном материале образовывать новые дислокации.

В отожженном материале существует пространственная сетчатая структура дислокаций плотности  $D_0$  на  $\text{см}^2$ . Каждый элемент этой структуры может, в принципе, действовать как источник Франка — Рида. Имеют значение только те элементы, которые благоприятно ориентиро-

ваны к приложенному напряжению и способны, при длине  $l$ , активироваться. Критическое сдвиговое напряжение, необходимое для активации источника, выражается формулой

$$\tau_k = \alpha \frac{Gd}{l}, \quad (2)$$

где  $G$  — модуль сдвига,  $d$  — вектор Бюргерса,  $\alpha$  — величина ( $\approx 1$ ), зависящая от упругих констант материала.

Хотя еще нет экспериментальных доказательств существования указанных источников, однако в последнее время<sup>13</sup> удалось с помощью электронного микроскопа сфотографировать линейную дислокацию в кристалле фталоцианина платины толщиной  $\sim 200 \text{ \AA}$  (рис. 2).

Энергия образования дислокаций в металлах практически представляет собой упругую энергию, которая может быть оценена примерно в 2—3 эв на атомную плоскость<sup>14</sup>.

Что касается энергии активации движения дислокаций, то здесь имеется полная неопределенность вследствие того, что о диффузии («ползании») дислокаций или их частей известно очень мало. Трудность здесь заключается в том, что при движении дислокаций энергия активации постоянно изменяется вследствие возникающего напряженного состояния, зависящего от взаимодействия дислокаций. Из исследований<sup>15</sup> рекристаллизации и полигонизации чистого алюминия, полученного зонной плавкой, можно лишь предполагать, что движение дислокаций требует высокую энергию активации порядка энергии активации самодиффузии.

В таблице II приведены данные по энергии образования и энергии активации движения различных типов дефектов, а также обусловленное ими увеличение электросопротивления в меди.

Таблица II

Тип дефекта	Энергия образования в эв	Энергия активации движения в эв	Увеличение электросопротивления
Вакансия . . . . .	0,9	1,2	$1,53 \cdot 10^{-21} \mu\Omega \text{ см/см}^3$
Парная вакансия . . .	$\sim 1,6$	0,25—0,6	$3 \cdot 10^{-21} \mu\Omega \text{ см/см}^3$
Междоузливый атом . .	от 5 до 10	0,1—0,25	$5,7 \cdot 10^{-21} \mu\Omega \text{ см/см}^3$
Дислокация . . . . .	$\sim 3$	$> 2$	$(0,4—1,5) \cdot 10^{-14} \mu\Omega \text{ см/см}^2$

## 2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

Все методы определения плотности дефектов основаны на закономерной связи, существующей между плотностью дефектов и изменением того или иного свойства металлических кристаллов.

Так, например, для определения энергии образования вакансий, а следовательно, и их плотности может быть использован метод закалки<sup>16</sup> металла от высоких температур. При этом фиксируется некоторое избыточное количество вакансий. Последние, играя роль примеси в металле,

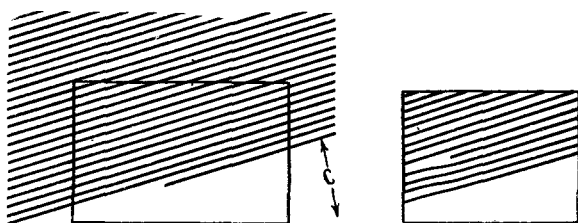


Рис. 2. Краевая дислокация в кристалле фталоцианина платины.

обуславливают добавочное электросопротивление, пропорциональное концентрации вакансий. Измеряя остаточное электросопротивление после закалки от различных температур, можно было таким путем определить энергию образования вакансий. Так, например, для золота оказалось, что  $\Delta H_f = 18,2 \text{ ккал/г} \cdot \text{ат}$ , а для платины  $\Delta H_f = 27,2 \text{ ккал/г} \cdot \text{ат}$ . При наблюдении возврата электросопротивления при различных температурах были определены также <sup>16</sup> энергии активации движения дефектов, которые оказались равными  $12 \text{ ккал/г} \cdot \text{ат}$  для золота и  $25 \text{ ккал/г} \cdot \text{ат}$  для платины.

Энергия активации самодиффузии для золота равна  $\sim 46 \text{ ккал/г} \cdot \text{ат}$  <sup>17</sup>. С другой стороны, эта величина может быть получена из суммы значений энергии образования вакансий и энергии активации их движения. Из полученных величин <sup>16</sup> получаем для золота  $E_a = 30,2 \text{ ккал/г} \cdot \text{ат}$ , что явно меньше энергии активации, найденной из исследования самодиффузии и равной  $46 \text{ ккал/г} \cdot \text{ат}$  <sup>17</sup>.

Такое расхождение можно было бы объяснить, допустив, что найденная авторами энергия активации движения дефектов соответствует не одиночным, а парным вакансиям, для которых энергия активации движения может быть более, чем в два раза меньше, чем для единичных.

В работе <sup>18</sup> применялась закалка тонких проволок золота (99,999%) в области температур  $690\text{--}900^\circ \text{C}$ . Скорость охлаждения была  $\sim 80\,000 \text{ град/сек}$ . Остаточное электросопротивление измерялось при температуре жидкого гелия. Авторы получили следующие величины для энергии образования вакансии и энергии активации их движения:  $\Delta H_f = 29,5 \text{ ккал/г} \cdot \text{ат}$  и  $\Delta H_m = 15,7 \text{ ккал/г} \cdot \text{ат}$ . Отсюда можно получить величину энергии активации самодиффузии, которая хорошо согласуется с другими данными <sup>17</sup>.

Другой метод определения величины энергии образования вакансий, данный в работе <sup>19</sup>, основан на измерении отклонения коэффициента теплового расширения от линейности температурной зависимости. Это отклонение особенно заметно при высоких температурах. Предполагается, что дополнительное увеличение единицы длины образца при высоких температурах обусловлено возникновением вакансий в узлах решетки. Таким путем были определены энергия образования вакансий для некоторых металлов:  $\Delta H_f(\text{Ag}) = 15,7 \text{ ккал/г} \cdot \text{ат}$ ,  $\Delta H_f(\text{Cu}) = 17,9 \text{ ккал/г} \cdot \text{ат}$  и  $\Delta H_f(\text{Al}) = 11,8 \text{ ккал/г} \cdot \text{ат}$ , причем оказалось, что эти величины составляют приблизительно 33% от энергии активации самодиффузии.

Зная энергии образования вакансий, можно определить их концентрацию при любой температуре по формуле

$$\frac{n}{N} = \exp \left( - \frac{\Delta H_f}{kT} \right), \quad (3)$$

где  $N$  — общее число атомов. Оказалось, что при температуре плавления концентрации вакансий для серебра, меди и алюминия равны  $1,74 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,35 \cdot 10^{-3}$  и  $2,0 \cdot 10^{-3}$  соответственно.

Эксперименты по изучению неупругих эффектов <sup>20</sup> также позволяют определить плотность дефектов в металле. В работе <sup>20</sup> измерялась подвижность атомов в сплавах  $\text{Ag} + 30\% \text{ Zn}$  после закалки избыточных вакансий от  $400^\circ \text{C}$ , причем измерения проводились при  $30\text{--}70^\circ \text{C}$ . Из изменения начального времени релаксации с температурой можно было разделить энергию активации на соответствующие составные части. Оказалось, что энергия образования вакансий  $\Delta H_f = 11,8 \text{ ккал/м}$ , а энергия активации их движения равна  $\Delta H_m = 19,7 \text{ ккал/м}$ , так что полная энергия активации равна  $\Delta H_r = \Delta H_f + \Delta H_m = 31,5 \text{ ккал/м}$ , а отношение  $\Delta H_f / \Delta H_r = 0,37$ .

Механические свойства кристаллов связываются с дислокациями, а их плотность является параметром, определяющим степень совершенства кристалла.

Определение плотности дислокаций в кристаллах, полученных при медленном росте из раствора или парообразной фазы, указывает<sup>21</sup> на то, что эта величина варьируется между  $10^4$  и  $10^6$  на  $\text{см}^2$ . Плотность вытравленных микроскопических углублений на поверхности хорошего алюминиевого кристалла, медленно выращенного из расплава и хорошо отожженного, также составляет величину порядка  $10^6$  на  $\text{см}^2$ .

Для выявления дислокаций в серебре применялось термическое травление при  $600^\circ$  и малом давлении кислорода<sup>22</sup>. Оказалось, что количество микроскопических углублений на поверхности монокристалла не зависит от времени травления, а их форма изменяется в зависимости от сложности деформации. При травлении поверхности изогнутых кристаллов плотность углублений оказывается пропорциональной обратной величине радиуса изгиба и согласуется с вычисленной величиной плотности линейных дислокаций, соответствующих данной деформации кристалла. Длительный отжиг кристалла при высоких температурах позволяет наблюдать в образце образование и рост субзерен. Последние слегка дезориентированы по отношению к основе и относительно свободны от дислокаций. Определенная авторами плотность дислокаций для кристаллов серебра как выращенных из расплава, так и полученных методами рекристаллизации, составляет  $2 \cdot 10^6$  на  $\text{см}^2$ . Было показано, что вышеуказанный способ можно применять также для обнаружения распределения дислокаций вдоль полос скольжения в кристалле. Это отнюдь не означает, что каждое микроскопическое углубление представляет собой дислокацию или что каждая дислокация образует соответствующее углубление. Полученное число может означать лишь порядок величины плотности дислокаций, возникающих в указанных условиях.

Все эти величины плотности дислокаций значительно меньше тех значений<sup>23</sup>, которые получаются из выделения энергии при отжиге деформированных металлов Cu и Cu + 0,35 As и Ni. Образцы этих металлов подвергались различным типам деформации (кручению, растяжению и сжатию) при комнатной температуре с последующим отпуском при постоянной скорости нагрева. Методом дифференциального калориметра<sup>24</sup> измерялась энергия, выделяемая при рекристаллизации, и было показано, что эта энергия является линейной функцией деформации. Предполагают<sup>23</sup>, что выделение энергии при рекристаллизации связано с исчезновением посредством аннигиляции дислокаций, возникших при деформации кристаллов. Если это верно, то запас энергии, выделяемой при рекристаллизации, представляет собой энергию этих дислокаций. Из величины энергии, приходящейся на единицу длины отдельных дислокаций ( $5 \cdot 10^{-4}$  эрг/см для меди и  $7 \cdot 10^{-4}$  эрг/см для никеля<sup>14</sup>), были вычислены плотности дислокаций (табл. III)<sup>23</sup>. Предполагается, что плотность дислокаций обратно пропорциональна указанным энергиям.

Интересно отметить, что для одной и той же деформации вычисленные значения плотности дислокаций для различных металлов близки между собой.

Полученная из рентгенографических данных<sup>25</sup> величина плотности дислокаций также составляет  $\sim 10^{11}$   $\text{см}^{-2}$ .

Приведенная оценка плотности дислокаций не учитывает энергию взаимодействия между ними. Последняя может меняться в зависимости от плотности и распределения дислокаций, от степени деформации и способа отпуска. Кроме того, приведенные выше величины энергий отдельных дислокаций являются достаточно произвольными. Таким образом,

Таблица III

Металл	Тип деформации	Энергия, выделяемая при рекристаллизации (кал/г)	Плотность дислокаций (число линий на см <sup>2</sup> )
Медь электролитическая	Сжатие . . . . .	0,065	$4,8 \cdot 10^{10}$
	Растяжение . . . . .	0,075	$5,6 \cdot 10^{10}$
	Сжатие . . . . .	0,106	$7,9 \cdot 10^{10}$
	Кручение . . . . .	0,145	$1,1 \cdot 10^{11}$
	Сжатие . . . . .	0,167	$1,2 \cdot 10^{12}$
Медь мышьяковистая	Растяжение . . . . .	0,050	$3,7 \cdot 10^{10}$
	Кручение . . . . .	0,056	$4,2 \cdot 10^{10}$
	» . . . . .	0,13	$9,7 \cdot 10^{10}$
	» . . . . .	0,19	$1,4 \cdot 10^{11}$
	» . . . . .	0,26	$1,9 \cdot 10^{11}$
Никель	Кручение . . . . .	0,12	$6,4 \cdot 10^{10}$
	» . . . . .	0,18	$9,6 \cdot 10^{10}$
	» . . . . .	0,24	$1,3 \cdot 10^{11}$
	» . . . . .	0,30	$1,6 \cdot 10^{11}$

указывая на зависимость плотности дислокаций от степени деформации, необходимо отметить, что приведенные величины носят лишь оценочный характер.

Другой способ оценки плотности дислокаций основан на измерении внутреннего трения при старении холоднообработанного феррита, содержащего небольшое количество углерода<sup>26</sup>.

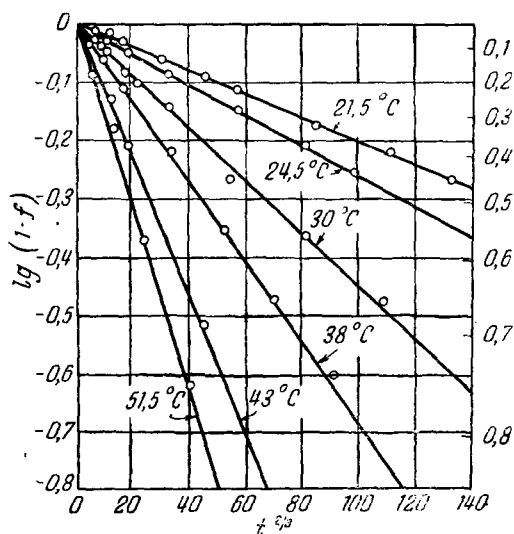
Предполагается, что при старении деформированного сплава растворенные атомы собираются у свободных дислокаций, причем скорость сегрегации уменьшается пропорционально количеству выделенного вещества. Для доли сегрегированных атомов получается

$$f = 1 - \exp \left[ -\alpha \rho \left( \frac{ADt}{kT} \right)^{1/2} \right], \quad (4)$$

где  $\rho$  — плотность дислокаций,  $D$  — коэффициент диффузии атомов углерода,  $t$  — время старения,  $T$  — температура,  $A$  — величина, зависящая от упругих свойств материала, а также от степени отклонения расположения растворенного атома от узла

Рис. 3. Влияние температуры на скорость старения деформированного феррита.

решетки и от эффекта дислокации. Для атома углерода в  $\alpha$ -Fe  $A \approx 3 \cdot 10^{-20}$  дин·см<sup>2</sup>,  $\alpha \approx 3$ <sup>27</sup>. Рис. 3 показывает влияние температуры на скорость старения феррита<sup>26</sup>. Полученные результаты находятся в согласии с (4). Из указанных данных энергия активации равна 20 000 кал/моль,





что находится в согласии с величиной энергии активации диффузии углерода в  $\alpha$  — Fe. Для материала, деформированного на 10%, плотность дислокаций оказалась равной  $2,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ .

Это совпадает с оценкой, сделанной на основе изучения процесса старения методом электросопротивления<sup>27</sup>. В приближенном согласии с теорией<sup>28</sup> оказалась и эмпирическая зависимость плотности дислокаций от величины пластической деформации ( $\epsilon$ ), найденная<sup>29</sup> для деформированного феррита из измерений внутреннего трения:

$$\rho = 0,54 \cdot 10^{11} \epsilon^{1/2} \text{ см}^{-2}. \quad (5)$$

Кроме указанных методов, следует указать, как было отмечено выше, что плотность дислокаций может быть также оценена из измерений электросопротивления деформированных металлов<sup>28, 30</sup>.

Все оценки плотности дислокаций, сделанные на основании измерения электросопротивления, дают величину значительно большую, чем полученную другими способами. Для металлов, упрочненных холодной обработкой, плотность дислокаций, измеренная различными методами<sup>14</sup>, лежит в пределах от  $10^8$  до  $10^{12}$  линий/см<sup>2</sup>.

Указанное обстоятельство объясняется, вероятно, тем, что хотя наблюдаемое изменение электросопротивления почти изотропно, но возможно, что дислокации не расположены полностью хаотично. Кроме того, проведенное вычисление<sup>30</sup> электросопротивления, обусловленного дислокациями, не учитывает влияния специальных групп, так называемых «кучевых» дислокаций, которые, возможно, существуют в упрочненном металле<sup>31</sup>. Вычисления не учитывают также того, что в металлах с плотной упаковкой дислокации могут распадаться на части<sup>32</sup>.

### 3. ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Как известно, электросопротивление является структурно-чувствительным свойством. Это позволяет использовать это свойство в качестве чувствительного индикатора тонких структурных изменений, происходящих в металлах и сплавах при холодной и термической обработке.

Возникающая в связи с этим, задача заключается в исследовании изменения электросопротивления, обусловленного различным типом дефектов. При этом имеется неопределенность, связанная с тем, что трудно разделить влияние дефектов различного типа. Действительно, с одной стороны, вакансии, междоузлиевые ионы и дислокации могут влиять в одном и том же направлении на электросопротивление, а, с другой стороны, одновременное их присутствие в металле неизбежно приводит к изменению электросопротивления, обусловленного взаимодействием различного типа дефектов.

Влияние дефектов различного типа на электросопротивление металлов изучалось в работах<sup>33–36</sup> и обсуждалось в обзорной статье<sup>23, 45</sup>.

Наличие вакансий в кристаллической решетке должно влиять на электросопротивление так, как влияют примеси чужеродных металлов. Увеличение электросопротивления, обусловленное одним атомным процентом вакансий согласно<sup>33</sup> приблизительно равно  $0,4 \mu\Omega \text{ см}$  для меди, серебра и золота.

Эта оценка, однако, оказывается заниженной. В работе<sup>34</sup> указано, что влияние вакансий значительно больше и для меди увеличение электросопротивления на один атомный процент вакансий составляет  $\sim 1,3 \mu\Omega \text{ см}$ . В<sup>35</sup> указывается, что группы вакансий из двух, трех или больше должны приводить к уменьшению электросопротивления. До сих

пор, однако, отсутствуют вычисления эффекта влияния группы вакансий на электросопротивление металлов.

Единственная оценка влияния междоузлиевых ионов на электросопротивление металла сделана в работе<sup>33</sup>. Для меди, серебра и золота увеличение электросопротивления составляет  $\sim 0,6 \mu\Omega \text{ см}$  на один атомный процент междоузлиевых атомов.

Влияние дислокаций на рассеяние электронов проводимости явилось предметом теоретического исследования многих авторов. Наиболее полно этот вопрос рассмотрен в работе<sup>30</sup>.

Оценка влияния дислокаций на электросопротивление должна принимать во внимание их анизотропное действие, о чем свидетельствует электросопротивление сильно деформированных металлов.

Так, например<sup>37</sup>, оказалось, что электросопротивление прокатанных металлических полос в продольном и поперечном направлении неодинаково (табл. IV).

Таблица IV

Металл (состав сплава в вес. %)	Электросопротивление при 20° С (отожженное состояние)	Увеличение электросопротивления при 20° в %	
		продольное	поперечное
Медь (полоска) . . . . .	1,68	$3,20 \pm 0,14$	$3,27 \pm 0,14$
Никель » . . . . .	9,94	$3,44 \pm 0,11$	$3,39 \pm 0,11$
75/25 медь—никель (полоска) . . .	30,56	$3,34 \pm 0,16$	$4,03 \pm 0,16$
70/30 латунь (полоска) . . . . .	6,17	$22,97 \pm 0,19$	$21,16 \pm 0,19$
Медь (проволока) . . . . .	1,69	$2,3 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,2$
80/20 латунь (проволока) . . . . .	5,47	$18,4 \pm 0,1$	$14,9 \pm 0,3$
94/6 алюминиевая бронза (проволока)	11,13	$27,4 \pm 0,1$	$24,2 \pm 0,8$

Распространение электронов в деформированном металле исследовано с помощью теории возмущения, в которой предполагается, что возмущающий потенциал пропорционален упругой деформации. Оказалось, что в направлении оси линейной дислокации электросопротивление отсутствует, а в направлении скольжения оно составляет одну треть от электросопротивления в направлении, перпендикулярном к плоскости скольжения. Для винтовой дислокации электросопротивление отсутствует в направлении, параллельном оси, а в направлении, перпендикулярном к оси, рассеяние электронов происходит изотропно.

Однако для сопоставления теории с экспериментом в первом приближении эффект анизотропии можно не учитывать. С другой стороны, так как этот эффект невелик, то есть основание рассматривать влияние статистического расположения дислокаций на электросопротивление.

В связи с этим в работе<sup>30</sup> дается оценка изотропного увеличения электросопротивления ( $\Delta\rho$ ) при плотности дислокаций  $N$  на  $\text{см}^2$ , предполагая, что они ориентированы произвольно. Авторы получили следующие значения:

$$\begin{aligned} \text{Медь: линейные дислокации } \Delta\rho_E &= 0,59 \cdot 10^{-14} N \mu\Omega \text{ см,} \\ &\text{винтовые дислокации } \Delta\rho_S = 0,18 \cdot 10^{-14} N \mu\Omega \text{ см,} \\ \text{Натрий: линейные дислокации } \Delta\rho_E &= 2,10 \cdot 10^{-14} N \mu\Omega \text{ см,} \\ &\text{винтовые дислокации } \Delta\rho_S = 0,18 \cdot 10^{-14} N \mu\Omega \text{ см.} \end{aligned}$$

Если предположить одинаковую плотность линейных и винтовых дислокаций, то для меди получим  $\Delta\rho = 0,4 \cdot 10^{-14} N \mu\Omega \text{ см}$ . Даже если предположить, что почти половина наблюдаемого изменения электросопротивления в хо-

лоднодеформированной меди обусловлена вакансиями и междоузлиевыми атомами, то можно оценить плотность дислокаций. Для  $\Delta\rho = 0,02 \mu\Omega \text{ см}$  находим  $N = 5 \cdot 10^{12}$  на  $\text{см}^2$ .

Следует, однако, отметить, что для учета искажений вокруг дислокации вычисления<sup>30</sup> проведены с применением классической формулы, которая в непосредственной близости от дислокационной линии несправедлива. Как указывается в<sup>38</sup>, атомы в линейной дислокации могут располагаться двумя различными способами; следует различать так называемые «открытые» и «плотные» дислокации. Их образование зависит от характера сил, действующих между атомами. Открытая дислокация, по-видимому, больше влияет на электросопротивление, чем плотная. Оценка влияния открытой дислокации (1 см длины на  $\text{см}^3$  металла) на электросопротивление меди<sup>38</sup> дала, в среднем, величину  $\sim 1,5 \cdot 10^{-14} \mu\Omega \text{ см}$ . Таким образом, можно считать, что изменение электросопротивления дислокациями, в общем, выражается так:

$$\Delta\rho = (0,4 - 1,5) \cdot 10^{-14} N \mu\Omega \text{ см}.$$

В таблице II (стр. 103) приведена сводка полученных данных по влиянию различных типов дефектов на электросопротивление меди.

#### а) Влияние термической обработки на электросопротивление

Согласно статистической термодинамике равновесная концентрация дефектов данного сорта определяется теплотой образования дефекта ( $\Delta H_f$ ) и изменением энтропии ( $\Delta S_f$ ). Зависимость концентрации дефектов от температуры дается выражением

$$C = \exp \left[ \frac{-(\Delta H_f - T\Delta S_f)}{kT} \right]. \quad (6)$$

При уменьшении температуры концентрация дефектов уменьшается. Однако при охлаждении практически не удается достичь равновесия вследствие того, что дефекты не могут быстро диффундировать из решетки. Поэтому они оказываются «замороженными».

Наилучший эффект «замораживания» дефектов можно получить при закалке от высокой температуры. Оказалось, что таким путем можно в действительности «заморозить» лишь один тип дефектов — вакансии (одиночные или парные).

Следует отметить, что такие эксперименты начали осуществлять лишь недавно; это объясняется неправильным представлением о том, что концентрация вакансий при охлаждении всегда должна якобы получиться почти равновесной, что трудно «заморозить» их в значительном количестве.

Предполагая, что для вакансий, междоузлиевых ионов и парных вакансий в меди энергия их образования в соответствии с оценкой<sup>2,3</sup> равна соответственно 1; 10; 1,6 эв, можно сравнить относительные концентрации различных типов дефектов при одной температуре. Так, например, при 1000° С оказывается, что концентрация вакансий равна  $\sim 10^{-3,9}$  междоузлиевых ионов  $\sim 10^{-3,9}$ , а парных вакансий  $\sim 10^{-6,3}$ . Таким образом, наибольший эффект при закалке можно получить главным образом от «замороженных» одиночных вакансий.

Как уже отмечалось выше, при очень быстрой закалке, когда можно полагать, что все избыточные вакансии «заморожены», остаточное

электросопротивление при температуре его измерения предполагается пропорциональным концентрации вакансий

$$\Delta\rho_q = A c, \quad (7)$$

тогда

$$\ln \Delta\rho_q = -\frac{\Delta H_f}{kT} + \frac{\Delta S_f}{k} + \ln A. \quad (8)$$

Используя величины  $\Delta S_f$ <sup>39</sup> для разных металлов из теории самодиффузии и величины  $\Delta H_f$ <sup>16</sup>, измеренные из закалочных экспериментов, можно оценить коэффициент  $A$  в (7).

Как было показано нами<sup>39</sup>, энтропия активации самодиффузии ( $\Delta S_a$ ) состоит из суммы изменения энтропии, связанной с изменением объема ( $\Delta S_v$ ), и изменения энтропии, связанной с разупорядочением структуры. Последнее происходит при образовании вакансии и представляет собою величину  $\Delta S_f$ , обозначенную выше. Таким образом, согласно<sup>39</sup> имеем

$$\Delta S_a = \Delta S_v + \Delta S_f = \frac{3}{2} \alpha \chi^{1-1} v_a + k \ln \left\{ \frac{1}{2} \left( \frac{T}{\theta} \right)^2 \left[ 1 - \Phi(y) \right] \right\}, \quad (9)$$

где  $\alpha$  — коэффициент расширения,  $\chi$  — сжимаемость,  $v_a$  — атомный объем,  $\Phi(y)$  — функция Гаусса,  $y = \frac{0,1r}{1,41 \sqrt{u_x^2}}$ ,  $r$  — половина межатомного расстояния,

а  $\bar{u}_x^2$  — среднеквадратичное смещение атомов из положения равновесия, связанное с характеристической температурой  $\theta$  и функцией Дебая  $D(x)$ :

$$2\pi^2 \bar{u}_x^2 = \frac{3h}{2m_a k \theta} \left[ \frac{D(x)}{x} + \frac{1}{4} \right]. \quad (10)$$

Попробуем оценить увеличение электросопротивления для золота на 1 ат. % вакансий. Из<sup>16</sup> для Au

$$\Delta H_f = 18,2 \text{ ккал/г} \cdot \text{ат},$$

а вычисленная по (9)

$$\Delta S_f = 4,9 \text{ кал/град} \cdot \text{г} \cdot \text{ат}.$$

В работе<sup>18</sup> было получено, что при закалке от 690° С увеличение электросопротивления составляет 0,065%. Принимая во внимание удельное электросопротивление золота  $\rho = 2,19 \text{ м}\Omega \text{ см}$ , получаем из (8)  $A = 1,16 \frac{\text{м}\Omega \text{ см}}{\text{ат. \% вак}}$ , что хорошо согласуется с оценкой, сделанной в работе<sup>34</sup>. Закалочные эксперименты усложняются рядом обстоятельств, зависящих от взаимодействия дефектов различного типа. Сюда относится взаимодействие вакансий с дислоцированными атомами или дислокациями, а также возможность образования парных вакансий<sup>40</sup>. Это, несомненно, должно сказаться на результатах определения как энергии образования вакансий, так и энергии активации их движения. Результаты таких измерений для Au, Pt и Ag уже приведены в § 2. Для сплавов, кроме того, усложняющим обстоятельством является возможность возникновения ближнего или дальнего порядка при термической обработке.

В работе<sup>41</sup> изучалось влияние температуры закалки  $T_q$  на относительное увеличение электросопротивления  $\Delta\rho_q/\rho$  (рис. 4)  $\alpha$ -латуни состава 70/30 и 71/29. Измерения электросопротивления проводились при  $-183^\circ \text{С}$ , причем оказалось, что  $\rho_{-183} \cong 4 \text{ м}\Omega \text{ см}$ . Было показано, что относительное

изменение электросопротивления не зависит от диаметра проволоки. Таким образом, наблюдаемый эффект нельзя отнести за счет закалочных напряжений, величина которых, как известно, должна зависеть от размеров и формы образца. Из наклона кривой на рис. 4 можно оценить энергию образования дефектов в указанных сплавах. Оказалось, что  $\Delta H_f = 8 \text{ ккал/м}$ . Возможно, что эту относительно малую величину нельзя отнести за счет образования одиночных вакансий, но вполне вероятно также, что вакансии образуются преимущественно возле скоплений атомов цинка. Однако эффект образования парных вакансий должен сказаться, по-видимому, при более высоких температурах. Этим можно было бы объяснить отклонение от линейности на кривой рис. 4 при температурах выше  $300^\circ \text{C}$ .

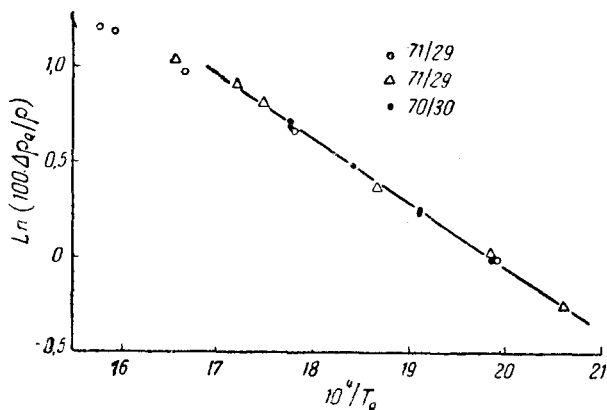


Рис. 4. Изменение электросопротивления  $\alpha$ -латуни в зависимости от температуры закалки.

Закаленные образцы сплава отпускались в области температур  $50^\circ - 100^\circ \text{C}$ . Наблюденная энергия активации возврата оказалась равной  $1,0 \pm 0,2 \text{ эв}$ .

Вполне понятно, что при отпуске электросопротивление уменьшается вследствие того, что «замороженные» дефекты (вакансии) релаксируют. Как было показано в <sup>42</sup>, время релаксации  $\tau \sim \frac{1}{D_v}$ , где  $D_v$  — коэффициент диффузии вакансий. Температурная зависимость последнего связана с энергией активации движения вакансий  $\Delta H_m$

$$D_v = D_{0v} \exp \left( - \frac{\Delta H_m}{kT} \right). \quad (11)$$

Таким образом, из кривой зависимости  $\ln \tau$  от  $\frac{1}{T}$  можно определить величину  $\Delta H_m$ . Из полученных величин  $\Delta H_f = 0,34 \text{ эв}$  и  $\Delta H_m = 1,0 \text{ эв}$  можно было ожидать, что если вакансии обмениваются преимущественно с атомами цинка <sup>43</sup>, то энергия активации диффузии в альфа-латуни должна быть  $E_a \cong 1,34 \text{ эв}$ . Для сплава указанного состава было получено <sup>44</sup>  $E_a \cong 1,35 \text{ эв}$ .

Следует отметить, что вопрос о возможности объяснения указанных опытов образованием ближнего порядка в альфа-латуни является спорным <sup>45</sup>.

Очень важными для понимания механизма упорядочения в сплавах являются эксперименты по изучению электросопротивления при отпуске закаленных упорядочивающихся сплавов.

Зависимость электросопротивления неупорядоченного сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$  при постоянной температуре отпуска ( $150^\circ\text{C}$ ) от температуры закалки ( $542^\circ\text{C}$ — $704^\circ\text{C}$ ) приведена на рис. 5<sup>46</sup>. Начальный наклон этих кривых, по-видимому, пропорционален скорости упорядочения и указывает на то, что скорость упорядочения при  $150^\circ\text{C}$  возрастает с увеличением температуры закалки.

Не лишена основания интерпретация этих данных на основе допущения о том, что процесс упорядочения обусловлен диффузией вакансий,

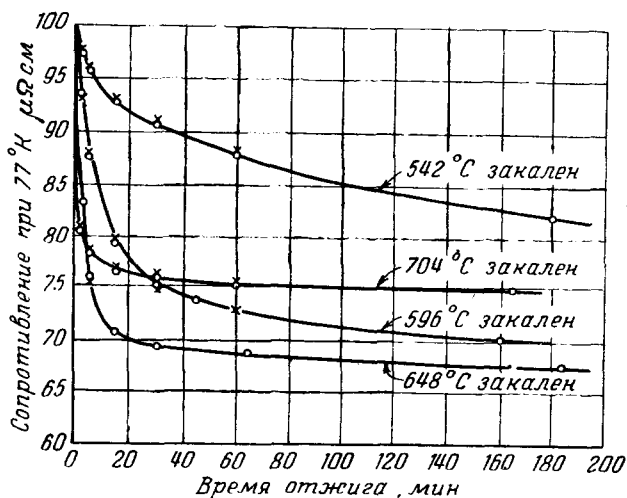


Рис. 5. Зависимость скорости упорядочения в  $\text{Cu}_3\text{Au}$  от температуры закалки.

т. е. что миграция вакансий повышает степень порядка в сплаве. Этому способствует значительное время жизни вакансий. За это время вакансия способна сделать большое количество прыжков, во время которых происходит перестройка в расположении атомов. При этом оказывается, что уменьшение электросопротивления, обусловленное увеличением степени порядка вследствие миграции одиночных вакансий, гораздо больше, чем уменьшение электросопротивления, связанное с исчезновением вакансий.

Показано<sup>46</sup>, что скорость упорядочения уменьшается со временем. Это и следовало ожидать, если при закалке сохраняются неравновесные вакансии. Рассматривая упорядочение и разупорядочение сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$  после закалки от  $542^\circ\text{C}$ , показано<sup>46</sup>, что скорость упорядочения в основном зависит от концентрации вакансий.

#### б) Влияние дефектов, возникающих при деформировании, на электросопротивление металлов

По вопросу о влиянии упругой и пластической деформации на электросопротивление металлов существует много работ. Установлено, что упругая деформация в общем гораздо меньше влияет на электросопротивление, чем пластическая деформация. Установлено, что электросопротивление является линейной функцией упругой деформации. Однако данные различных авторов не всегда однозначны. Эксперименты<sup>47</sup>, проведенные с монокристаллами  $\alpha$ -латуни ( $72\% \text{Cu} + 28\% \text{Zn}$ ), показали, что их электросопротивление сначала возрастает, а при дальнейшем

скольжении кристалла остается постоянным до тех пор, пока скольжение не начнется по другой системе плоскостей.

На рис. 6 видно, что второе увеличение электросопротивления начинается в тот момент, когда на кривой деформации появляется излом; в этом случае скольжение идет по новой системе плоскостей. Для объяснения этого факта предполагается<sup>45</sup>, что изменение электросопротивления обусловлено вакансиями или дислоцированными атомами, возникающими при пересечении винтовых дислокаций.

Эксперименты с поликристаллическими проволоками из различных металлов показали, что деформация

( $\epsilon = \frac{\Delta l}{l}$ ) при низких температурах изменяет электросопротивление по закону

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} \sim \epsilon^{3/2}. \quad (12)$$

Для объяснения предполагают<sup>48</sup>, что при своем движении дислокации пересекают другие беспорядочно ориентированные дислокации. На возникающих при этом препятствиях образуются вакансии или дислоцированные атомы. Их плотность пропорциональна  $\epsilon^{3/2}$ . Наличие только дислокаций изменяет электросопротивление при деформировании пропорционально величине  $\epsilon^{1/2}$  так, что общее увеличение электросопротивления должно зависеть от деформации по закону

$$\Delta \rho = A\epsilon^{1/2} + B\epsilon^{3/2}, \quad (13)$$

где  $A$  и  $B$  — константы материала. О том, что увеличение электросопротивления при пластической деформации в значительной мере обусловлено вакансиями, возникающими при пересечении дислокаций, свидетельствуют также данные<sup>49</sup> для меди, алюминия и железа. Оказалось, что деформация гораздо меньше влияет на электросопротивление полностью рекристаллизованных проволок. Можно полагать, что при рекристаллизации металл избавляется от некоторых дефектов. Однако для проволоки из альфа-латуни, отожженной при различных температурах, такой эффект не наблюдался<sup>49</sup>.

Значительно большее изменение электросопротивления наблюдается на проволоках после деформации протяжкой или прокаткой. Это объясняется образованием значительно большей концентрации дефектов в решетке.

В таблице V приведены данные<sup>45</sup> по максимальному изменению электросопротивления металлов и сплавов после значительных степеней деформации. Молибден и вольфрам, имеющие высокую температуру рекристаллизации, дают значительное повышение электросопротивления, что объясняется значительной концентрацией замороженных дефектов в условиях деформирования при комнатной температуре.

Зейтц<sup>35</sup> предположил, что при деформировании образуются вакансии и дислоцированные атомы почти в равных количествах, но при неко-

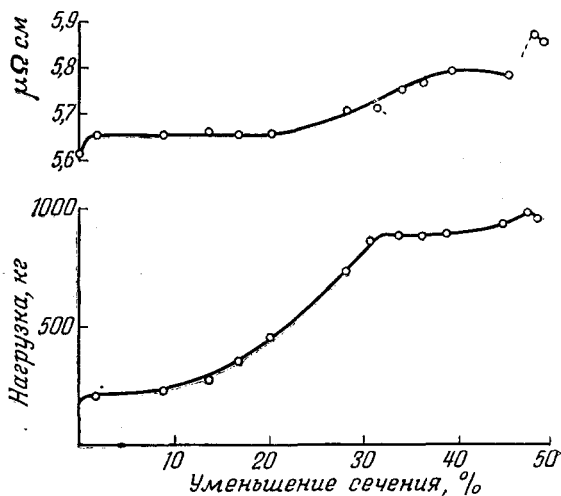


Рис. 6. Влияние деформации на электросопротивление монокристалла  $\alpha$ -латуни.

Таблица V

Влияние больших степеней деформации при комнатной температуре на  
электросопротивление

Металлы и сплавы	Электросопротивление отожженного материала при 20° С в $\mu\Omega \text{ см}$	Уменьшение сечения в %	Увеличение электросопротивления в %
1	2	3	4
б) Металлы с кубической решеткой			
Алюминий . . . . .	2,67	88	0,5
Медь . . . . .	1,67	87	2,4
Золото . . . . .	2,35	98	1,6
Железо . . . . .	10,19	85	1,3
Молибден . . . . .	6,1	>99	18
Никель . . . . .	8,21	90	3,9
Палладий . . . . .	10,8	96	4
Платина . . . . .	10,6	96	1
Серебро . . . . .	1,59	98	5
Вольфрам . . . . .	5,49	>99	50
б) Сплавы (состав в вес. %)			
Граница растворимости			
Медь 7,5 % Al ~ 8,5% . . . . .	12,3	75	33
» 10% Au 100% . . . . .	~ 7,8	97	1,7
» 20% Mn ~ 15% . . . . .	60	97	10
» 20% Ni 100% . . . . .	~ 26,5	84	3
» 3% Si ~ 4% . . . . .	22,4	84	10
» 2,4% Sn — . . . . .	5,4	84	2
» 30% Zn ~ 36% . . . . .	6,3	84	26
Золото 15% Ag 100% . . . . .	8,2	97	1,4
» 65% „ 100% . . . . .	10,9	90	1,1
» 75% „ 100% . . . . .	~ 6,4	97	0,8
Платина 25% Ir 100% . . . . .	33	50	0,5
Серебро 30% Cd ~ 36% . . . . .	—	97	28
Серебро 23% Zn ~ 24% . . . . .	—	97	19
в) Упорядочивающиеся сплавы			
Ag <sub>3</sub> Mn упорядочен . . . . .	4,8	90	100
неупорядочен . . . . .	9,3	90	8
Cu <sub>3</sub> Au упорядочен . . . . .	6,5	70	82
неупорядочен . . . . .	11,6	70	2
Ni <sub>3</sub> Fe упорядочен . . . . .	—	95	35
неупорядочен . . . . .	—	95	15
Ni <sub>3</sub> Mn упорядочен . . . . .	—	95	62
неупорядочен . . . . .	—	95	— 3
CuZn упорядочен . . . . .	5,3	~95	~40

торых условиях вакансий может образоваться гораздо больше, чем дислоцированных атомов.

При отжиге деформированной меди наблюдаются<sup>50</sup> два состояния в изменении электросопротивления: одно в области 30° С характеризуется энергией активации 0,7 эв, а другое в области 150° С характеризуется энергией активации 1,19 эв.

Это можно объяснить предполагая<sup>46</sup>, что низкотемпературная активация связана с движением дислоцированных атомов. В таком случае при аннигиляции вакансий с дислоцированными атомами возможно еще и другое состояние отжига при более высокой температуре, связанное с миграцией неаннигилированных вакансий.



Между прочим, имея в виду, что энергия активации самодиффузии в меди равна  $2,07 \text{ эв}$ <sup>17</sup>, можно определить энергию образования вакансии, равной  $2,07 - 1,19 = 0,88 \text{ эв}$ . Это согласуется с данными, полученными в работе<sup>19</sup>. В таблице V приведены данные по влиянию больших степеней пластической деформации на электросопротивление однофазных сплавов. Приводя эти данные, авторы в<sup>46</sup> не замечают общей тенденции в их поведении. Действительно, обращает на себя внимание значительное возрастание электросопротивления для тех  $\alpha$ -твердых растворов, состав которых близок к границе растворимости. Если это так, то при больших степенях деформаций такие сплавы могут быть переведены в разряд пересыщенных твердых растворов. Начинаясь благодаря этому распад твердого раствора должен давать дополнительное возрастание электросопротивления. Это обстоятельство должно, по-видимому, изменить общий ход возрастания электросопротивления  $\alpha$ -твердого раствора в зависимости от состава при больших степенях деформации. Этим, по-видимому, можно объяснить результаты, приведенные для латуни на рис. 7<sup>46</sup>. В то время как при степенях деформации до  $\sim 60\%$  кривая зависимости  $\Delta\rho/\rho = f(\% \text{ Zn})$  имеет стремление к насыщению, при деформациях больше  $80\%$  замечаем стремление к дополнительному увеличению электросопротивления тем большее, чем ближе состав сплава к предельному насыщению.

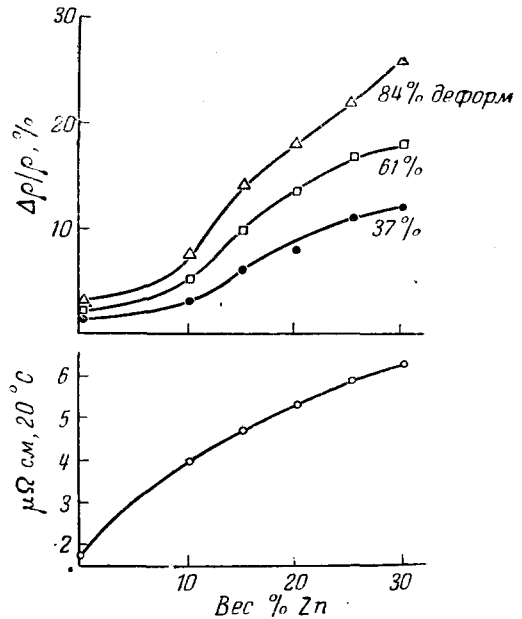


Рис. 7. Влияние степени деформации на зависимость изменения электросопротивления  $\alpha$ -латуни от концентрации цинка.

Большое возрастание электросопротивления деформированных сплавов наблюдается при переходе от одной плотноупакованной структуры к другой. Это имеет место, например, в сплавах Co—Ni, в которых при комнатной температуре гексагональная структура в области 0—30% (вес.) Ni сменяется структурой гранецентрированного куба в области 30—100% Ni.

Значительное возрастание электросопротивления наблюдается как раз в области около 30% Ni.

Как показали рентгеновские исследования, в этой области возникает нагромождение дефектов. Это, однако, не доказывает, что они имеют прямое влияние на рассеяние электронов проводимости.

Возможно, наличие упомянутых скоплений обуславливает зарождение дефекта типа вакансий и дислоцированных атомов, которые, главным образом, и ответственны за увеличение электросопротивления. Хотя механизм зарождения этих дефектов не ясен, однако можно предположить, что при переходе от одной квазиравновесной структуры к другой в деформированных сплавах должны реализоваться условия, способствующие снижению свободной энергии; это возможно, например, при зарождении дефектов типа вакансий.

Большой интерес представляет влияние деформации на электросопротивление упорядоченных сплавов.

Известно, что пластическая деформация способна полностью разупорядочить упорядоченный сплав, при этом электросопротивление значительно возрастает. Существенно, что деформация гораздо больше увеличивает электросопротивление упорядоченных, чем неупорядоченных сплавов (табл. V).

Механизм разупорядочения при деформации еще не ясен, однако можно полагать<sup>51</sup>, что главной причиной является увеличение границ доменов при прохождении через них дислокаций.

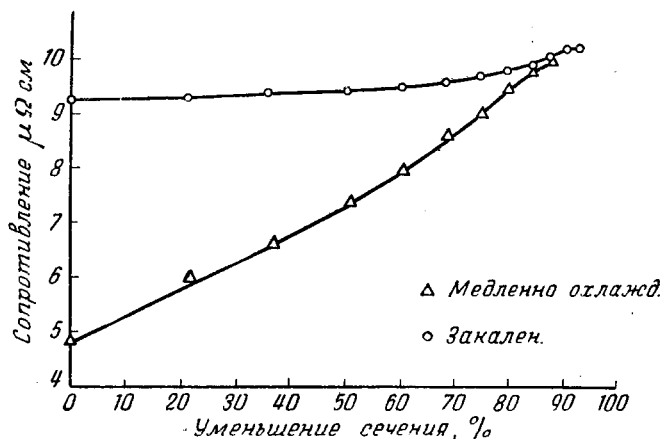


Рис. 8. Влияние холодной обработки на электросопротивление упорядоченного и неупорядоченного сплава  $\text{Ag}_3\text{Mg}$ .

Результаты, приведенные на рис. 8, показывают, что полное разупорядочение упорядоченного сплава  $\text{Ag}_3\text{Mg}$  наступает при деформации около 90 %.

#### в) Роль дефектов кристаллического строения в явлениях отдыха металлов

Наиболее полно явления отдыха изучены для меди<sup>28</sup>. При этом, кроме других изменений, использовались также измерения электросопротивления после различных способов образования дефектов в металле: пластической деформации, облучения \*) частицами больших энергий и закалки от высоких температур, близких к температуре плавления. Как показали исследования, явления отдыха в меди связаны с наличием по крайней мере пяти различных ступеней. Они отличаются по температурной области существования, по энергии активации процесса и по величине уменьшения избыточного электросопротивления, обусловленного данным процессом.

На рис. 9 схематически представлены все пять ступеней возврата электросопротивления в деформированной, облученной и закаленной меди, причем на осях отложены интервалы измеренных величин энергии активации и величин изменения электросопротивления. Объяснение явлений отдыха на различных ступенях основано на допущении о том, что

\*) О влиянии излучения на электросопротивление и другие свойства металлов см.<sup>52</sup>

они обусловлены различными диффузионными явлениями. Это можно сделать, если исходить из приведенных в таблице II величин энергий активации для различных процессов. Вместе с природой дефектов в ре-

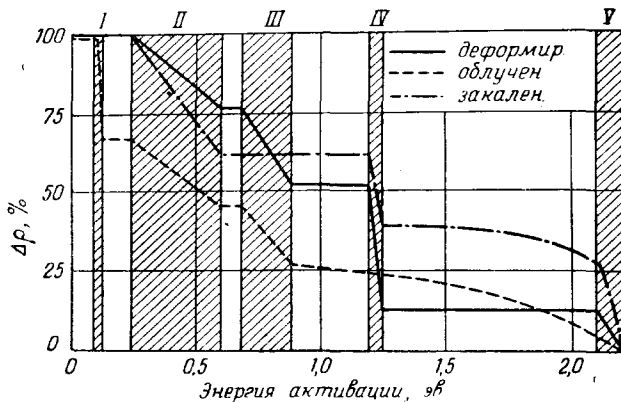


Рис. 9. Пять ступеней возврата электросопротивления в деформированной, облученной и закаленной меди.

шетке, характерных для различных способов обработки (табл. VI), данные, представленные на рис. 9, позволяют сделать определенные заключения относительно природы самих ступеней отжига.

Т а б л и ц а VI

Характер обработки	Дефекты решетки		
	вакансии	междоузльные атомы	дислокации
Пластическая деформация	Много	Очень много, но меньше, чем вакансий	Много
Облучение	Много	Много	Мало
Закалка	Много	Отсутствуют	Мало или отсутствуют

Ступень I, вероятно, характеризуется диффузией междоузлиевых атомов и имеет место в облученных образцах, в которых возможно образование большого числа таких дефектов. В деформированных образцах этот процесс мало вероятен вследствие большой энергии образования дефектов типа междоузлиевых атомов.

Ступень II характеризуется, вероятно, парными вакансиями и имеет место при всех способах обработки.

Если ступень III характеризовать диффузией вакансий, тогда ступени IV и V должны определяться исчезновением дислокаций, возбужденных при деформировании металлов. Но более вероятно предполагать, что ступень IV связана с диффузией вакансий. Однако требует объяснения тот факт, что в облученных образцах ступень IV не наблюдается. Возможно, это объясняется тем, что в предшествующей ступени III в облученных образцах уже имела место рекомбинация вакансий и междоузлиевых атомов.

Некоторые авторы<sup>53</sup> связывают ступень III с диффузией междоузельных атомов; это мало вероятно вследствие очень малой энергии активации движения дефектов этого типа.

Следует отметить, что приведенная интерпретация пяти ступеней отрыва в меди в ряде случаев не является однозначной; это объясняется, возможно, и тем, что данные различных авторов даже при одинаковой обработке не всегда однозначны. Тем не менее, очевидно, что явления отрыва необходимо интерпретировать как процессы, связанные с диффузией соответствующих дефектов в кристаллической решетке.

#### 4. ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Диффузионные процессы в металлах обусловлены важнейшим свойством дефектов типа вакансий и дислоцированных атомов, а именно их способностью относительно легко мигрировать в кристалле при помощи тепловых флуктуаций. В действительности дефекты этого типа и были привлечены теорией для объяснения явлений диффузии и электролитической проводимости в солях.

Как показывает расчет<sup>2</sup>, энергия образования дислоцированного атома во много раз больше, чем энергия образования вакансии, и поэтому даже при высоких температурах их концентрация значительно меньше концентрации вакансий.

Хотя изучение диффузионных процессов в металлах проводится уже более 150 лет, однако лишь в последнее десятилетие были получены данные, свидетельствующие о вакансионном механизме диффузии.

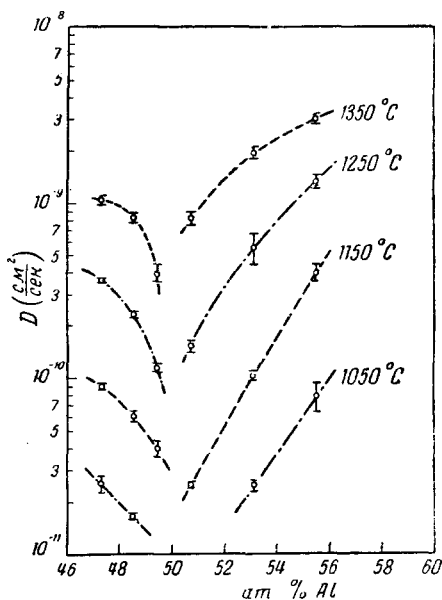
В том, что вакансии действительно участвуют в диффузионном процессе, можно было бы убедиться из опыта со сплавом, в котором определено известно, что благодаря особому структурному состоянию в нем существуют избыточные, по сравнению с тепловыми, вакансии.

Удобным для такого опыта<sup>77</sup> оказались сплавы  $\delta$ -фазы Ni—Al.

Изучалась диффузия Co—60 в сплавах в области составов никеля 47—55 ат.%. Оказалось (рис. 10), что коэффициент диффузии имеет минимальное значение при точном стехиометрическом составе, а энергия

Рис. 10. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии кобальта в сплавы  $\delta$ -фазы Ni—Al.

активации при этом составе имеет максимальное значение. Сплавы, богатые алюминием, обладают большим количеством структурных вакансий, поэтому можно ожидать, что диффузия в них существенно определяется подвижностью вакансий. Таким образом, температурная зависимость коэффициента диффузии позволяет определить для сплавов этого состава энергию активации движения вакансий. Для сплавов же, богатых никелем, в области 50 ат.% энергия активации значительно больше, так как она определяется суммой энергии образования вакансий и энергии их движения. Таким образом, для сплава NiAl можно оценить



отношение энергии образования вакансии к энергии активации диффузии. Оно оказалось равным  $\sim 0,35$ .

Аналогичный результат был получен<sup>54</sup> при исследовании диффузии Co—60 в сплавах Co—Al (рис. 11). Переход через 50 ат. % Al сопровождался резким уменьшением энергии активации.

а) Механизм диффузии и эффект Киркендалля

Более прямым доказательством участия вакансий в диффузионном процессе является эффект движения инертных указателей (обычно молибденовых проволок) на границе контактов в пирог медь—латунь—медь<sup>55</sup>. Было показано, что указатели перемещаются друг к другу с возрастанием скорости диффузии, причем смещение пропорционально квадратному корню из времени. Позже этот эффект наблюдался и в случае взаимной диффузии в системах: Cu—Zn, Cu—Sn, Cu—Ni, Cu—Au и др.

Феноменологическое объяснение наблюдаемого смещения предполагает два различных коэффициента диффузии для компонентов сплава. Если коэффициенты диффузии отличаются друг от друга, тогда должен быть направленный поток вещества по отношению к указателям.

Атомистическое описание эффекта Киркендалля предполагает, что указатели фиксированы по отношению к кристаллической решетке и что имеется поток вещества по отношению к решетке. Такого потока вещества не было бы, если бы диффузия протекала путем обмена местами атомов или при помощи «кольцевого» механизма<sup>56</sup>.

Если принять вакансионный механизм диффузии, то очевидно, что поток атомов в одном направлении может быть компенсирован равным потоком вакансий в противоположном направлении. Предполагается, что вакансии находятся в локальном тепловом равновесии, а границы зерен и дислокации могут действовать как источники или стоки для вакансий, поддерживая таким образом равновесие<sup>53,57</sup>. Феноменологическая теория диффузии в бинарной системе развита в<sup>58</sup>, где уравнения диффузии в сплаве аналогичны уравнениям диффузии в электролитах. В теории принято универсальное положение о том, что движущей силой диффузии является градиент химического потенциала, а не градиент концентрации.

Пусть  $I_i$  — поток атомов сорта  $i$  (через  $1 \text{ см}^2$  за 1 сек.) по отношению к решетке,  $\mu_i$  — химический потенциал атомов сорта  $i$ ; для вакансий введем аналогичные обозначения  $I_v$ ,  $\mu_v$ , тогда имеем

$$I_i = - \sum_{j=1}^n M_{ij} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} - M_{iv} \frac{\partial \mu_v}{\partial x}, \quad (14)$$

$$I_v = - \sum_{j=1}^n M_{vj} \frac{\partial \mu_j}{\partial x} - M_{vv} \frac{\partial \mu_v}{\partial x}, \quad (14a)$$

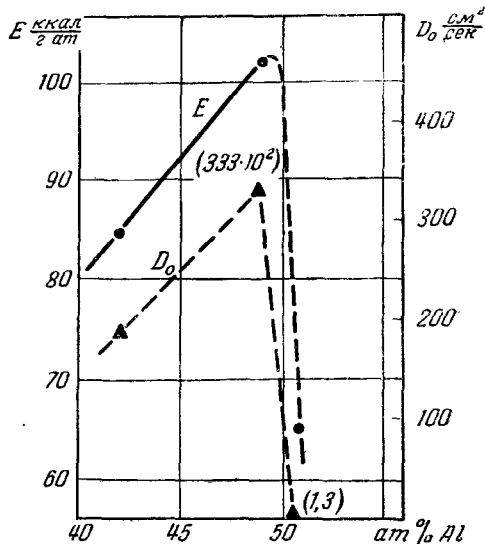


Рис. 11. Параметры диффузии кобальта в  $\beta$ -фазы Co—Al.

где  $M_{ij}$  — коэффициенты, обозначающие подвижности, а суммирование производится по всем сортам атомов  $n$ , причем:

$$M_{ij} = M_{ji}, \quad M_{iv} = M_{vi}. \quad (15)$$

Если в процессе диффузии общее количество узлов решетки не изменяется, то

$$I_v + \sum_{i=1}^n I_i = 0, \quad (16)$$

откуда

$$\sum_{i=1}^n I_i = -I_v. \quad (16a)$$

Поток вакансий при этом приведет к эффекту Киркендала, если предположить, что инертные указатели движутся вместе с решеткой. Особый интерес здесь представляет пластическая деформация, необходимая для сохранения равновесной концентрации вакансий.

При упрощающих предположениях можно получить уравнение

$$I_i = -M_i \frac{\partial}{\partial x} (\mu_i - \mu_v). \quad (17)$$

При сохранении локальной равновесной концентрации вакансий, т. е. при  $\mu_v = 0$ , оно упрощается:

$$I_i = M_i \frac{\partial \epsilon_i}{\partial x}. \quad (17a)$$

Если в сплаве имеется некоторая доля «меченых» атомов, то, приняв их как одну из составляющих сплава, получаем:

$$I_T = -M_T \frac{\partial \lambda_T}{\partial x}, \quad (17b)$$

где  $M_T$  — подвижность атомов радиоактивного изотопа.

Так как диффузия радиоактивного изотопа обусловлена только градиентом концентрации, можно принять:

$$\mu_i = RT \ln \left( \frac{N_i}{N} \right), \quad (18)$$

$$\mu_T = RT \ln \left( \frac{N_T}{N} \right), \quad (18a)$$

где  $N$  — общее количество узлов решетки,  $N_i$  — количество атомов сорта  $i$ ; предполагается, что  $N_T \ll N_i$ , а из факта, что не должно быть избыточного потока атомов типа  $i$ , следует, что

$$I_i = -I_T \quad (19)$$

и, следовательно,

$$M_i = \frac{N_i}{N_T} M_T. \quad (20)$$

Коэффициент диффузии радиоактивных атомов  $I_T$ , определяемый уравнением

$$I_T = -D_T \frac{\partial N_T}{\partial x}, \quad (21)$$

равен

$$D_T = kT \frac{M_T}{N_T}, \quad (22)$$

откуда получаем, что

$$M_i = N_i \frac{D_T}{kT},$$

т. е. подвижность атомов пропорциональна коэффициенту диффузии радиоактивного изотопа.

Расчет далее показывает, что для кубической решетки можно принять

$$D_T = 0,895 D_{AA}. \quad (23)$$

Для химической диффузии в решетке бинарного сплава из компонентов  $A$  и  $B$  уравнения (14) запишутся:

$$I_A = -M_{AA} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} - M_{AB} \frac{\partial \mu_B}{\partial x}, \quad (24)$$

$$I_B = -M_{BB} \frac{\partial \mu_B}{\partial x} - M_{AB} \frac{\partial \mu_A}{\partial x}. \quad (24a)$$

С другой стороны,

$$I_A = -D_A \frac{\partial N_A}{\partial x}, \quad (25)$$

$$I_B = -D_B \frac{\partial N_B}{\partial x}, \quad (25a)$$

но, так как  $d\mu_A/d \ln N_A = d\mu_B/d \ln N_B$ , то для коэффициентов диффузии составляющих сплавов получаем:

$$D_A = \frac{d\mu_A}{d \ln N_A} \left( \frac{M_{AA}}{N_A} - \frac{M_{AB}}{N_B} \right), \quad (26)$$

$$D_B = \frac{d\mu_A}{d \ln N_A} \left( \frac{M_{BB}}{N_B} - \frac{M_{AB}}{N_A} \right). \quad (26a)$$

Из механизма диффузии при помощи вакансий и эффекта Киркендалля вытекает необходимость делать различие между химическими коэффициентами диффузии компонентов, а также между последними и коэффициентом самодиффузии изотопа в сплаве.

Тесно связанное с этим явление порообразования при спекании металлических проволок рассмотрено в работе<sup>59</sup>. Образование пористости в диффузионных зонах было проанализировано в работе<sup>60</sup>. Высказывается предположение о том, что поры образуются вследствие выделения пересыщенных вакансий, возникающих благодаря различию в диффузионных потоках атомов компонентов<sup>61</sup> с одной стороны диффузионной зоны. Это подтверждается рассмотрением образования пористости при диффузии меди в никель, латунь и медноалюминиевый сплав<sup>62</sup>. Оказалось, что избыточная концентрация вакансий, необходимая для образования зародыша, составляет  $\sim 0,01$ . С указанной точки зрения объясняется и образование пористости в результате испарения в вакууме летучего компонента из латуни и ряда сплавов серебра<sup>63</sup>. При испарении цинка из латуни<sup>64</sup> число пор возрастает более, чем в 10 раз, а отношение общего объема пор к объему испарившегося цинка остается равным 0,001. При  $700^\circ \text{C}$  и потере цинка в 197 мг средний радиус пор равен  $\sim 42,5 \text{ \AA}$ , а расстояние между ними  $\sim 2000 \text{ \AA}$ . Оценка величины относительного пересыщения вакансий  $C/C_0$ , где  $C_0$  — равновесная концентрация вакансий,

оказалась равной 1,08. Эта величина гораздо выше, чем величина, оцененная в работе <sup>62</sup>.

Возможными источниками вакансий, обеспечивающими рассмотренные выше эффекты, являются: поверхность образца <sup>60</sup>, границы зерен и дислокации, имеющиеся в образце. Если поверхность образца является преимущественным источником вакансий, то эффект Киркендала зависел бы от объема диффузионного образца. Однако такая зависимость экспериментально не обнаружена <sup>65</sup>.

Значение границ зерен как источников вакансий можно было бы определить при изучении эффекта Киркендала в монокристаллах. Однако при отсутствии таких экспериментов можно предположить, что простейшими источниками вакансий являются дислокации <sup>10</sup>. Наоборот, для удаления вакансий из решетки необходимо предположить, что дислокации действуют как стоки для вакансий <sup>10</sup>.

Приближенные вычисления показали <sup>66</sup>, что нормальное содержание дислокаций в металле адекватно содержанию равновесной концентрации вакансий по всей диффузионной зоне, несмотря на существование избыточного потока вакансий. Если это верно, то среднее расстояние, проходимое каждой вакансией за время ее жизни, должно быть гораздо меньше, чем то, которое имеет место при диффузии и, казалось бы, что предполагаемая плотность дислокаций должна была бы это обеспечить, даже если каждая встреча вакансии с дислокацией не ведет к их аннигиляции. Однако существование пористости во многих диффузионных системах исключает эти выводы.

Образование и аннигиляция вакансий легче всего происходит на дислокационных выступах. Эффективное количество точек (доля от числа атомов вдоль линейной дислокации), где такой процесс может происходить, в действительности, может быть меньше, чем это получается из вычислений.

#### б) Влияние искажений кристаллической решетки на процесс диффузии в металлах

В § 4, а) процесс диффузии рассматривался в связи с вакансионным механизмом, предполагающим наличие некоторой равновесной концентрации вакансий.

Однако большой практический интерес представляет вопрос о влиянии неравновесных искажений на процесс диффузии. Этот вопрос детально рассмотрен С. Т. Конобеевским в работе <sup>67</sup>, а также в работах <sup>68</sup>. В развитой С. Т. Конобеевским теории заложены основы для развития диффузионной теории ползучести <sup>69</sup>.

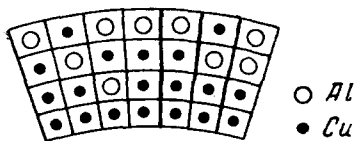


Рис. 12. Результаты «восходящей» диффузии в упруго-изогнутом блоке.

Существенное влияние на процесс диффузии в металлах и сплавах оказывают напряжения, обусловленные, например, действием внешней нагрузки или фазовыми превращениями, а также неоднородным распределением компонентов сплава.

Процесс диффузии <sup>67</sup> зависит не только от градиента концентрации, но и от градиента упругой деформации. Примером такого случая может служить упруго изогнутый блок (рис. 12), в котором деформация и упругие напряжения меняются постепенно от слоя к слою. Для этого случая второе уравнение Фика может быть записано так:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - D'' \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}, \quad (27)$$



где  $c$  — концентрация,  $\varepsilon$  — деформация,  $t$  — время,  $D'$  — коэффициент диффузии, обусловленный наличием градиента концентрации, а  $D''$  — коэффициент, обусловленный наличием градиента напряжений. Было показано<sup>67</sup>, что в твердом растворе  $D''$  пропорционален относительному различию атомных радиусов компонентов ( $r_a$  и  $r_b$ ). В то время как первый член (27) приводит к выравниванию концентрации, второй, учитывающий неоднородное напряженное состояние, содействует разделению компонентов.

Последний тип диффузии был назван «восходящей диффузией». Действием восходящей диффузии был объяснен факт упрочнения деформированных образцов латуни и алюминиевой бронзы при отпуске в области 270° С<sup>70</sup>. С. Т. Конобеевский рассмотрел также влияние напряжений, возникающих при фазовых превращениях. Было показано, что напряжения, возникающие при выделении новой фазы из твердого раствора, вызывают диффузионные потоки, ускоряющие процесс выделения новой фазы, действуя, таким образом, автокаталитически.

Уравнение Конобеевского было применено для объяснения зависимости коэффициента диффузии от концентрации<sup>71</sup>. Это оказалось возможным при явном учете «концентрационных» напряжений, вызванных изменением периода решетки при образовании твердого раствора. Для этого случая уравнение (27) приобретает следующий вид:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - D'' \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} = D' \left[ 1 + \frac{12\mu K\omega}{\left(K + \frac{4}{3}\mu\right) RT} \right] \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (27a)$$

или, введя эффективный коэффициент диффузии, имеем:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{\text{эфф}} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (28)$$

откуда

$$D_{\text{эфф}} \approx D' \left[ 1 + \frac{12\mu K\omega}{\left(K + \frac{4}{3}\mu\right) RT} \right], \quad (29)$$

где  $D'$  — коэффициент диффузии при бесконечно малой концентрации диффундирующего элемента,  $\omega = \frac{a - a_0}{c}$ ,  $a_0$  — период решетки чистого растворителя,  $\mu$  — модуль сдвига,  $K$  — модуль всестороннего сжатия.

Из теории<sup>71</sup> вытекает общий вывод, заключающийся в том, что в ряде случаев «концентрационные искажения» создают «восходящую диффузию», которая при достаточно низких температурах вызывает рост флуктуации концентрации вплоть до концентрации, соответствующей новой фазе.

Следует отметить, что уравнения, учитывающие влияние напряжений на коэффициент диффузии<sup>67, 71</sup>, выведены в предположении наличия только упругих напряжений. Предполагается, что пластическая деформация не происходит. Между тем, практически и теоретически важно выяснить влияние пластической деформации на процесс диффузии. Это кажется нам важным особенно потому, что таким путем можно было бы пролить свет и на механизм пластической деформации.

С. Т. Конобеевский<sup>72</sup> показал, что в деформированном тонком слое меди коэффициент диффузии никеля в медь возрастает более чем в 1000 раз.

Я. С. Уманский нашел<sup>73</sup>, что толщина карбидного слоя на поверхности деформированной танталовой пластинки возрастает в 50 раз по сравнению с толщиной слоя на недеформированной пластинке при тем-

пературе цементации  $900^\circ\text{C}$ , при этом время диффузионного насыщения значительно уменьшилось.

Весьма интересным примером влияния искажений кристаллической решетки на скорость диффузии является факт весьма интенсивной диффузии при комнатной температуре первых слоев цинка, отложенных путем конденсации на поверхность полированной медной пластинки. Как известно, полированный слой характеризуется весьма сильными искажениями кристаллической структуры.

Герцрикен и Голубенко<sup>74</sup> изучали влияние деформации на скорость диффузии цинка из  $\alpha$ -латуни. Деформация создавалась благодаря различию в коэффициентах расширения латуни и никеля, причем оба металла находились в тесном контакте. По сравнению с недеформированной латуни коэффициент диффузии цинка из  $\alpha$ -латуни при температурах  $560^\circ$ ,  $600^\circ$  и  $640^\circ\text{C}$  увеличился соответственно в 1,7; 4,0 и 5 раз.

В указанных выше работах, однако, механизм влияния деформации на диффузионный процесс не рассматривался. С точки зрения же явлений, рассмотренных в предыдущих главах, деформация, связанная с образованием и движением различного рода дефектов в кристаллической решетке, должна оказывать существенное влияние на подвижность атомов. Поэтому изучение влияния деформации на подвижность атомов в металлах может способствовать раскрытию самого механизма явления.

В работе<sup>20</sup> изучалась атомная подвижность в образцах сплава  $\text{Ag-Zn}$  (70 : 30), предварительно закаленных с  $400^\circ\text{C}$ . В закаленных образцах с замороженным неравновесным числом вакансий подвижность атомов должна возрасть. Это действительно имело место. Измерения времени релаксации в области температур  $30-70^\circ\text{C}$  позволили разделить величину энергии активации в сплаве, складывающейся из энергии образования вакансий  $\epsilon_0$  и энергии движения вакансий  $\epsilon_s$ . Оказалось, что  $\epsilon_0 = 11,8 \text{ ккал/г} \cdot \text{ат}$ , а  $\epsilon_s = 19,7 \text{ ккал/г} \cdot \text{ат}$ , откуда отношение  $\frac{\epsilon_0}{\epsilon_0 + \epsilon_s} = 0,37$  имеет величину такую же, как при диффузии или самодиффузии, приведенную выше.

В литературе неоднократно подчеркивалось, что механизм деформирования металла при высоких температурах имеет много общего с механизмом диффузии.

Из сказанного до сих пор ясно, что деформация, как и закалка, приводит к пресыщению в числе вакансий. Если это так, то коэффициент диффузии должен при этом возрасть.

В работе<sup>75</sup> по исследованию разрушения металлов при высокой температуре как раз предполагается, что под влиянием приложенных напряжений и теплового движения происходит закономерное возрастание числа «очагов» плавления или дефектов кристаллической структуры (вакансий). Принимается, что скорость этой реакции пропорциональна начальной концентрации вакансий ( $n_0$ ) и зависит от напряжения:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= 2\omega n_0 \text{sh} \frac{\Delta W}{RT}, \\ \omega &\approx C \exp \left[ -\frac{mL}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right) \right], \Delta W = \frac{1}{2} q v_a \sigma. \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Здесь  $\omega$  означает вероятность возникновения в единицу времени новой вакансии вследствие разупорядочения некоторого числа атомов ( $m$ );  $L$  — теплота плавления на атом,  $T_s$  — температура плавления,  $C$  — коэффициент пропорциональности,  $\sigma$  — действующее напряжение,  $q$  — некоторый коэффициент, характеризующий концентрацию напряжений в области дефекта,  $v_a$  — объем на атом,  $T$  — температура.

Указанное предположение требует экспериментального подтверждения. Это можно осуществить следующим методом.

Так как напряжения обуславливают нарастание числа вакансий, то скорость диффузии должна возрасти, если образец во время диффузии подвергается действию напряжений и определенной скорости деформирования.

В ненапряженном состоянии коэффициент диффузии равен

$$D = D_0 e^{-\epsilon_0/RT} e^{-\epsilon_s/RT} = D_0 n_0 e^{-\epsilon_s/RT}. \quad (31)$$

При постоянной скорости деформирования скорость диффузии должна возрастать в связи с возрастанием числа вакансий:

$$D_\sigma = D'_0 n e^{-\epsilon_s/RT}. \quad (32)$$

Таким образом,

$$\frac{D_\sigma}{D} = \frac{D'_0}{D_0} \cdot \frac{n}{n_0}. \quad (33)$$

Интегрируя (30), получаем:

$$n = n_0 [1 + \omega t e^{\alpha\sigma}], \quad (34)$$

где

$$\alpha = \frac{1}{2} q \frac{v_d}{RT}.$$

Тогда отношение коэффициентов диффузии

$$\frac{D_\sigma}{D} = \frac{D'_0}{D_0} (1 + \omega t e^{\alpha\sigma}). \quad (35)$$

В работе <sup>76</sup> изучалось влияние деформации на скорость самодиффузии в железе, причем оказалось, что

$$D_\sigma = D (1 + 0,14 e^{0,0032\sigma}). \quad (36)$$

Это выражение того же типа, как и полученное нами <sup>35</sup>.

В <sup>76</sup> изучали самодиффузию методом поглощения при температуре 890° С, при постоянном времени  $t = 18$  часов и различных скоростях деформирования. Пользуясь этими данными, а также выражением коэффициента диффузии в недеформированном железе

$$D = 6,2 \exp\left(\frac{-59800}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек},$$

можно из приведенных формул оценить некоторые константы, входящие туда. Так, например, оказалось, что  $C = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ ,  $q = 1233$ . Эти величины такого же порядка, как и полученные <sup>77</sup> для других металлов (Al, Ag, Cu и марганца) из непосредственных измерений времени разрушения при различных температурах. Таким образом, исходная предпосылка, принятая в работе <sup>75</sup>, получает экспериментальное подтверждение.

Приведенные выше соображения, однако, должны являться предметом дальнейшего тщательного изучения. Особенно важным является изучение влияния напряженного состояния на процесс диффузии в широком интервале температур. Это позволило бы определить параметры процессов и тем самым получить сведения о механизме пластической деформации, что важно для выяснения физической природы разрушения <sup>69</sup> при высоких температурах.

Исходя из вакансионного механизма диффузии, можно предполагать, что скорость диффузии может быть заметно увеличена при интенсивной

бомбардировке нейтронами или протонами, способными образовать дополнительные вакансии и локальные высоконагретые области<sup>52</sup>. Изучение влияния излучения на процесс диффузии важно не только для понимания кинетики процессов, происходящих в твердых телах, но особенно важно для понимания поведения различных материалов в ядерных реакторах.

Не только пластическая, но и упругая деформация должны оказывать существенное влияние на течение диффузионных процессов в металлах.

Обычно самодиффузия в металлах изучается при температурах, относительно близких к температуре плавления. При этих условиях металл размягчается так, что трудно задавать большую упругую деформацию без того, чтобы металл не подвергся пластической деформации. Это, по-видимому, и является причиной того, что до настоящего времени влияние упругих деформаций на диффузию не изучалось. Эту трудность можно обойти, если изучать диффузию при низких температурах. Если при этом металл подвергается действию упругих напряжений, то энергия активации миграции вакансий изменяется. Но так как вероятность перемещения вакансий очень чувствительна к изменению энергии активации, то при наличии в металле избыточных вакансий (по сравнению с количеством, находящимся в тепловом равновесии) их подвижность при упругой деформации должна заметно возрастать. Если это справедливо, то коэффициент диффузии при этом увеличится в  $e^{\Delta E/RT}$  раз ( $\Delta E$  — уменьшение энергии активации).

Создать в металле избыток вакансий можно облучением или холодной обработкой. Преимущество от введенных в металл вакансий заключается в том, что можно исследовать процесс диффузии при низких температурах, при которых материал более прочен.

В работе<sup>78</sup> две медные проволоки подвергались растяжению на 20% при температуре жидкого азота. После этого измерялся возврат электросопротивления при  $-30^\circ\text{C}$  в зависимости от времени. В течение первых четырех минут кривые уменьшения электросопротивления совпадали. Потом одна из проволок нагружалась ( $17 \text{ кг/мм}^2$ ), после чего скорость возврата у этой проволоки заметно возрастала. Предполагая, что возврат обусловлен диффузией вакансий, авторы из результатов эксперимента вычислили отношение коэффициентов диффузии в нагруженной проволоке по сравнению с ненагруженной:  $\frac{D_0}{D} = 1,7$ . Эффект, как видно, не мал.

Эти вычисления позволяют судить о влиянии внутренних напряжений на возврат электросопротивления после холодной обработки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение ряда свойств металлов и сплавов показывает, что одни и те же дефекты атомного типа оказывают влияние на такие процессы, как диффузия, электропроводность, пластическая деформация и др. Кроме того, изучение этих процессов позволило в ряде случаев выяснить природу дефектов кристаллического строения. Вместе с тем, более полное понимание механизма указанных процессов возможно лишь после выяснения характера взаимодействия дефектов различного типа. Это тем более важно, что свойства дефектов существенно определяют реальную прочность металлов.

Мы совсем не рассматривали такие вопросы, как влияние дефектов кристаллического строения на механические свойства металлов, а также влияние дефектов, обусловленных примесями, на свойства металлов. Эти весьма обширные вопросы должны быть рассмотрены отдельно.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. F. Seitz, Imperfections in nearly Perfect Crystals, N. J., 1952.
2. H. B. Huntington, Phys. Rev. **61**, 325 (1942); H. B. Huntington, F. Seitz, Phys. Rev. **61**, 315 (1942).
3. J. H. Bartlett, G. J. Dienes, Phys. Rev. **89**, 848 (1953).
4. E. G. Fumi, Phil. Mag. **46**, 1007 (1954).
5. Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, 1950.
6. F. C. Frank, Discussion of the Faraday Society, № 5, 48 (1949).
7. F. Seitz, Phys. Rev. **79**, 723, 890, 1002 (1950).
8. F. R. N. Nabarro, Proc. Phys. Soc. **59**, 2561 (1947).
9. F. Seitz, T. D. Read, J. Appl. Phys. **14**, 538 (1941).
10. F. R. Nabarro, Rep. Conference on the Strength of Solids, (Phys. Soc.) стр. 75 (1948), London.
11. D. Kuhlmann, G. Masing, I. Ruffelsieper, Zs. Metallk. **40**, 421 (1949).
12. F. C. Frank, W. J. Read, Phys. Rev. **79**, 722 (1950).
13. J. W. Menter, Proc. Roy. Soc. **236**, 119 (1956).
14. A. H. Cottrell, Dislocations and Plastic flow in Crystals, Oxford 39 (1953).
15. C. de Beallien, J. Talbot, G. Chardon, C. R. **239**, 270 (1954).
16. Б. Г. Лазарев, О. Н. Овчаренко, ДАН СССР, **100**, № 2 (1954).
17. H. C. Gatos, A. D. Kurtz, J. Met. **6**, 616 (1954).
18. J. W. Kaufmann, J. S. Kochler, Phys. Rev. **97**, 555 (1955).
19. С. Д. Герцрикен, ДАН СССР **48**, № 2 (1954).
20. A. S. Nowick, R. J. Slader, Acta met. **1**, 131 (1953).
21. A. J. Forty, Advances in Physics **3**, № 9 (1954).
22. A. A. Hendrickson, J. S. Macklin, Acta met. **3**, 64 (1955).
23. L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves, G. West, Proc. Roy. Soc. (1956).
24. L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves, A. K. Head, G. W. West, J. Met. **7**, 99 (1954).
25. P. Gay, P. Hirsch, A. Kelly, Acta Cryst. **7**, 41 (1954).
26. S. Harper, Phys. Rev. **83**, 709 (1951).
27. A. H. Cottrell, A. T. Churchmann, J. Iron St. In. **162**, 271 (1949).
28. H. van Bueren, Zs. Metallkunde **46**, 272 (1955).
29. W. Köster, Archiv Eisenhüttenw. **29**, 569 (1954).
30. S. C. Hunter, F. R. Nabarro, Proc. Roy. Soc. **220**, 542 (1953).
31. N. F. Mott, Phil. Mag. **43**, 1151 (1952).
32. P. G. Klemens, Aust. J. Phys. **6**, 122 (1953).
33. D. L. Dexter, Phys. Rev. **87**, 768 (1953).
34. P. Jongenburger, Phys. Rev. **90**, 710 (1953).
35. F. Seitz, Advances in Physics **1**, 43 (1952).
36. S. C. Hunter, F. Nabarro, Proc. Roy. Soc. (1958) см. <sup>20</sup>.
37. T. Broom, Phil. Mag. **42**, 56 (1951); Aust. J. Sci. Res. A **5**, 128 (1952); T. Broom, W. K. Clothier, Aust. J. Sci. Res. A **5**, 119 (1952).
38. W. Read, докл. на Бирмингемской конференции 1954 г. (см. <sup>17</sup>).
39. И. Я. Дехтяр, Вопросы физики металлов и металловедения, № 4, АН УССР (1953).
40. J. Bartlett, G. Dienes, Phys. Rev. **89**, 848 (1953).
41. T. Broom, R. Stacey, A. Westwood (см. <sup>22</sup>) (1953).
42. B. Serin, R. Elleckson, J. Ch. Phys. **9**, 742 (1941).
43. F. Seitz, Advances in Physics **3**, 356 (1950).
44. L. C. Correia da Silva, R. F. Mehe, J. Met. **191**, 155 (1951).
45. T. Broom, Advances in Physics **3**, № 9 (1954).
46. J. Brinkman, C. Dixon, C. Meechan, Acta met. **2**, 33 (1954).
47. M. Masima, G. Sachs, Zs. Phys. **50**, 161; **51**, 321 (1928).
48. H. L. v. Bueren, Acta met. **1**, 464, 607 (1953).
49. H. Weyerer, Zs. Metallk. **44**, 51 (1953).
50. R. Eggleston, Acta met. **1**, 670 (1953).
51. D. Bowen, R. Eggleston, R. Kropschot, J. App. Phys. **23**, 630 (1952).
52. А. Х. Коттрель, УФН **46**, вып. 2 (1952).
53. А. И. Захаров, УФН **57**, 526 (1955).
54. J. A. Brinkman, C. E. Meechan, C. E. Dixon, Acta met. **2**, 38 (1954).
55. С. Д. Герцрикен, И. Я. Дехтяр, Физика металлов и металловедение, № 4, 1956.
56. A. D. Smigelskas, E. O. Kirkendall, Trans. AIME **171**, 131 (1947).
57. Т. А. Лебедев, ДАН СССР **65**, 163 (1949); C. Zener, Acta Cryst. **3**, 346, (1950).
58. F. Seitz, Phys. Rev. **74**, 1513 (1948).
59. I. Bardeen, C. Herring, Imperfection in nearly Perfect Crystals, 261 (1950).

59. Б. Я. Пинес, Я. Е. Гегузин, Журн. техн. физики **23**, вып. 9 (1953); **24**, вып. 9 (1954).
  60. F. Seitz, Acta met. **1**, 355 (1953), Phys. Rev. **74**, 1513 (1948).
  61. Б. Я. Пинес, УФН **52**, 4 (1954).
  62. R. W. Baluffi, Acta met. **2**, 194 (1954).
  63. А. Ф. Санталов, Доклад на совещании по диффузии в металлах и сплавах, Киев (1955), май; УФН **57**, вып. 3 (1955).
  64. J. Blin, C. r. Acad. Sci. **239**, 1293 (1954).
  65. R. S. Barnes, Proc. Phys. Soc. B **65**, 512 (1952).
  66. F. Seitz, Acta Cryst. **3**, 355 (1950).
  67. I. Bardeen, C. Herring, Atom Movements, ASM (1951).
  68. С. Т. Конобеевский, ЖЭТФ **13**, 200, 418 (1948); В. С. Горский, Физич. журн. **8**, 457 (1935).
  69. С. Т. Конобеевский и Я. П. Селиский, Физич. журн. **4**, 459, (1933).
  70. С. Т. Конобеевский, Вестник АН СССР, **7**, 15 (1955).
  71. Г. М. Ровинский, Труды ВИАМ (1946).
  72. Б. Я. Любов, Н. С. Фастов, ДАН СССР **84**, 939 (1952).
  73. С. Т. Конобеевский, Изв. АН СССР, ОХН, № 5 (1937).
  74. Я. С. Уманский, Изв. СФХА **16**, 61, 127 (1948).
  75. С. Д. Герцрикен, З. П. Голубенко, Изв. СФХА **16**, 167 (1946). A. Nowick, R. Siadek, Acta met. **1**, 131 (1953).
  76. И. Я. Дехтяр, К. А. Осипов, ДАН СССР, **104**, № 2 (1955).
  77. F. Buffington, M. Cohen, J. Met. **4**, № 8 (1952).
  78. И. Я. Дехтяр, В. Н. Падерно, Изв. АН СССР, ОН, № 5, 144 (1956).
  79. M. J. Druyvesteyn, C. W. Berghout, Phys. Rev. **102** № 6 (1956).
-