

ИЗ ИСТОРИИ ФИЗИКИ

538.9(09)

**ВОСХОДЯЩАЯ ДИФФУЗИЯ И ДИФФУЗИОННОЕ ПОСЛЕДЕЙСТВИЕ***Я. Е. Гегузин***ВВЕДЕНИЕ**

Как известно, диффузионный поток атомов примеси в кристалле описывается уравнением Фика  $\mathbf{J} = -D\nabla c/\omega$  ( $D$  — коэффициент диффузии,  $c$  — безразмерная концентрация,  $\omega$  — атомный объем). Диффундирующие атомы находятся в симметричных потенциальных ямах, и поэтому каждый из них с равной вероятностью совершает скачки в противоположных направлениях. Направленное распространение атомов оказывается следствием энтропийной тенденции к их равномерному распределению в объеме кристалла-матрицы.

Ситуация изменяется, когда имеется внешнее или внутреннее по отношению к кристаллу силовое поле, определяющее действующую на диффундирующие атомы силу  $\mathbf{F}_g$ . Под ее влиянием потенциальный барьер становится асимметричным, и, следовательно, на фоне фиковской энтропийной миграции должно себя обнаруживать направленное, дрейфовое перемещение атомов. В этом случае поток определится уравнением

$$\mathbf{J} = -(D\nabla c - \zeta c \mathbf{F}_g) \omega^{-1}, \quad (1)$$

где дрейфовое перемещение атомов описывается вторым слагаемым. В (1)  $\zeta = D/kT$  — подвижность атомов.

Сила  $\mathbf{F}_g$ , вообще говоря, может быть вызвана различными полями — полем упругих напряжений, тепловым, электрическим, вакансионным. Если  $\nabla c$  и  $\mathbf{F}_g$  антипараллельны,  $\mathbf{F}_g$  вносит в диффузионный поток атомов компоненту «восходящей» диффузии, осуществляющейся против  $\nabla c$  и, следовательно, способствующей не нивелировке распределения, а сегрегации примесных атомов. Таким образом, восходящая диффузия и диффузионная сегрегация являются эффектами взаимообусловленными.

Далее мы, главным образом, будем обсуждать ситуацию, когда диффузионные потоки испытывают на себе влияние поля упругих напряжений, — изучение именно этого аспекта интересующей нас проблемы помогло обнаружить многие эффекты, сопутствующие диффузионному перемещению в кристаллах атомов разных сортов. В основном нас будут интересовать диффузионные эффекты обусловленные действием поля упругих напряжений на диффузионное перемещение атомов: собственно эффект «восходящей диффузии», которому сопутствует диффузионное последствие, и диффузионная сегрегация. Именно с этими эффектами связаны имя и деятельность В. С. Горского, которому в значительной мере и посвящена статья.

В нашей статье мы намерены изложить идеи Горского и в основных чертах проследить их последующее развитие, которое происходило, часто теряя связь с его именем.

## О В. С. ГОРСКОМ

По отношению к интересующей нас проблеме 1985 г. являлся дважды юбилейным: исполнилось 80 лет со дня рождения Вадима Сергеевича Горского (1905—1941), известного советского металлофизика, автора первого фундаментального исследования по проблеме «восходящей диффузии», и 50 лет (август 1935 г.) со времени появления в журнале «Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion» его статьи «Теория упругого последействия в неупорядоченных твердых растворах (упругое последействие второго рода)», посвященной восходящей диффузии и диффузионному последействию<sup>1</sup>.



Рис. 1. Участники семинара П. С. Эренфеста (Ленинград, 1924 г.) (слева направо): П. С. Эренфест, А. Н. Арсеньева, Б. М. Гохбертг, Н. В. Томашевский, П. О. Усатая, Б. Я. Пинес, Н. А. Бриллиантов, А. И. Шальников, В. С. Горский

Прошедшие 50 лет отнюдь не были годами забвения круга идей, сформулированных и развитых в этой работе. Эти идеи и ныне живут в физике реального кристалла, оказывая существенное влияние на многие ее разделы.

Совсем коротко о Вадиме Сергеевиче Горском. Он прожил, к сожалению, недолгую и небогатую внешними событиями жизнь. Она безраздельно была посвящена физике реального кристалла.

Родился он в 1905 г. в г. Гатчина, под Ленинградом, в семье инженера-путейца. В 1926 г. окончил физико-механический факультет Ленинградского Политехнического института — основного источника кадров школы Абрама Федоровича Иоффе.

В середине 20-х годов в Ленинграде студент Горский был активным участником знаменитого семинара «мальчиков и девочек», любовно руководимого его организатором Паулем Сигизмундовичем Эренфестом (рис. 1). В. С. Горский посещал также семинар Якова Ильича Френкеля.

Свою научную деятельность В. С. Горский начал еще будучи студентом, и уже в 1928 г. в журнале «Zeitschrift für Physik» опубликовал обстоятельную статью<sup>2</sup>, посвященную рентгенографическому исследованию упорядочивающихся сплавов Cu — Au, явившуюся изложением студенческой дипломной работы.

В этой статье, обсуждая результаты своих рентгенографических опытов со сплавами  $\text{Cu} - \text{Au}$ , студент В. С. Горский впервые предложил микроскопический подход к описанию упорядочения в сплавах, который существенно определил дальнейшее развитие известной теории упорядочения Горского — Брэгга — Вильямса <sup>2-4</sup> (подробнее см. <sup>5</sup>).

В начале 1930 г. в составе посланцев Ленинградского физико-технического института В. С. Горский переезжает из Ленинграда в Харьков, в созданный по инициативе А. Ф. Иоффе Украинский физико-технический институт (УФТИ). Среди приехавших из Ленинграда были многие, которые



Рис. 2. В рентгеновской лаборатории УФТИ (Харьков, 1934 г.) (слева направо): В. С. Горский, И. В. Обреимов, Р. И. Гарбер, Н. А. Бриллиантов (публикуется впервые)

внесли значительный вклад в развитие советской физики: А. К. Вальтер, Д. Д. Иваненко, А. И. Лейпунский, И. В. Обреимов, К. Д. Синельников. Вскоре к ним присоединились Л. Д. Ландау и Л. В. Шубников. Вокруг И. В. Обреимова сформировалась группа молодых исследователей, активно работавших в области физики кристаллов, среди них — Н. А. Бриллиантов, Р. И. Гарбер, А. Ф. Прихотько (рис. 2). Именно эти люди определили ту творческую атмосферу, в которой развивались талант и активная творческая деятельность В. С. Горского — организатора рентгеновской лаборатории УФТИ, одной из немногих в те годы рентгеновских лабораторий в стране.

С Л. Д. Ландау его связывали близкие дружеские отношения. В своих статьях В. С. Горский сообщает, что с Л. Д. Ландау он подробно обсуждал исследовавшуюся им проблему и пользовался его помощью при построении теории. Он равно активно общался и с теоретиками, и с экспериментаторами. На становление творческой личности будущего академика Л. Ф. Верещагина, как утверждают ныне здравствующие их товарищи, В. С. Горский, на правах старшего и более опытного, оказывал заметное влияние.

Главное дело его творческой жизни заключалось в глубоком исследовании процессов упорядочения-разупорядочения сплавов  $\text{Cu} - \text{Au}$ . Именно в этих работах были поняты и обнаружены обсуждающиеся далее эффект восходящей диффузии и диффузионного последействия.

## ЭФФЕКТ ДИФфуЗИОННОГО ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ (НЕУПРУГОСТИ)

Изучая процессы упорядочения-разупорядочения на примере бинарного соединения  $\text{Cu} - \text{Au}$  \*), В. С. Горский обратил внимание на то, что, так как элементарный акт разупорядочения (обмен положениями двух разнородных соседних атомов, вследствие которого оба атома оказываются в «незаконных» позициях), сопровождается локальной деформацией, то извне приложенное напряжение  $\sigma$  должно обусловить изменение степени беспорядка  $\beta$ . Эта деформация является следствием скачка объема, который при упорядочении сопутствует переходу кубической решетки (неупорядоченный раствор) в тетрагональную решетку (упорядоченная структура).

Рассмотрение <sup>6</sup> задачи о зависимости  $\beta$  от  $\sigma$  приводит к формуле

$$\frac{\Delta\beta}{\beta_\infty} \approx (1 - \beta_\infty) \frac{d\varepsilon}{d\beta} \frac{\tilde{\omega}\sigma}{kT}; \quad (2)$$

здесь  $\Delta\beta = \beta - \beta_\infty$ ,  $\beta_\infty$  — степень беспорядка при отсутствии напряжения,  $d\varepsilon/d\beta$  — производная деформации по степени беспорядка при постоянном напряжении,  $\varepsilon = (\omega_A - \omega_B)/\tilde{\omega}$  — безразмерная деформация при замене в данной позиции атома одного сорта атомом другого сорта,  $\tilde{\omega}$  — эффективный атомный объем, в растворе.  $\omega_A$ ,  $\omega_B$  — объемы атомов А и В.

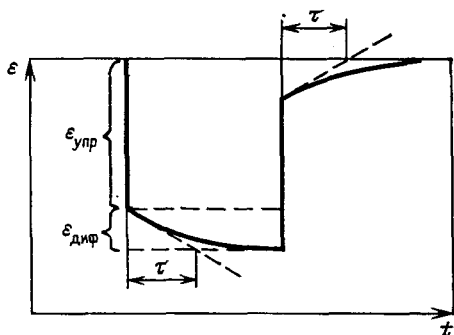


Рис. 3. Деформации упругая и диффузионная, обнаруживающиеся при приложении и снятии нагрузки

Установление степени беспорядка  $\beta$ , соответствующего данному значению  $\sigma$ , должно происходить путем последовательности диффузионных перескоков атомов в «незаконные» позиции. Сказанное означает, что сопутствующая этому процессу деформация должна обнаруживаться в дополнение к обычной упругой (гуковской) деформации. Полную деформацию образца единичной длины по направлению действия напряжений следует представить в виде двух слагаемых  $\varepsilon = \varepsilon_{\text{упр}} + \varepsilon_{\text{диф}}$ , где упругая деформация  $\varepsilon_{\text{упр}} = \sigma/E$  и диффузионная  $\varepsilon_{\text{диф}} = \Delta\beta (d\varepsilon/d\beta)$  ( $E$  — модуль упругости). Схематически дилатация образца вследствие упругой и диффузионной деформаций в процессе нагружения и разгрузки представлена на рис. 3, где характерное время релаксации, отсчитываемое от момента приложения и снятия нагрузки, обозначено  $\tau$ .

Слагаемое  $\varepsilon_{\text{диф}}$  описывает деформацию, возникшую из-за изменения беспорядка. Оно не является однозначной функцией напряжения, а при фиксированном напряжении нарастает со временем. Это обусловлено тем, что соответствующее данной степени  $\beta$  пространственное расположение атомов, как уже упоминалось, формируется диффузионно. Именно поэтому такой тип деформации вслед за Зинером <sup>7</sup> часто называют диффузионной неупругостью.

Подчеркнем, что речь идет о деформации, не подчиняющейся законам теории упругости, не являющейся однозначной функцией напряженности, а нарастающей со временем вследствие релаксации каких-либо признаков неравновесности. В нашем случае — степени беспорядка.

\*) Характеристики этого соединения следующие. В области температур более высоких, чем  $T = 385^\circ\text{C}$ , оно существует в кубической форме неупорядоченного стабильного твердого раствора. При медленном остывании при  $T = 385^\circ\text{C}$  происходит упорядочение с образованием гранецентрированной тетрагональной решетки.

Учитывая формулу (2) и определения величин  $\epsilon_{\text{диф}}$  и  $\epsilon_{\text{упр}}$  отношение  $\lambda = \epsilon_{\text{диф}}/\epsilon_{\text{упр}}$  можно передать формулой

$$\lambda = \beta_{\infty} (1 - \beta_{\infty}) \left( \frac{d\epsilon}{d\beta} \right)^2 \frac{\tilde{\omega} E}{kT}. \quad (3)$$

При разумных значениях констант ( $\beta = 3 \cdot 10^{-1}$ ,  $|d\epsilon/d\beta| = 10^{-1}$ )<sup>14</sup> оказывается, что  $\lambda = 4 \cdot 10^{-1}$  (см. далее).

Совокупность изложенных соображений, оценок и предсказаний<sup>6,8</sup> В. С. Горский исследовал экспериментально<sup>8</sup> в опытах, в которых с помощью точной дилатометрической методики была изучена деформация тонкой пластинки Cu — Au под влиянием изгибающих ее напряжений, которые могли мгновенно прилагаться и сниматься (циклы нагрузки и разгрузки). Типичные дилатограммы, полученные в этих опытах ( $T = 227-370^\circ\text{C}$ ) изображены на рис. 4, на которых представлены оба цикла.

В опытах Горского в условиях и нагружения, и разгрузки была отчетливо наблюдаема деформация  $\epsilon_{\text{диф}}$ , ее скорость возрастала с температурой, отношение  $\lambda$  оказывалось разумным. Принципиально важным для подтверждения изложенной трактовки эффекта явилась обратимость деформации: и гуксовой (что тривиально), и диффузионной (что предсказывается диффузионной трактовкой эффекта).

Обнаруженный им эффект диффузионной деформации в режиме изменения степени порядка в упорядоченной структуре Горский называл «упругое последствие». Термин Зинера «диффузионная неупругость» утвердился после того, когда была обнаружена общность наблюдений В. С. Горского. Изучавшееся им «последствие» наблюдалось не только в упорядоченных твердых растворах замещения, но и во многих иных объектах, в частности, в твердых растворах внедрения и др.

В качестве широко известного примера диффузионной неупругости, не связанной с упорядочением двухкомпонентного твердого раствора замещения типа АВ, обратим внимание на неупругость, проявляющуюся в твердом растворе внедрения на основе металла, имеющего решетку объемно-центрированного куба. В такой решетке (например,  $\alpha$ -железо) внедренный атом (например, углерод) создает анизотропную деформацию. При этом смещение атома в соседнюю межузельную позицию сопровождается изменением направления наибольшей деформации. Это означает, что извне приложенная сила будет способствовать диффузионным перескокам внедренных атомов, определяя, таким образом, их некоторое «упорядочение» и сопутствующую ему неупругую деформацию (см.<sup>9</sup>). Дилатометрический эффект, обнаруживающийся при упругом нагружении и разгрузении образца твердого

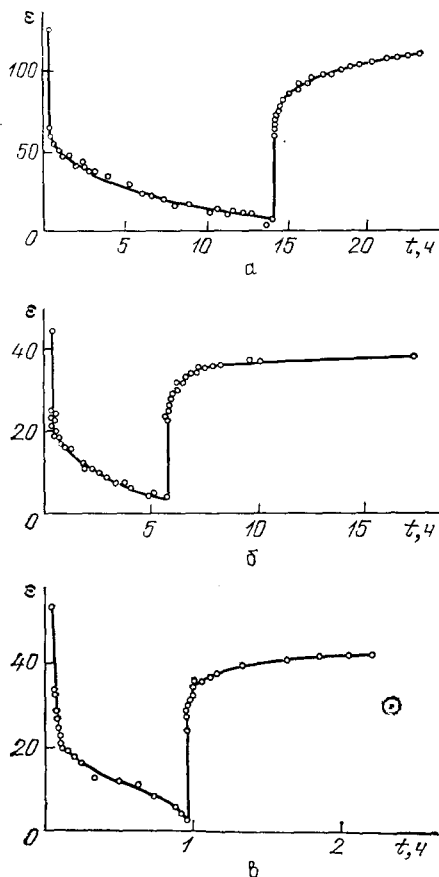


Рис. 4. Кривые деформации образца сплава Cu — Au при нагружении и снятии нагрузки<sup>8</sup>.

а —  $T = 227^\circ\text{C}$ . б —  $T = 307^\circ\text{C}$ . в —  $T = 370^\circ\text{C}$

раствора внедрения, качественно подобен наблюдаемому Горским в опытах с образцами  $\text{Cu} - \text{Au}$ .

Необходимо подчеркнуть, что могут иметь место две существенно различные релаксационные ситуации. Одна из них связана с релаксацией внутреннего параметра порядка. В частности, она реализуется в опытах с упорядочивающимися сплавами типа  $\text{Cu} - \text{Au}$  или растворами внедрения типа  $\alpha\text{Fe} - \text{C}$ . В этих случаях характерная длина диффузионного перемещения близка к межатомному расстоянию.

Иная ситуация обнаруживается, когда релаксация связана с изменением распределения концентрации в поле напряжений, изменяющихся на характерных расстояниях, существенно превосходящих межатомное (размер образца, отдельного зерна и др.). Именно такая ситуация, в частности, может реализоваться в неупорядоченных твердых растворах замещения.

Так как деформация в режиме диффузионной неупругости определяется элементарными диффузионными актами, то данные о характерном времени релаксации  $\tau$  должны нести информацию о коэффициенте диффузии атомов растворенного вещества в кристалле-матрице. Действительно, по ходу временной зависимости  $\epsilon_{\text{диф}}$  можно определить  $\tau$  в обсуждаемом процессе. В случае, когда характерная длина диффузионного перемещения близка к межатомному расстоянию, связь между  $D$  и  $\tau$  можно найти, воспользовавшись известной формулой теории случайных блужданий  $D = Ga^2/6$ , где  $G$  — частота перескоков,  $a$  — длина перескока атома. Применительно к решетке объемно-центрированного куба, являющейся основой твердого раствора внедрения, оказывается <sup>9</sup>,  $G = (2/3) \tau^{-1}$ ,  $a = a_0/2$  ( $a_0$  — параметр решетки).

В случае, когда характерное диффузионное расстояние порядка размера образца, например, равно диаметру цилиндрического образца  $d$ , оказывается <sup>25</sup>, что  $D = 7,38 \cdot 10^{-2} d^2/\tau$ .

Описанным методом определения коэффициента диффузии, в основе которого лежит явление упругого последдействия, можно измерять весьма малые величины  $D$ . Надежно измеренным значениям  $\tau$  от  $10$  до  $10^4$  с соответствуют значения  $D$  от  $10^{-22}$  см<sup>2</sup>/с до  $10^{-18}$  см<sup>2</sup>/с. Известные методы, основанные на использовании закона Фика, необходимую для этого точность обеспечить не могут.

Известно большое количество измерений <sup>26,27</sup>, в которых обнаруженный В. С. Горским эффект диффузионной неупругости был использован для получения информации о диффузионных константах водорода, растворенного в ванадии, тантале, ниобии и др.

Как известно <sup>28</sup>, именно на эффекте диффузионной неупругости основаны резонансные методы измерения диффузионных констант. Идея, на которой основаны эти методы, заключается в том, что максимум потерь при диффузионном внутреннем трении вследствие несовпадения по фазе напряжения и деформации, обусловленного диффузионной неупругостью, наблюдается при  $\nu\tau \approx 1$  ( $\nu$  — частота приложения переменного напряжения). В частности, по данным о диффузионном внутреннем трении были найдены <sup>29</sup> константы диффузии водорода и дейтерия в тантал.

### РАВНОВЕСНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ

К началу 30-х годов уже были известны эпизодические экспериментальные факты, свидетельствовавшие о том, что при деформации и последующем отжиге твердые растворы и замещения и внедрения ведут себя не так, как чистые металлы. Так, например, бинарные растворы при прочих равных условиях при деформировании обнаруживали существенно большее механическое упрочнение, чем чистые металлы. Это относится и к приросту электросопротивления, который в растворах существенно превосходил прирост электросопротивления чистых металлов; неожиданно обнаруживалось также, что некоторые деформированные сплавы при отжиге повышают и сопротивление

на разрыв и твердость, т. е. ведут себя противоположно тому, как ведут себя деформированные чистые металлы. Впрочем, при длительных изотермических отжигах и сплавы обнаруживали падение механических характеристик после их непредсказывавшегося возрастания.

Упомянутые «аномалии» в поведении растворов можно было, во всяком случае, качественно, поставить во взаимосвязь с возможными потоками восходящей диффузии, обуславливающими локальные перераспределения компонентов растворов, — процесс, отсутствующий в чистых, беспримесных металлах. Именно это и сделал Горский в <sup>1</sup>. До него предполагалось, что аномалии являются прямым следствием неоднородности пластической деформации в пределах образца.

В 30-е годы возможность существования парциальных потоков атомов различных сортов и парциальных вакансионных потоков практически не

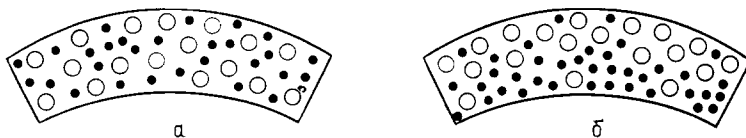


Рис. 5. Схема равновесной сегрегации.  
а — После изгиба до отжига. б — После отжига

учитывалась при исследовании диффузионных процессов в твердых растворах. К этим потокам стали обращаться в основном после появления известных работ Смителскас и Киркендалла <sup>10</sup> и Даркена <sup>11</sup>. А до их появления, по представлениям тех лет, единственная причина, которая способна обусловить диффузионное перераспределение компонентов, могла заключаться в том, что атомам, имеющим большой атомный объем, в неоднородно деформированной области энергетически целесообразно переместиться в растянутую область, а имеющим меньший атомный объем — в сжатую область (рис. 5). Именно в этом смысле отличие атомных объемов может явиться причиной диффузионного перераспределения атомов раствора в режиме восходящей диффузии, при которой формируются сегрегационные области, обогащенные атомами различных сортов. Этому процессу сопутствует понижение энергии системы, и его оправдано называть равновесной сегрегацией, которая формируется в режиме восходящей диффузии. Можно усмотреть аналогию между равновесной сегрегацией в растворах в поле упругих напряжений и формированием «барометрического» распределения смеси газов в гравитационном поле.

Специфическая особенность равновесной диффузионной сегрегации в обсуждаемом варианте состоит в том, что обратный поток, нивелирующий концентрационную неоднородность, сформировавшуюся при восходящей диффузии, запрещен, так как должен был бы сопровождаться восстановлением напряжений, частично срелаксировавших вследствие сегрегации. В обсуждаемом процессе появление концентрационной неоднородности — единственный механизм релаксации имеющихся напряжений.

Здесь следует заметить, что еще в 1933 г. в работе <sup>12</sup> идея об эффекте сегрегации вследствие восходящей диффузии качественно была высказана С. Т. Конобеевским и Я. П. Селиским. Однако теорию эффекта, построенную с теми же предположениями, что и теория В. С. Горского, С. Т. Конобеевский опубликовал существенно позже, в 1943 г. <sup>13</sup>, и применил ее для качественного объяснения некоторых экспериментально обнаруженных свойств бинарных сплавов.

Очевидно, должна существовать предельная степень сегрегационного безразмерного изменения концентрации  $|\Delta c/c|$ \* вследствие эффекта восходящей диффузии. Это обстоятельство должно явиться прямым следствием того, что сегрегация атомов определенного сорта, сопутствующая восходя-

щей диффузии, сопровождается уменьшением конфигурационной энтропии неупорядоченного раствора, что заведомо невыгодно.

Приведем оценку  $|\Delta c/c|$ \*, полученную В. С. Горским, применительно к неупорядоченному двухкомпонентному твердому раствору замещения веществ А и В в пластинке толщиной  $2h$ , изогнутой по радиусу  $R$ . Изгибание пластинки является способом создания поля неоднородных упругих напряжений: максимальных растягивающих на выпуклой и максимальных сжимающих на вогнутой поверхности пластинки. Их величина —  $|\sigma_{\max}|$ .

Оценка  $|\Delta c/c|$ \* оказывается следующей:

$$\left| \frac{\Delta c}{c} \right|^* = (1-c) \frac{d\epsilon}{dc} \frac{\tilde{\omega} |\sigma_{\max}|}{kT}, \quad (4)$$

т. е. предельная степень сегрегационного изменения концентрации пропорциональна  $|\sigma_{\max}|$ . В соответствии с геометрией образца оценка максимальных значений  $\sigma_{\max}$  в упругой области вблизи растянутой и сжатой поверхностей изогнутой пластинки следующая:  $|\sigma_{\max}| = Eh/R$ .

Таким образом,

$$\left| \frac{\Delta c}{c} \right|^* = (1-c) \frac{d\epsilon}{dc} \frac{\tilde{\omega} Eh}{kTR}. \quad (5)$$

При  $c \approx 5 \cdot 10^{-1}$ ,  $E = 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>,  $d\epsilon/dc \approx 10^{-1}$ ,  $h/R \approx 10^{-3}$ ,  $\tilde{\omega} \approx 10^{-23}$  см<sup>3</sup>,  $kT \approx 10^{-13}$  эрг оказывается  $|\Delta c/c| \approx 10^{-2}$ .

Равновесная сегрегация обнаруживает себя во многих реальных процессах. Классический пример такого процесса — формирование примесных облаков вокруг дислокации, в частности, облаков Коттрелла. В данном случае поле напряжений определяется дислокацией, и поэтому сегрегация примеси вокруг покоящейся дислокации носит характер равновесной.

Если облако вокруг дислокации формируется из пересыщенного раствора атомов, их поток к ядру дислокации осуществляется и под влиянием химической части градиента химического потенциала, и в режиме диффузионного дрейфа, обусловленного тенденцией к релаксации поля напряжений вокруг дислокационной линии и локализованного вокруг примесного атома. Во многих реальных кристаллах сегрегационное облако вокруг дислокации, как известно, распадается на декорирующие эту линию «капли»<sup>15</sup>.

Выше мы обсудили некоторые явления, объединенные общей физической причиной. Имеются в виду диффузионное последствие в статическом режиме, диффузионное последствие в динамическом режиме (диффузионное внутреннее трение) и равновесная статическая сегрегация. Их общая причина, предвиденная и изученная В. С. Горским в его классической работе 1935 г., состоит в том, что локальные градиенты упругих напряжений в кристаллических телах определяют диффузионный дрейф атомов, который может быть направлен в сторону, противоположную ориентации  $\nabla c$ , т. е. обрести характер восходящего потока. В мировой литературе этот общий эффект по праву именуется «эффектом Горского».

## КИНЕТИЧЕСКАЯ СЕГРЕГАЦИЯ

Обсуждая диффузионную сегрегацию вследствие восходящей диффузии в духе идей, которым следовал Горский<sup>1</sup>, единственную причину эффекта мы усматривали в отличие объемов атомов, образующих твердый раствор замещения. В этой модели процесса естественно объяснялось формирование сегрегационных областей вследствие диффузионного разделения компонентов раствора. С годами стало понятным, что диффузионное формирование сегрегационных областей может происходить и в растворах, компоненты которых имеют одинаковые атомные объемы, но различные парциальные коэффициенты диффузии.

Возможность такого процесса непосредственно не следует из работ Горского, однако и в этом процессе происходит частичное расслоение однородного раствора, что является следствием потока атомов против  $\nabla c$ , т. е. потока восходящей диффузии. В этом мы усматриваем основание для того, чтобы коротко изложить круг идей, на которых основано объяснение эффекта кинетической диффузионной сегрегации.

Существо кинетической диффузионной сегрегации удобно объяснить на примере простейшего случая неупорядоченного двухкомпонентного твердого раствора замещения, диффузия в котором осуществляется вакансионным механизмом. В этом случае поток атомов обоих сортов ( $J_A$ ,  $J_B$ ) и вакансий ( $J_v$ ) связан равенством

$$J_A + J_B + J_v = 0, \quad (6)$$

означающим, что диффузия осуществляется по вакансиям при постоянном числе узлов решетки.

Всякий раз, когда по какой-либо причине в сплаве поддерживается направленный поток вакансий  $J_v$ , ему навстречу будут направлены парциальные потоки атомов  $J_A$  и  $J_B$ . Направленный диффузионный поток вакансий поддерживает некоторую эффективную силу (обобщенная сила кинетического происхождения)  $F_{gv} = kT \nabla c_v / c_{v0}$ , которая должна создавать восходящие потоки, и вследствие этого диффузионную сегрегацию атомов ( $c_v$  — локальная,  $c_{v0}$  — равновесная концентрации вакансий). Вблизи источника вакансий должны сегрегировать атомы с большим парциальным коэффициентом диффузии, а вблизи стоков — атомы с меньшим парциальным коэффициентом диффузии. Пусть для определенности  $D_A > D_B$ .

В качестве примера кинетической сегрегации обратим внимание на задачу о диффузионном деформировании монокристалла неупорядоченного двухкомпонентного твердого раствора замещения, диффузия в котором происходит вакансионным механизмом.

Как известно, диффузионная ползучесть однокомпонентного монокристалла происходит в условиях, когда навстречу направленному потоку вакансий направлен поток атомов<sup>16,17</sup>. В случае двухкомпонентного монокристалла (рис. 6) в условиях, когда сжимающее напряжение приложено нормально к торцевым граням, вблизи поверхностей образца вследствие восходящей диффузии торцевые грани должны обогащаться атомами сорта В, а боковые — атомами сорта А.

Легко показать, что в этом простейшем случае предельная степень сегрегации определяется формулой

$$\left| \frac{\Delta c}{c} \right|^* \sim (1 - c) \frac{D_A \omega_A - D_B \omega_B}{D_A (1 - c) + D_B c} \frac{\sigma}{kT}. \quad (7)$$

Обратим внимание на две предельные ситуации:

а)  $D_A = D_B = D$ . В этом случае  $\left| \Delta c / c \right|^* \sim (1 - c) (\omega_A - \omega_B) \sigma / kT$ . Заметим, что эта оценка близка к оценке (4), также относящейся к случаю, когда  $D_A = D_B = D$ . В процессе, описываемом оценкой (4), вакансионная подсистема участия не принимает.

б)  $D_A = D$ ,  $D_B = 0$ . В этом случае  $\left| \Delta c / c \right|^* \sim \tilde{\omega}_A \sigma / kT$ . Как это следует из структуры формулы (7), это значение  $\left| \Delta c / c \right|^*$  есть максимальная

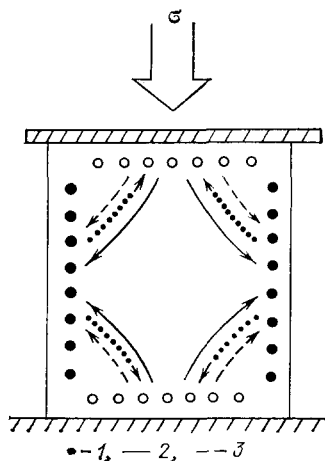


Рис. 6. Схема потоков при кинетической сегрегации в двухкомпонентном неупорядоченном твердом растворе.

1 — поток вакансий; 2 — поток атомов сорта А (●) 3 — поток атомов сорта В (○)

степень предельного сегрегационного обогащения, так как при  $D_B = 0$  в (7) числитель максимален, а знаменатель минимален.

Существенная особенность обсуждаемого сегрегационного эффекта \*) состоит в том, что предельная степень сегрегации в стационарном режиме диффузионного деформирования (ползучести) остается неизменной в связи с постоянством величины приложенных напряжений, поддерживающих постоянный поток вакансий.

При восходящей диффузии «по Горскому» предельная степень диффузионной сегрегации достигается в условиях, не предполагающих наличия вакансионных потоков и, следовательно, возможности диффузионного переноса массы, в обсуждаемом случае — диффузионной ползучести.



Рис. 7. Диффузионная сегрегация в сплаве  $\text{Cu} + 8 \text{ ат. \% In}$  после припекания ( $T = 690^\circ\text{C}$ ,  $t = 16 \text{ ч}$ ) и последующего старения ( $T = 485^\circ\text{C}$ ,  $t = 12 \text{ ч}$ ).

Стрелками указаны области сегрегации ( $\times 1500$ )

Геометрия «шарик — плоскость» является классической в теории спекания. Она моделирует начальную стадию процесса <sup>19</sup>.

Как известно <sup>19</sup>, в зоне контактного перешейка, ограниченного поверхностью с отрицательной кривизной, действует источник вакансий, уходящих из перешейка в объем шарика и пластинки. Навстречу вакансионному потоку направлены потоки  $J_A$  и  $J_B$ , приводящие к расширению контактного перешейка, т. е. к спеканию. В области перешейка должна иметь место сегрегация атомов сорта А.

Специфика рассматриваемой ситуации состоит в том, что сопутствующее сегрегации увеличение радиуса кривизны поверхности, ограничивающей перешеек  $r$ , приводит к уменьшению вакансионного потока, так как при обсуждаемой геометрии вблизи поверхности перешейка  $\Delta c_v/c_{v0} \propto r^{-1}$  и, следовательно  $J_v \sim r^{-2}$ . Это обстоятельство определяет падение безразмерного сегрегационного обогащения области контактного перешейка атомами сорта А.

Падение  $|\Delta c/c|$  в процессе припекания по мере роста радиуса перешейка отражает общую особенность кинетической диффузионной сегрегации, заключающуюся в том, что уменьшение  $J_v$  есть следствие падения  $\Delta c_v/c_{v0}$ , а с ними силы  $F_{dv}$ . Заметим, что в области вблизи поверхности приконтактного перешейка, сегрегационное обогащение может происходить путем не только объемной, но и поверхностной диффузии.

Обсуждаемое появление сегрегационных областей в контактной зоне отчетливо наблюдалось <sup>20</sup> в опытах с образцами твердых растворов  $\text{Cu} - \text{In}$  и  $\text{Cu} - \text{Ag}$ . Химический состав образцов и температура их спекания подбирались так, чтобы сегрегационно обогащенная область вблизи контактного перешейка претерпевала расслоение, которому сопутствует появление жидкой фазы, существенно отличающейся по химическому составу от основной массы образца. При закалке отчетливо фиксировалась сегрегационно обогащенная приконтактная область (рис. 7).

Диффузионную сегрегацию можно проиллюстрировать множеством иных явлений, где необходимый направленный поток вакансий поддерживается либо кривизной поверхности <sup>20,30</sup>, либо отличием структурного состояния частей, составляющих диффузионную пару <sup>21</sup>. Из всей совокупности

\*) Он был предсказан в работе <sup>18</sup> применительно к поликристаллическим объектам, где в условиях диффузионной ползучести сегрегация происходит не на свободных, а на межзеренных поверхностях, являющихся источниками и стоками вакансий, поток которых поддерживается напряжением, приложенным извне.

подобных эффектов в последние годы наибольший интерес вызывают те из них, которые обнаруживаются при радиационном воздействии на твердые тела, когда в процессе облучения (протонами, нейтронами, ионами) в кристалле поддерживается поток вакансий и межузельных атомов локализованным источником точечных дефектов. Именно он является причиной сегрегации примесей в сплавах при облучении. Подробно этот эффект исследован в опытах по высокотемпературному облучению протонами кремния, содержащего примесь, в частности атомы бора. Эффект диффузионной сегрегации в этих опытах обнаруживает себя по возникновению пика на исходном диффузионном профиле бора в кремнии<sup>22</sup>, либо пика концентрации бора на исходно-равномерно легированном кристалле кремния<sup>23</sup>. Подробно сегрегация в сплавах при облучении обсуждена в<sup>24</sup>.

Выражаю искреннюю благодарность Ю. С. Кагановскому и М. А. Кривоглазу за обсуждение статьи.

Харьковский государственный университет  
им. А. М. Горького

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gorsky W. S. // Phys. Zs. Sowjet. 1935. Bd 8. S. 457.
2. Gorsky W. S. // Zs. Phys. 1928. Bd 50. S. 64.
3. Bragg W. L., Williams E. J. // Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1935. V. 151. P. 540.
4. Bragg W. L., Williams E. J. // Ibidem. V. 152. P. 231.
5. Кривоглаз М. А., Смирнов А. А. Теория упорядочивающихся сплавов.— М.: Физматгиз, 1958.
6. Gorsky W. S. // Phys. Zs. Sowjet. 1934. Bd S. 6. 77.
7. Зинер К. Упругость и неупругость металлов.— М.: ИЛ, 1954.
8. Горский В. С. // ЖЭТФ. 1936. Т. 6. С. 272.
9. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах.— М.: Металлургия, 1966.
10. Smigelskas A. D., Kirkendall E. O. // Trans. AIME. 1947. V. 171. P. 130.
11. Darken L. S. // Ibidem. 1948. V. 174. P. 184.
12. Конобеевский С. Т., Selisskij J. P. // Phys. Zs. Sowjet. 1933. Bd 4. S. 459.
13. Конобеевский С. Т. // ЖЭТФ. 1943. Т. 13. С. 200.
14. Ageev N. W., Schoychet D. N. // Ann. d. Phys. 1935. Bd 23. S. 90.
15. Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций.— М.: Мир, 1968.
16. Nabarro F. R. N. // Reports of Conference on Strength of Solids.— Lnd.: Phys. Soc., 1948.— P. 75.
17. Herring C. // J. Appl. Phys. 1950. V. 21. P. 437.
18. Герузин Я. Е. // ФММ. 1959. Т. 7. С. 572.
19. Герузин Я. Е. Физика спекания.— М.: Наука, 1984.— С. 312.
20. Kuczynski G. C., Hatsumura G., Gullity D. // Acta Met. 1960. V. 8. P. 209.
21. Герузин Я. Е., Парицкая Л. Н. // ФММ. 1965. Т. 20. С. 635.
22. Baruch P., Chonprier J., Brauchard B., Castaing G. // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 24. P. 77.
23. Lucas G., Galliard J., Lonliche S., Baruch P. // Inst. Phys. Conf. Ser. 1979. No. 46. P. 551.
24. Ахнестер И. А., Давыдов Л. Н. // УФЖ. 1982. Т. 27. С. 961.
25. Alefeld G., Volke J., Schauman G. // Phys. Stat. Sol. 1970. V. 37. P. 337.
26. Schauman G., Volke J., Alefeld G. // Ibidem. V. 42. P. 401.
27. Volke J., Alefeld G. // Nuovo Cimento. 1976. V. 33. P. 190.
28. Постников В. С. Внутреннее трение в металлах.— М.: Металлургия, 1969.
29. Cantelli R., Mazzolai F. M., Nuovo M.— J. Appl. Phys. 1973. V. 4. P. 27.
30. Пинес Б. Я., Сиренко А. Ф. // ЖТФ. 1958. Т. 28. С. 150.