

ПОЯВЛЕНИЕ ТРЕЩИН В ДИФФУЗИОННОЙ ЗОНЕ

Я. Е. Гегузин, А. М. Кудин, Л. Н. Парицкая

Экспериментально обнаружен эффект образования трещин в диффузионной зоне системы Bi-Sb со стороны сурьмы — компонента с меньшим парциальным коэффициентом диффузии, где концентрация вакансий понижена. Этот эффект поставлен во взаимосвязь с особенностями релаксации напряжений в диффузионной зоне.

1. Во многих работах, публиковавшихся на протяжении последних 30 лет, формирование полостей в диффузионной зоне, как правило, ставилось во взаимосвязь с направлением преимущественного потока вакансий, являющихся «строительным материалом» для формирующихся и растущих со временем пор. Именно такой подход к проблеме явился основанием для формулировки критерия, согласно которому полости зарождаются и растут в том компоненте диффузионной пары, состоящей из двух взаимнорастворимых веществ, теплота испарения которого меньше [1]. Этот критерий был подтвержден многими экспериментами (см. [2]), в частности, проводившимися и с диффузионными образцами «бутербродного» типа. Во всех экспериментах такого типа пористость формировалась в том компоненте пары, по направлению к которому перемещались инертные метки. Важная особенность упомянутых опытов состоит в том, что они были выполнены с диффузионными парами, составленными из веществ с мало отличающимися температурами плавления.

Известно, что пересыщения вакансиями, формирующегося в диффузионной зоне, заведомо недостаточно для гомогенного зарождения полостей [3]. Существенной для их зарождения может быть иная причина, а именно, наличие надлежащих напряжений, необходимых для невакансионного формирования зародышей пустоты, которые далее могут подрастать вследствие притока к ней вакансий.

Вообще говоря, локализация пересыщения вакансиями и локализация напряжений, приводящих к образованию полостей, не обязательно должны совпадать. В частности, как это было показано в [4], в образцах «замкнутой» формы (цилиндрических или сферических) распределение напряжений, возникающих в процессе диффузии, может оказаться таким, при котором локализация зарождающихся полостей не совпадает с локализацией пересыщения вакансиями диффузионного происхождения. Не исключена также ситуация, когда релаксация напряжений, которые могли бы быть причиной зарождения полостей, будет происходить иными механизмами со степенью полноты, исключающей возможность зарождения полостей. Таким релаксационным процессом может оказаться либо пластическое течение, которое может иметь место в кристаллах с большой высокотемпературной пластичностью, либо диффузионная деформация образца.

В данной статье мы хотим обсудить пример ситуации, когда в связи с существенным отличием механических характеристик компонентов диффузионной пары, вследствие значительного отличия безразмерного отношения температуры опыта к температуре плавления соответству

ющей компоненты, полости зарождаются и растут в том компоненте, теплота испарения которого больше, а не меньше, как этого требует упомянутый термодинамический критерий [1]. Известно, что для изомерных веществ большей теплоте испарения соответствует большая температура плавления. Нам представляется, что указание такого примера является обстоятельством принципиальным, существенно разъясняющим физику процессов, происходящих в диффузионной зоне.

2. Эксперименты проводились на трехслойных образцах Bi-Sb-Bi , составленных из монокристаллических пластинок висмута ($T_{\text{пл}}=271^\circ\text{C}$) и сурьмы ($T_{\text{пл}}=660^\circ\text{C}$), выколотых по плоскости (111). На границах между пластинками помещались медные проволочки ($d=3\cdot 10^{-3}\text{ см}$), игравшие роль инертных меток. Диффузионные отжиги проводились в атмосфере очищенного водорода при $T=250^\circ\text{C}$. Некоторые отжиги осуществлялись в автоклаве в условиях давления всестороннего сжатия, создаваемого очищенным аргоном. Диффузионная зона в сечении, перпендикулярном плоскости исходного контакта, изучалась металлографически и с помощью микрорентгенанализатора МАР-1.

Основные результаты экспериментов сводятся к следующим. В процессе взаимной диффузии инертные метки смещаются в сторону висмута, то есть компонента с меньшей $T_{\text{пл}}$, по закону $\Delta x_h \sim t^{1/2}$ (рис. 1). Это обстоятельство свидетельствует о том, что взаимная диффузия в системе Bi-Sb осуществляется вакансионным меха-

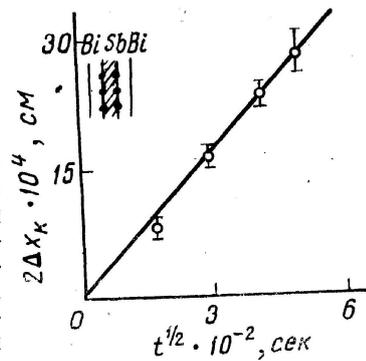


Рис. 1. Эффект Киркендалла в системе Bi-Sb ($T=250^\circ$).

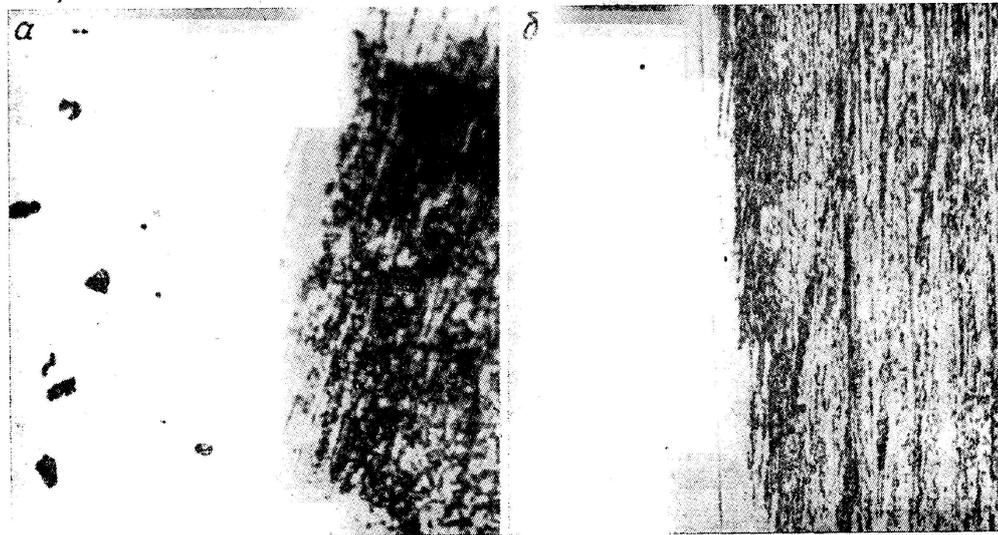


Рис. 2. Микроструктуры диффузионных зон образцов Bi-Sb после отжига при $T=250^\circ$, 16 ч ($\times 400$):

а — в отсутствие давления; б — под давлением 100 атм.

низмом. Со стороны сурьмы, то есть компонента с большей температурой плавления, формируются полости, расположенные цепочкой, параллельной границе раздела (рис. 2). Давление всестороннего сжатия $P=100\text{ атм}$ «запрещает» образование таких полостей. Со временем диффузионного отжига на кривой распределения концентрации, ранее бывшей гладкой, появляется ступенька, расположенная в области, где находятся полости (рис. 3). Эта ступенька на кривой $c(x)$ обнаруживается и при анализе образцов, отжигавшихся под давлением всестороннего сжатия, когда полостей нет (рис. 3). Уровень концентрации, соответствующий ступеньке, со временем отжига практически не меняется. В области ступеньки наблюдается локальное повышение микротвердости.

3. Основной факт, который нуждается в истолковании, заключается в том, что в исследованной системе Bi—Sb полости формируются не в том компоненте пары, по направлению к которому движутся инертные метки, как это обычно наблюдалось в диффузионных экспериментах, а в другом компоненте, где в соответствии с направлением движения инертных меток должно быть не пересыщение, а недосыщение решетки вакансиями. Этот результат может означать, что наблюдающиеся в сурьме полости являются не порами вакансионного происхождения, а трещинами, которые появились вследствие релаксации напряжений, возникающих в диффузионной зоне.

По данным о движении инертных меток в сторону сурьмы (см. рис. 1) и соответствующим концентрационным кривым (см. рис. 3) мы определяли парциальные коэффициенты диффузии $D_{Bi} = 4,1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$ и $D_{Sb} = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$.

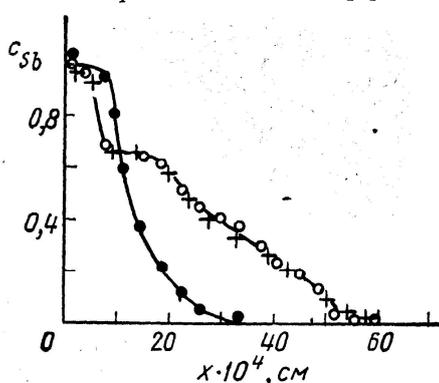


Рис. 3. Типичные кривые распределения концентрации в диффузионной зоне ($T = 250^\circ$):

• — $t = 1^\circ$; O — 16° ; + — 16° ; $p = 100 \text{ атм.}$

При указанном соотношении парциальных коэффициентов диффузии вблизи границы исходного контакта в висмуте должны действовать растягивающие, а в сурьме сжимающие напряжения. При этом в висмуте, который находится при T всего на 20° ниже $T_{пл}$ (то есть при $T = 0,96 T_{пл}$), возникающие напряжения легко могут релаксировать механизмом скольжения и диффузионного восхождения дислокаций. О высокой пластичности висмута при температуре опыта свидетельствует то, что по нашим измерениям его «горячая твердость» при температуре диффузионного отжига равна примерно 5 кг/мм^2 . Дислокационные механизмы релаксации в этих усло-

виях, видимо, оказываются вполне достаточными для того, чтобы формирование трещин — зародышей диффузионной пористости не имело места.

Иная ситуация складывается в сурьме, которая находится при $T = 0,58 T_{пл}$ и имеет горячую твердость, равную примерно 30 кг/мм^2 . В этих условиях сурьма сохраняет хрупкость, при которой образование трещин — вполне реальный механизм релаксации напряжений. Эти трещины могут залечиваться вследствие притока к ним «избыточных атомов», так как со стороны сурьмы имеет место недосыщение вакансиями; они могут и «подрастать» за счет притока к ним дислокаций. Именно этот процесс мы, видимо, и наблюдаем.

Таким образом, обнаруженное в наших опытах необычное расположение полостей диффузионного происхождения имеет место в связи с существенным отличием степени пластичности компонентов диффузионной пары при температуре опыта и, как следствие этого, отличием в возможных механизмах релаксации напряжений диффузионного происхождения.

Естественно полагать, что локализация полостей, формирующихся в сурьме, определится местом, где напряжения максимальны. Если их источником является неравенство встречных парциальных потоков, то следует ожидать появления трещин в области, где максимален градиент концентрации. Это согласуется с концентрационными кривыми, которые свидетельствуют о том, что ступенька на этих кривых (см. рис. 3), соответствующая месту локализации полостей, возникает именно в области максимального градиента концентрации ∇c . По мере смеще-

ния места, где ∇c максимален, смещается и область локализации трещин. О том, что в этом месте напряжения повышены и соответственно резко повышена локальная плотность дислокаций, согласно свидетельствуют и локальное повышение микротвердости и собственно факт существования плато на концентрационной кривой, которое, видимо, является следствием образования в сурьме дислокационных облаков Коттрелла, обогащенных висмутом. Обратим внимание на то, что плато расположено при $c_{sb} = 0,7$.

Приближенные оценки верхнего предела возможных напряжений в диффузионной зоне могут быть выполнены с помощью элементарных соотношений, определяющих соответственно концентрационные σ_c [5] и диффузионные σ_D [6] напряжения

$$\sigma_c \approx \frac{G}{1-\nu} \beta c; \quad \sigma_D \approx \frac{G}{1-\nu} \frac{\Delta D}{D},$$

где G — модуль упругости; ν — коэффициент Пуассона; ΔD — разность парциальных коэффициентов диффузии компонентов; c — локальное значение концентрации; $\beta = \frac{\Delta \omega}{\omega} = \frac{2(\omega_A - \omega_B)}{(\omega_A + \omega_B)}$; ω_A и ω_B — атомные объемы

компонентов. В нашем случае $D_{B1} - D_{sb} > 0$ и $\omega_{B1} - \omega_{sb} > 0$ и, следовательно, величины σ_c и σ_D имеют одинаковый знак. Напряжения оказываются растягивающими со стороны висмута и сжимающими со стороны сурьмы. При значениях констант, относящихся к исследуемой системе ($G \approx 10^{11}$ дн/см²; $\nu = 0,33$; $\Delta D \approx 2 \cdot 10^{-11}$ см²/сек; $\bar{D} \approx 4 \cdot 10^{-11}$ см²/сек), величины напряжений в диффузионной зоне оказываются порядка 10^{10} дн/см². Такие напряжения со стороны сурьмы заведомо могут оказаться достаточными для образования трещин.

То обстоятельство, что со стороны сурьмы действуют сжимающие напряжения, не исключает возможности появления хрупких трещин, которые, как известно, могут возникать в месте пересечения полос скольжения или слияния параллельных полос скольжения (см. [7]).

Наблюдаемые нами пустоты являются «горячими», хрупкими трещинами, которые не подрастают подобно френкелевским порам за счет притока к ним вакансий. Их эволюция носит иной характер: возникнув в зоне максимальных напряжений, со временем, по мере расширения диффузионной зоны, они могут оказаться в области существенно меньших напряжений, где принципиально возможный их рост за счет притока дислокаций будет подавлен их залечиванием в связи с притоком к ним «избыточных» атомов, имеющих со стороны сурьмы в связи с недосыщением вакансиями. Новые трещины будут возникать в сместившейся зоне максимальных напряжений. Заметим, что переход полостей в процессе диффузии из разряда растущих в разряд залечивающихся ранее нами наблюдался в опытах с цилиндрическими образцами Cu—Ni [4].

4. В связи с описанными результатами опытов и их толкованием уточним представления об эффекте Френкеля. Как известно, этот эффект заключается в росте пор в диффузионной зоне в области, где концентрация вакансий повышена, и является конкурирующим с эффектом Киркендалла [8]. Известно также, что френкелевские поры нуждаются в зародышах недиффузионного происхождения [3]. Описанный нами процесс появления полостей там, где френкелевские поры появляться не могут, по существу является иным эффектом, никоим образом не коррелирующим с эффектом Френкеля и, следовательно, его не порочим.

Исследованная нами система оказалась предельно удачной для того, чтобы в условиях, когда эффект Френкеля не может себя проявить, образование полостей вследствие хрупкого разрушения решетки, проявилось отчетливо.

Авторы выражают благодарность В. К. Акимову за помощь при проведении измерений на МАР-1.

Харьковский госуниверситет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
19 июля 1977 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пинес Б. Я., Гегузин Я. Е. ЖТФ, 1953, 23, 1559.
2. Гегузин Я. Е., Пек-Ен-Гин. ЖТФ, 1954, 24, 1626.
3. Гегузин Я. Е. Сб. Рост кристаллов, М., Изд. АН СССР, 1957, стр. 91.
4. Гегузин Я. Е., Клиничук Ю. И., Парицкая Л. Н. ФММ, 1977, 43, 602.
5. Grussin S. J. Appl. Phys., 1961, 32, 1876.
6. Schlipf J. Acta Met., 1973, 21, 435.
7. Фридель Ж. Дислокации, М., «Мир», 1967, стр. 387, 393.
8. Пинес Б. Я., Сиренко А. Ф. ЖТФ, 1958, 28, 1748.