

## КОНКУРЕНЦИЯ $K$ - И $F$ -СТОКОВ ПРИ ПОРООБРАЗОВАНИИ

© 2013 г. А. М. Гусак, Н. В. Сторожук

Черкасский национальный университет имени Богдана Хмельницкого,  
18000, г. Черкассы, бульв. Шевченка, 81, Украина

e-mail: amgusak@ukr.net,

Поступила в редакцию 30.08.2012 г.

Рассмотрена кинетика эволюции поры в бинарном сплаве с двумя конкурирующими типами стоков. При взаимной диффузии конкуренция  $F$ - и  $K$ -стоков выражается конкуренцией эффектов френкелевского порообразования и киркендаллового смещения решетки. Получены уравнения роста пор в зависимости от мощности дислокационных стоков. Найдены максимально возможные размеры пор (на стадии независимого роста) для двух случаев — (1) глобально однородный закаленный сплав и (2) диффузионная зона при взаимной диффузии.

**Ключевые слова:** взаимная диффузия, эволюция пор, эффект Френкеля, эффект Киркендалла.

**DOI:** 10.7868/S0015323013030078

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Контроль процесса порообразования в сплавах является важной практической задачей в материаловедении. В большинстве случаев порообразование необходимо подавлять, поскольку оно ухудшает механические свойства материалов и их соединений [1, 2]. Например, образование пор в припойных контактах медь-олово рано или поздно приводит к образованию френкелевских пор на границе и внутри фазы  $Cu_3Sn_1$ , которые, в конечном счете, приводят к отказу микрорелектронных схем. В радиационном материаловедении хорошо известно вакансионное распухание, т.е. порообразование под действием высокоэнергетических частиц с последующим резким ухудшением механических свойств (стенки реактора и т.п.).

Порообразование — это результат релаксации чистого материала или сплава, пересыщенного вакансиями. При этом известно, что релаксация вакансионных подсистем может происходить, как минимум, двумя путями. Первый путь — это порообразование в результате релаксации вакансий на так называемых  $F$ -стоках (терминология Гегузина [3]), т.е. объединение вакансий в поры. Второй путь — это релаксация вакансий без образования пор на так называемых  $K$ -стоках, согласно той же терминологии Гегузина (на дислокационных ступеньках, на поверхности кристаллических зерен). Конкуренция  $K$  и  $F$ -стоков в процессе взаимной диффузии была исследована группой Гегузина в экспериментах с диффузионными парами при относительно невысоком давлении [4]. В частности, было показано, что давление до 100 атмосфер почти не влияло на частоту диффузионных

скачков, но почти полностью подавляло образование пор. Таким образом, эффект Френкеля при взаимной диффузии практически исчезал, зато усиливался эффект Киркендалла (смещение меток в результате движения решетки). Сравнительно недавно группами Аливизатоса [5, 6], Гёзеле [7], Накамуры [8], Беке [9, 10] и других в наноразмерных сферических и цилиндрических оболочках был реализован противоположный случай — подавление эффекта Киркендалла (смещения решетки) и почти полное использование неравновесных вакансий для образования центрально-симметричной поры, т.е. для получения пустотелых нанооболочек. Такие оболочки можно использовать, например, в медицине для “drug delivery” (теоретический анализ эффекта можно найти в [11–14]).

В данной работе предпринята попытка теоретического анализа конкуренции  $F$ - и  $K$ -стоков независимо от причины пересыщения вакансиями (взаимная диффузия с разными парциальными коэффициентами диффузии, закалка...). Ограничимся случаями, когда концентрацию междоузельных дефектов можно считать нулевой.

Будем анализировать данную проблему, начиная с общеизвестной стандартной модели, а затем постепенно усложняя модель.

### 2. РОСТ ПОРЫ В ПЕРЕСЫЩЕННОМ ЧИСТОМ (ОДНОКОМПОНЕНТНОМ) МАТЕРИАЛЕ БЕЗ $K$ -СТОКОВ (СТАНДАРТНАЯ КВАЗИСТАЦИОНАРНАЯ МОДЕЛЬ)

Рассмотрим сначала рост поры в пересыщенном однокомпонентном материале без  $K$ -стоков.

Запишем уравнение для вакансионного потока на пору:

$$\Omega j_V(r) = -D_V \frac{\partial c_V}{\partial r},$$

$\Omega$  – атомный объем,  $D_V$  – коэффициент диффузии вакансий,  $c_V$  – мольная доля вакантных узлов. Уравнение для изменения концентрации вакансий вокруг поры со временем имеет вид

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} = -\text{div}(\Omega \mathbf{j}_V) + 0,$$

(ноль в правой части напоминает о том, что мы пренебрегаем возможностью вакансии уйти на  $K$ -стоки или аннигилировать с междоузельным дефектом).

В общепринятом для таких задач приближении квазистационарности можно записать:  $\frac{\partial c_V}{\partial t} \approx 0 \Rightarrow \text{div}(\Omega \mathbf{j}_V) \approx 0$ ,  $\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}(r^2 \Omega j_V) = 0$ . Отсюда сразу получим  $r^2 \Omega j_V = \text{const}$ ,  $\Omega j_V = \frac{a}{r^2}$ . Учитывая уравнение для вакансионного потока, получают квазистационарное распределение вакансий вокруг поры:

$$-D_V \frac{\partial c_V}{\partial r} = \frac{a}{r^2} \Rightarrow c_V = \frac{a}{D_V r} + b.$$

Граничное условие на бесконечности фиксируется заданным пересыщением  $\Delta$ ,  $c_V|_{\infty} = c_V^{eq} + \Delta$ , и дает  $b = \Delta$ .

Другую константу  $a$  получают с учетом соотношения Гиббса–Томсона для равновесий на искривленных поверхностях, на поверхности поры ( $r = R$ ):

$$c_V(R) = c_V^{eq}(R) = c_V^{eq} e^{\frac{2\gamma\Omega}{RkT}} \approx c_V^{eq} \left(1 + \frac{2\gamma\Omega}{kT} \frac{1}{R}\right) = c_V^{eq} + \frac{\alpha}{R},$$

$$\alpha = c_V^{eq} \frac{2\gamma\Omega}{kT};$$

т.е.

$$c_V^{eq} + \frac{\alpha}{R} = \frac{a}{D_V R} + c_V^{eq} + \Delta \Rightarrow a = D_V R \left(\frac{\alpha}{R} - \Delta\right).$$

Таким образом,

$$\Omega j_V(R) = \frac{a}{R^2} = -\frac{D_V}{R} \left(\Delta - \frac{\alpha}{R}\right) = -\frac{D_V}{R} \left(c_V - c_V^{eq} - \frac{\alpha}{R}\right).$$

Далее, условие сохранения пустоты в чистом материале без  $K$ -стоков дает уравнение для описания процесса роста пор:

$$\frac{dN}{dt} = -j_V(R) 4\pi R^2 = \frac{4\pi R}{\Omega} D_V \left(\Delta - \frac{\alpha}{R}\right), \text{ или}$$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_V}{R} \left(\Delta - \frac{\alpha}{R}\right) \quad (1)$$

( $N$  – количество вакансий, объединившихся в пору; мы принимаем пустоту аддитивной).

Это уравнение применимо, при условии диффузионного контроля процесса, для отдельных пор и на стадии зародышеобразования, и на стадии роста, и на стадии коалесценции.

### 3. РОСТ ПОРЫ В ПЕРЕСЫЩЕННОМ БИНАРНОМ СПЛАВЕ БЕЗ $K$ -СТОКОВ

Теперь рассмотрим **бинарный** сплав, пересыщенный вакансиями, все еще пренебрегая  $K$ -стоками. Проведем аналогичные рассуждения, но с учетом перекрестных эффектов. Для начала, запишем уравнения для вакансионного потока и потока компонента  $B$  в окрестности поры [13, 3, 14]:

$$\begin{cases} \Omega j_V = -D_V \frac{\partial c_V}{\partial r} + (D_B - D_A) \frac{\partial c_B}{\partial r}; \\ \Omega j_B = -D_B \frac{\partial c_B}{\partial r} + \frac{c_B D_B^*}{c_V} \frac{\partial c_V}{\partial r}, \end{cases} \quad (2)$$

где  $D_A^*$ ,  $D_B^*$  – коэффициенты диффузии меченых атомов,  $D_B = D_B^* \phi$ ,  $D_A = D_A^* \phi$  – парциальные коэффициенты диффузии, связанные с коэффициентами диффузии меченых атомов термодинамическим множителем  $\phi$  [3].

Изменение со временем концентрации вакансий и атомов  $B$  определяется уравнениями непрерывности по вакансиям и по атомам  $B$ , в которых учтено, что в отсутствие  $K$ -стоков переползания дислокаций нет, так что движение решетки отсутствует:

$$\begin{cases} \frac{\partial c_V}{\partial t} = -\text{div}(\Omega \mathbf{j}_V) - \left(\frac{c_V - c_V^{eq}}{\tau_V}\right), \quad \frac{c_V - c_V^{eq}}{\tau_V} = 0, \\ \frac{\partial c_B}{\partial t} = -\text{div}(\Omega \mathbf{j}_B + c_B \mathbf{u}), \quad \mathbf{u} = 0. \end{cases} \quad (3)$$

Приближение квазистационарности применяем к обеим независимым концентрациям квазитройной системы  $A-B-V$  ( $\frac{\partial c_V}{\partial t} \approx 0$ ,  $\frac{\partial c_B}{\partial t} \approx 0$ ):

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial r}(r^2 \Omega j_V) = 0, \\ \frac{\partial}{\partial r}(r^2 \Omega j_B) = 0, \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} r^2 \Omega j_V = a_V, \\ r^2 \Omega j_B = a_B, \end{cases} \quad (4)$$

где  $a_V$ ,  $a_B$  – неизвестные пока константы. Поскольку нас интересуют качественные характеристики процесса порообразования, будем считать все диффузионные параметры приблизительно постоянными по концентрации, что позволяет линеаризовать задачу (см. обсуждение результа-

тов). Тогда из системы уравнений (2), учитывая систему уравнений (4), получим:

$$\begin{cases} -D_V \frac{\partial c_V}{\partial r} + (D_B - D_A) \frac{\partial c_B}{\partial r} = \frac{a_V}{r^2}; \\ -D_B \frac{\partial c_B}{\partial r} + \frac{c_B D_B^*}{c_V} \frac{\partial c_V}{\partial r} = \frac{a_B}{r^2}, \end{cases} \quad (5)$$

Отсюда следует (опять же, в приближении постоянных коэффициентов перед градиентами), что пространственные распределения  $c_B$  и  $c_V$  должны подчиняться гиперболическому закону:

$$\begin{cases} c_V = k_V \frac{1}{r} + b_V, \\ c_B = k_B \frac{1}{r} + b_B, \end{cases} \quad (6)$$

где константы  $b_B, b_V, k_B, k_V$  определяются из четырех граничных условий:

$$\begin{cases} c_V(\infty) = c_V^{eq} + \Delta; \\ c_V(R) \approx c_V^{eq} + \frac{\alpha}{R}; \\ c_B(\infty) = \bar{c}_B; \\ \Omega j_B - c_B \frac{dR}{dt} = 0. \end{cases} \quad (7)$$

Первое из уравнений (7) определяет пересыщение по вакансиям вдали от растущей поры, второе – определяет концентрацию вблизи поверхности поры с учетом соотношения Гиббса–Томсона, третье определяет состав сплава вдали от поры, четвертое уравнение системы (7) означает, что поток атомов  $B$  через движущуюся поверхность поры равен нулю, т.е. атомы не испаряются внутрь поры. Подставляя в уравнения (6) граничные условия (7), получаем неизвестные константы:  $b_V = c_V^{eq} + \Delta$ ,  $b_B = \bar{c}_B$ ,  $k_V = R \left( \frac{\alpha}{R} - \Delta \right)$ ,

$k_B = R \left( \frac{\alpha}{R} - \Delta \right) \frac{c_B c_A (D_B^* - D_A^*)}{c_V \bar{D}_D}$ . Отсюда, используя уравнения (5), получаем:

$$a_V = D_V k_V - (D_B - D_A) k_B = R \left( \frac{\alpha}{R} - \Delta \right) D_V^{ef}; \quad (8V)$$

$$a_B = D_B k_B - \frac{c_B D_B^*}{c_V} k_V = c_B R \left( \Delta - \frac{\alpha}{R} \right) D_V^{ef}, \quad (8B)$$

где величину  $D_V^{ef} = \frac{D_B^* D_A^* \Phi}{c_V \bar{D}_D} = \frac{D_B^* D_A^*}{c_V (c_A D_B^* + c_B D_A^*)}$  мы

называем эффективным коэффициентом диффузии вакансий, имея в виду, что он меньше обычного коэффициента диффузии вакансий (приблизительно равного  $D_V = \frac{c_A D_B^* + c_B D_A^*}{c_V}$ ) и определяется более медленным компонентом.

Уравнение баланса потоков на границе поры  $\frac{dR}{dt} = -\Omega j_V(R) = \frac{a_V}{R^2}$  с учетом уравнения (8), дает окончательное уравнение для кинетики роста поры:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_V^{ef}}{R} \left( \Delta - \frac{\alpha}{R} \right). \quad (9)$$

Поскольку, как указано выше,  $D_V^{ef}$  контролируется медленным компонентом, то и скорость роста поры в отсутствии  $K$ -стоков контролируется более медленным компонентом сплава. Пора не может расти дальше, пока не подойдут отстающие атомы.

Используя (8) и значение константы  $b_B$ , из системы уравнений (6) можем получить величину концентрации атомов  $B$  на поверхности поры:

$$c_B = k_B \frac{1}{r} + b_B = \left( \frac{\alpha}{R} - \Delta \right) \frac{c_A c_B (D_B^* - D_A^*)}{c_V \bar{D}_D} + \bar{c}_B. \quad (10)$$

Как видим из уравнения (10), разность между этой концентрацией и средней концентрацией в сплаве (то есть величина сегрегации) пропорциональна разнице коэффициентов диффузии компонентов. Эта сегрегация не термодинамическая, а кинетическая: она вызвана не выгодностью (или невыгодностью) пребывания атома сорта  $B$  на поверхности, а обусловлена различными частотами обменов вакансий с атомами разных сортов, и имеет место только пока идет направленный поток вакансий. Это явление называют обратным эффектом Киркендалла, оно было обнаружено и объяснено для сплавов под облучением [17, 18].

Контроль роста поры диффузией медленного компонента тоже является одним из проявлений обратного эффекта Киркендалла: сегрегация одного из компонентов на поверхности означает возникновение градиента концентрации компонента, который входит перекрестным членом уравнения для потока вакансий (см. первое уравнение системы (2)). Этот перекрестный член уменьшает поток вакансий, что является одним из проявлений общего принципа ЛеШателье (принцип буфера – обобщение правила Ленца в электродинамике на гомеостазис разнообразных систем).

#### 4. РОСТ ПОРЫ В ПЕРЕСЫЩЕННОМ ЧИСТОМ МАТЕРИАЛЕ С ЗАДАННОЙ МОЩНОСТЬЮ *K*-СТОКОВ

Рассмотрим теперь рост поры в реальном однокомпонентном материале, содержащем достаточное количество дислокаций и, тем самым, конечную мощность  $K$ -стоков. Мощность стоков характеризуем временем релаксации  $\tau_V$ , либо средней длиной свободного пробега вакансий  $L_V = \sqrt{D_V \tau_V}$ .

Параметр  $L_V$  представляется более удобным, так как он непосредственно связан с плотностью дислокаций и мало зависит от температуры (в отличие от времени релаксации) и, таким образом, является характеристикой дефектной структуры. Запишем изменение концентрации вакансий со временем в огрубленной пространственной шкале [16]:

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} = -\text{div}(\Omega \mathbf{j}_V) - \frac{c_V - c_V^{eq}}{\tau_V}. \quad (11)$$

Концентрацию вакансий представим как сумму однородной и неоднородной (вблизи поры) частей:  $c_V = c_V^{inh} + c_V^{hom}$ .

Для однородной части естественно написать обычное релаксационное уравнение

$$\frac{\partial c_V^{hom}}{\partial t} = -\frac{c_V^{hom} - c_V^{eq}}{\tau_V} \Rightarrow c_V^{hom} = (c_V^0 - c_V^{eq}) e^{-t/\tau_V} + c_V^{eq}.$$

Решение релаксационного уравнения записано здесь для случая начального однородного распределения вакансий с исходной концентрацией  $c_V^0$ .

Тогда уравнение для неоднородной части принимает следующий вид:

$$\frac{\partial c_V^{inh}}{\partial t} = -\text{div}(-D_V \nabla c_V^{inh}) - \frac{c_V^{inh}}{\tau_V}, \quad (12)$$

причем неоднородная часть стремится к нулю вдали от поры.

Как и в предыдущих случаях, будем рассматривать квазистационарный режим роста поры, но приближение квазистационарности применяем к неоднородной части. Тогда уравнение (11) приводится к уравнению типа экранирования:

$$\left( \nabla^2 - \frac{1}{L_V^2} \right) c_V^{inh} = 0. \quad (13)$$

Центрально-симметричное решение уравнения (13) имеет вид:

$$c_V^{inh} = \frac{A}{r} e^{\frac{r-R}{L_V}} + \frac{B}{r} e^{-\frac{r-R}{L_V}}, \quad (14)$$

где  $A$  и  $B$  — константы, которые можно найти из граничных условий (15):

$$\begin{cases} c_V^{inh}(r \rightarrow \infty) = 0, \\ c_V^{inh}(r = R) = c_V(R) - c_V^{hom}(t) = \\ = c_V^{eq} + \frac{\alpha_V}{R} - c_V^{hom}(t) = \frac{\alpha_V}{R} - (c_V^0 - c_V^{eq}) e^{-t/\tau_V}. \end{cases} \quad (15)$$

Таким образом,  $A = 0$ ,  $B = \left( \frac{\alpha_V}{R} - (c_V^0 - c_V^{eq}) e^{-t/\tau_V} \right) R$ .

Подставляя найденные константы в уравнение (13), получим

$$c_V^{inh} = \frac{R}{r} e^{\frac{R-r}{L_V}} \left( \frac{\alpha_V}{R} - (c_V^0 - c_V^{eq}) e^{-t/\tau_V} \right), \quad r > R, \quad (16)$$

откуда

$$\begin{aligned} \nabla c_V^{inh} &= R \left( (c_V^0 - c_V^{eq}) e^{-t/\tau_V} - \frac{\alpha_V}{R} \right) \times \\ &\times e^{\frac{R-r}{L_V}} \frac{r + L_V}{r^2 L_V} = \nabla c_V. \end{aligned} \quad (17)$$

При этом скорость роста поры определяется, как и раньше, уравнением баланса потоков на движущейся границе:

$$\frac{dR}{dt} = -\Omega \mathbf{j}_V|_{r=R} = D_V \nabla c_V|_{r=R}. \quad (18)$$

Подставив в уравнение (18) уравнение (17) при  $r = R$ , получим окончательное уравнение для кинетики роста пор в чистом материале с ограниченной мощностью  $K$ -стоков:

$$\frac{dR}{dt} = \left( \Delta c_V - \frac{\alpha_V}{R} \right) \left( \frac{1}{L_V} + \frac{1}{R} \right) D_V, \quad (19)$$

где  $\Delta c_V$  — уменьшающееся со временем однородное (в огрубленном пространственном масштабе) пересыщение по вакансиям. В случае однородного начального пересыщения имеем  $\Delta c_V = (c_V^0 - c_V^{eq}) e^{-t/\tau_V}$ . При длине свободного пробега вакансий  $L_V$ , стремящейся к бесконечности (т.е. когда  $K$ -стоки отсутствуют), уравнение (19) сводится к уравнению (1), как и следовало ожидать.

## 5. РОСТ ПОРЫ В ПЕРЕСЫЩЕННОМ БИНАРНОМ СПЛАВЕ С ЗАДАННОЙ МОЩНОСТЬЮ $K$ -СТОКОВ

Этот случай является комбинацией предыдущих двух, т.е. роста поры в бинарном сплаве без  $K$ -стоков и роста поры в чистом материале с  $K$ -стоками. Как и для случая 4, изменение концентрации вакансий и атомов  $B$  будет выражаться через уравнение (11). Как и в предыдущих случаях, будем рассматривать квазистационарный режим, поэтому:

$$\begin{cases} \frac{\partial c_V}{\partial t} = -\text{div}(\Omega \mathbf{j}_V) - \frac{c_V - c_V^{eq}}{\tau_V}, \\ \frac{\partial c_B}{\partial t} = -\text{div}(\Omega \mathbf{j}_B + c_B \mathbf{u}) = 0, \\ \frac{\partial c_A}{\partial t} = -\text{div}(\Omega \mathbf{j}_A + c_A \mathbf{u}) = 0. \end{cases} \quad (20)$$

В уравнениях (20) учтено, что действие  $K$ -стоков неразрывно связано с переползанием дислокаций, а значит смещением решетки с некоторой скоростью  $\mathbf{u}$ . Поэтому под знаком дивергенции стоит уже полный поток как атомов  $A$ , так и атомов  $B$ , с учетом смещения решетки. Для вакансий конвективное слагаемое  $c_V \mathbf{u}$  мало, в силу малости

концентрации вакансий, поэтому в первом уравнении системы (20) мы им пренебрегли.

Сложение уравнений (20), с учетом того, что  $c_A + c_B + c_V = 1$  и  $\mathbf{j}_V + \mathbf{j}_B + \mathbf{j}_A = 0$ , дает

$$0 = -\frac{c_V - c_V^{eq}}{\tau_V} - \operatorname{div}(\Omega \mathbf{j}_V + \Omega \mathbf{j}_B + \Omega \mathbf{j}_A + \mathbf{u}) =$$

$$-\frac{c_V - c_V^{eq}}{\tau_V} - \operatorname{div}(\mathbf{u}) \Rightarrow \operatorname{div} \mathbf{u} = -\frac{c_V - c_V^{eq}}{\tau_V}.$$

И левую, и правую части последнего уравнения удобно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$\operatorname{div} \mathbf{u}^{global} + \operatorname{div} \mathbf{u}^{local} = -\frac{c_V^{hom} - c_V^{eq}}{\tau_V} - \frac{c_V^{inh}}{\tau_V},$$

где

$$\operatorname{div} \mathbf{u}^{global} = -\frac{c_V^{hom} - c_V^{eq}}{\tau_V}, \quad \operatorname{div} \mathbf{u}^{local} = -\frac{c_V^{inh}}{\tau_V}.$$

Здесь  $\mathbf{u}^{local}$  — скорость движения материала вокруг поры относительно ее центра. В случае сферическо-симметричной поры стоит ожидать, что все такие смещения направлены по радиусу.  $\mathbf{u}^{global}$  — движение центра поры вместе со всем материалом в связи с глобальным уплотнением материала благодаря действию K-стокв во всем объеме. Далее в этом разделе нас интересуют потоки и скорости только относительно центра поры. Таким образом, уравнение для вакансий (первое в системе уравнений (20) можно тоже разбить на два уравнения:

$$\frac{\partial c_V^{hom}}{\partial t} = -\frac{c_V^{hom} - c_V^{eq}}{\tau_V} \Rightarrow c_V^{hom} =$$

$$= c_V^{eq} + (c_{V0} - c_V^{eq}) \exp(-t/\tau_V),$$

$$\frac{\partial c_V^{inh}}{\partial t} = -\operatorname{div}(\Omega \mathbf{j}_V) - \frac{c_V^{inh}}{\tau_V}.$$

Применяя к последнему уравнению приближение квазистационарности для неоднородной части распределения вакансий, получаем:

$$\operatorname{div} \Omega \mathbf{j}_V = -\frac{c_V^{inh}}{\tau_V}. \quad (21)$$

Таким образом,

$$\operatorname{div} \mathbf{u}^{local} = \operatorname{div} \Omega \mathbf{j}_V.$$

Из равенства дивергенций в случае радиальной симметрии вытекает, что для радиальных проекций скорости и потока

$$u = \Omega j_V + \frac{p}{r^2}, \quad (22)$$

где  $p$  — неизвестная пока константа.

Выясним, чему равно выражение под знаком дивергенции во втором уравнении системы уравнений (20):

$$\Omega \mathbf{j}_B = \Omega \mathbf{j}_B + c_B \mathbf{u}^{local} = \Omega \mathbf{j}_B + c_B \left( -\Omega \mathbf{j}_A - \Omega \bar{\mathbf{j}}_B + \frac{p}{r^2} \frac{\mathbf{r}}{r} \right) =$$

$$= -(c_A D_B + c_B D_A) \nabla c_B + \frac{c_A c_B}{c_V} (D_B^* - D_A^*) \nabla c_V + c_B \frac{p}{r^2} \frac{\mathbf{r}}{r}.$$

Тогда условие квазистационарности по компоненту  $B$ ,  $\operatorname{div}(\Omega \mathbf{j}_B) \approx 0$ , приобретает вид (в приближении постоянных коэффициентов перед градиентами и с учетом  $\operatorname{div} \frac{\mathbf{r}}{r^3} = 0$  при  $r \neq 0$ ):

$$-(c_A D_B + c_B D_A) \nabla^2 c_B + \frac{c_A c_B}{c_V} (D_B^* - D_A^*) \nabla^2 c_V \approx 0,$$

то есть

$$\nabla^2 c_B = \frac{c_A c_B}{c_V} \frac{(D_B^* - D_A^*)}{(c_A D_B + c_B D_A)} \nabla^2 c_V. \quad (23)$$

Для градиентов концентраций справедлива (в приближении постоянных коэффициентов) такая же связь с точностью до слагаемого с нулевой дивергенцией:

$$\nabla c_B = \frac{c_A c_B}{c_V} \frac{(D_B^* - D_A^*)}{(c_A D_B + c_B D_A)} \nabla c_V^{inh} + \frac{q}{r^2} \frac{\mathbf{r}}{r}. \quad (23')$$

Подставляя в уравнение (21) уравнение для потока вакансий из системы (2), получим (снова же, в приближении постоянных коэффициентов):

$$-D_V \nabla^2 c_V^{inh} + (D_B - D_A) \nabla^2 c_B = -\frac{c_V^{inh}}{\tau_V}. \quad (24)$$

Подставим уравнение (23) в уравнение (24), получим:

$$-(D_B - D_A) \frac{c_A c_B}{c_V} \frac{(D_B^* - D_A^*)}{(c_A D_B + c_B D_A)} \nabla^2 c_V^{inh} +$$

$$+ D_V \nabla^2 c_V^{inh} = \frac{c_V^{inh}}{\tau_V},$$

откуда

$$D_V^{ef} \nabla^2 c_V^{inh} = \frac{c_V^{inh}}{\tau_V}, \quad D_V^{ef} = \frac{D_B^* D_A^*}{c_V (c_A D_B^* + c_B D_A^*)}.$$

Таким образом, мы приходим к уравнению типа экранирования (как и в случае 4):

$$\left( \nabla^2 - \frac{1}{(L_V^{ef})^2} \right) c_V^{inh} = 0, \quad \text{где } L_V^{ef} = \sqrt{D_V^{ef} \tau_V}. \quad (25)$$

Решением уравнения (25) является уравнение, аналогичное уравнению (14):

$$c_V^{inh} = \frac{A}{r} e^{\frac{r-R}{L_V^{ef}}} + \frac{B}{r} e^{\frac{r-R}{L_V^{ef}}}. \quad (26)$$

Константы для уравнения (26) находим таким же путем, как и в разд. 4. Окончательное уравнение для концентрации вакансий:

$$c_V^{inh}(r) = \left( \frac{\alpha_V}{R} - (c_V^0 - c_V^{eq}) e^{-r/\tau_V} \right) \frac{R}{r} e^{\frac{r-R}{L_V^{ef}}},$$

откуда

$$\nabla c_V|_{r=R} = \left( (c_V^0 - c_V^{eq}) e^{-r/\tau_V} - \frac{\alpha_V}{R} \right) \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{L_V^{ef}} \right). \quad (27)$$

В рассматриваемом случае, в уравнении для кинетики роста поры, в отличие от описанного в разд. 4, присутствуют коэффициенты диффузии атомов  $A$  и  $B$ , и оно имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dt} &= -\Omega j_V|_{r=R} = \\ &= -(D_B - D_A) \nabla c_B|_{r=R} + D_V \nabla c_V^{inh}|_{r=R}. \end{aligned} \quad (28)$$

Градиент концентрации вакансий нам уже известен (уравнение (27)). Выражение для градиента концентрации  $B$  получим, комбинируя уравнения (23') и (27):

$$\begin{aligned} \nabla c_B|_{r=R} &= \frac{c_A c_B}{c_V \tilde{D}_D} (D_B^* - D_A^*) \times \\ &\times \left( (c_V^0 - c_V^{eq}) e^{-r/\tau_V} - \frac{\alpha_V}{R} \right) \left( \frac{1}{L_V^{ef}} + \frac{1}{R} \right) + \frac{q}{R^2}. \end{aligned} \quad (29)$$

Теперь нужно найти неизвестные константы  $q$ ,  $p$ . Для этого используем граничные условия нулевых потоков компонентов  $A$  и  $B$  относительно движущейся границы поры:

$$\Omega j_A(R) + c_A u^{local}(R) - c_A \frac{dR}{dt} = 0; \quad (30a)$$

$$\Omega j_B(R) + c_B u^{local}(R) - c_B \frac{dR}{dt} = 0. \quad (30б)$$

Сумма уравнений (30a), (30б), с учетом баланса потоков  $\mathbf{j}_V + \mathbf{j}_A + \mathbf{j}_B = 0$ , дает

$$-\Omega j_V(R) + u^{local}(R) - \frac{dR}{dt} = 0.$$

Учитывая, что  $\frac{dR}{dt} = -\Omega j_V(R)$ , получаем

$$u^{local}(R) = 0. \quad (31)$$

Подстановка условия (31) в уравнение (22) дает нам выражение для константы  $p$ :

$$p = -R^2 \Omega j_V(R).$$

Так что

$$u^{local}(r) = \Omega j_V(r) - \frac{R^2}{r^2} \Omega j_V(R). \quad (32)$$

Подстановка уравнения (31) в (30б) дает

$$\begin{aligned} \Omega j_B(R) + c_B \Omega j_V(R) &= -(c_A D_B + c_B D_A) \nabla c_B + \\ &+ \frac{c_A c_B}{c_V} (D_B^* - D_A^*) \nabla c_V = 0. \end{aligned}$$

Сравнивая это уравнение с уравнением (23'), получаем и другую константу:  $q = 0$ . Подставив в уравнение (28) уравнения (27) и (29) при  $q = 0$ , получим окончательное уравнение для кинетики роста пор в бинарном сплаве при конкуренции двух типов стоков:

$$\frac{dR}{dt} = \left( (c_V^{hom} - c_V^{eq}) - \frac{\alpha_V}{R} \right) \left( \frac{1}{L_V^{ef}} + \frac{1}{R} \right) D_V^{ef}. \quad (33)$$

Напомним, что в этом уравнении коэффициент диффузии вакансий из раздела 4 заменен на эффективный коэффициент того же порядка, но который контролируется медленным компонентом.

## 6. РОСТ ПОРЫ В ДИФфуЗИОННОЙ ЗОНЕ ДИФфуЗИОННОЙ ПАРЫ

В описанных выше случаях, исходное пересыщение по вакансиям было однородным и определялось условиями закалки. Теперь рассмотрим задачу, когда пересыщение возникает в процессе взаимной диффузии. Скорость изменения числа неравновесных вакансий в данном месте диффузионной зоны определяется дифференциальным уравнением [3, 13, 14]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta c_V(x,t)}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x} (\Omega j_V) - \frac{\Delta c_V}{\tau_V} = \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left( D_V \frac{\partial c_V}{\partial x} - (D_B - D_A) \frac{\partial c_B}{\partial x} \right) - \frac{\Delta c_V}{\tau_V}. \end{aligned} \quad (34)$$

Уравнение (34) написано в огрубленной пространственной шкале, при которой характерный пространственный масштаб больше длины свободного пробега вакансий.

Главное приближение уравнения (34) состоит в том, что в огрубленной шкале учитываются только  $K$ -стоки. Иными словами, мы описываем влияние пересыщения на порообразование, но не учитываем (в данной работе) влияние порообразования на глобальное распределение пересыщения вакансиями в диффузионной зоне. Учет такой обратной связи (к сожалению, уже только численный, а не аналитический) будет проделан в отдельной работе. Без указанного выше учета приведенный ниже анализ применим только к начальной стадии порообразования. В частности,

его можно применять при анализе возможности подавления эффекта Френкеля.

Процесс диффузионной гомогенизации и сопутствующее ей возникновение вакансионного пересыщения можно условно разбить на три этапа [3, 16]: первый соответствует времени  $0 < t < \tau_V$ , второй –  $\tau_V < t < \tau_V/c_V$ , и третий –  $t > \tau_V/c_V$ . Начиная со второй стадии, выполняется условие квазистационарности по вакансиям, но квазистационарность по основному компоненту в диффузионной паре не достигается. Поэтому основные уравнения для диффузионной пары записываются (в приближении постоянных коэффициентов) следующим образом:

– квазистационарное уравнение для вакансий (в огрубленной пространственной шкале):

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{D_V \tau_V}\right) \Delta c_V(t, x) = \frac{D_B - D_A}{D_V} \frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2}; \quad (35)$$

– нестационарное уравнение для компонента В в лабораторной системе отсчета (с учетом эффекта Киркендалла):

$$\frac{\partial c_B(x, t)}{\partial t} = (c_A D_B^* + c_B D_A^*) \varphi \frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} - \frac{c_A c_B}{c_V} (D_B^* - D_A^*) \frac{\partial^2 \Delta c_V}{\partial x^2}. \quad (36)$$

При выводе уравнения (36) повторена обычная схема Даркена для перехода к новой системе отсчета, но с учетом вклада неравновесных вакансий в потоки как основного компонента, так и вакансий (см., например, уравнения (6) и (7) в [19]).

Решение уравнения (35) имеет нелокальный (интегральный) вид с радиусом нелокальности, равным длине свободного пробега:

$$\begin{aligned} \Delta c_V(t, x) = \\ = -L_V^2 \frac{D_B - D_A}{D_V} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2L_V} \exp\left(-\frac{|x-x'|}{L_V}\right) \frac{\partial^2 c_B}{\partial x'^2} dx'. \end{aligned} \quad (37)$$

На третьей стадии (которая чаще всего и исследуется экспериментально), когда ширина диффузионной зоны становится больше длины свободного пробега вакансий, нелокальностью можно пренебречь, формально принимая  $L_V \rightarrow 0$ . В этом случае ядро интегрального преобразования в уравнении (37) переходит в дельта-функцию Дирака:

$$\frac{1}{2L_V} \exp\left(-\frac{|x-x'|}{L_V}\right) \rightarrow \delta(x-x').$$

Тогда нелокальное соотношение (37) стает простой локальной связью:

$$\Delta c_V(t, x) = -L_V^2 \frac{D_B - D_A}{D_V} \frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2}. \quad (38)$$

При этом последнее слагаемое в уравнении (36) становится пренебрежимо малым:

$$\begin{aligned} \frac{c_A c_B}{c_V} (D_B^* - D_A^*) \frac{\partial^2 \Delta c_V}{\partial x^2} \approx \\ \approx -L_V^2 c_A c_B \frac{(D_B - D_A)^2}{c_A D_A + c_B D_B} \frac{\partial^4 c_B}{\partial x^4} \xrightarrow{L_V \rightarrow 0} 0. \end{aligned}$$

Тогда уравнение (36), в приближении постоянства коэффициентов, превращается в обычное параболическое уравнение:

$$\frac{\partial c_B(x, t)}{\partial t} \approx D_D \frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2}, \quad D_D = (c_A D_B^* + c_B D_A^*) \varphi. \quad (39)$$

Это уравнение, в случае ступенчатого начального профиля со скачком на плоскости Матано  $x_M = 0$ , имеет вид функции ошибок:

$$c_B(t, x) = \frac{c_{BR} + c_{BL}}{2} + \frac{c_{BR} - c_{BL}}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_D t}}\right),$$

со второй производной:

$$\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} = -\frac{c_{BR} - c_{BL}}{4\sqrt{\pi}} \frac{x}{(D_D t)^{3/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_D t}\right). \quad (40)$$

Подстановка (40) в уравнение (38) дает

$$\begin{aligned} \Delta c_V(t, x) = \\ = \frac{L_V^2}{D_V} (D_B - D_A) \frac{c_{BR} - c_{BL}}{4\sqrt{\pi}} \frac{x}{(D_D t)^{3/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_D t}\right). \end{aligned} \quad (41)$$

(Заметим, что в книге [3] приведена похожая формула (3.20), но с небольшими техническими ошибками.)

Далее рассуждения, полностью аналогичные разд. 5, с заменой  $c_V^{hom} - c_V^{eq}$  на  $\Delta c_V(t, x)$ , дают следующую формулу для скорости роста поры:

$$\frac{\partial R(t, x)}{\partial t} = \left(\Delta c_V(t, x) - \frac{\alpha_V}{R}\right) \left(\frac{1}{L_V^{ef}} + \frac{1}{R(t, x)}\right) D_V^{ef}. \quad (42)$$

### 7. НАХОЖДЕНИЕ МАКСИМАЛЬНОГО РАЗМЕРА ПОР НА СТАДИИ НЕЗАВИСИМОГО РОСТА

Пусть задано начальное пересыщение по вакансиям, пусть также известны все диффузионные параметры сплава, а также время релаксации вакансий на К-стоках. Физически ясно, что даже в отсутствии поры вакансии уходили бы на К-стоки и пересыщение уменьшалось бы до того состояния, когда порообразование станет невозможным. Это значит, что пора в сплаве с заданным исходным пересыщением и конечной мощностью стоков не может расти до бесконечности. Спрашивается, какой максимальный размер поры будет достигнут при всех заданных указанных параметрах. В дальней-

шем этот результат можно будет использовать для получения критерия эффекта Френкеля: если максимальный радиус поры окажется меньше критического, например, при заданном начальном пересыщении, то порообразование вообще не начнется.

Особенности зародышеобразования пор будут исследованы в отдельной работе. Здесь мы будем считать, что гетерогенные зародыши пор всегда обеспечиваются системой и вопрос только в том, будут ли они расти, и насколько. Поэтому далее слагаемым  $\alpha_V/R$  будем пренебрегать (учитывая, что типичное значение  $\alpha_V$  порядка нанометра).

Интегрирование уравнений (19) и (33) дает возможность найти простую зависимость максимального радиуса поры от диффузионных параметров и длины свободного пробега вакансий. Логично разделить два частных случая: (1) глобально однородный закаленный сплав и (2) диффузионная зона при взаимной диффузии в диффузионной паре.

### 7.1. Зависимость максимального радиуса пор от диффузионных параметров в чистом материале с заданной мощностью К-стоков

Обратимся к задаче, описанной в разделе 4. Проинтегрируем уравнение (19), учитывая, что при  $t \rightarrow \infty$ ,  $R$  стремится к  $R_{\max}$ , получим:

$$\frac{R_{\max}}{L_V} - \ln\left(\frac{R_{\max}}{L_V} + 1\right) = (c_V^0 - c_V^{eq}). \quad (43)$$

Если  $R_{\max} \ll L_V$ , то из формулы (43), после разложения по  $R_{\max}/L_V$  как по малому параметру до второй степени малости включительно, следует:

$$R_{\max} = \sqrt{2(c_V^0 - c_V^{eq})} \cdot L_V. \quad (44)$$

Противоположный случай никогда не реализуется. Действительно, если допустить, что  $R_{\max} \gg L_V$ , то  $\ln(1 + R_{\max}/L_V) \approx \ln(R_{\max}/L_V)$ . Так как при больших аргументах  $\ln(R_{\max}/L_V) \ll R_{\max}/L_V$ , то из уравнения (43) получим  $R_{\max}/L_V = (c_V^0 - c_V^{eq})$ . Правая часть этого уравнения намного меньше 1, а левая — намного больше 1. Таким образом предположение  $R_{\max} \gg L_V$  приводит к противоречию. Поэтому можем утверждать, что  $R_{\max} \ll L_V$  всегда.

Аналогичный результат получается для бинарного однородного закаленного сплава, с заменой коэффициента диффузии вакансий на эффективный коэффициент диффузии вакансий, и соответственно, с заменой  $L_V$  на  $L_V^{ef}$ :

$$R_{\max} = \sqrt{2(c_V^0 - c_V^{eq})} L_V^{ef}. \quad (45)$$

Если взять типичное значение для длины свободного пробега вакансий 1 микрон, а для исходного пересыщения  $\Delta c_V = 2 \times 10^{-4}$  (типичная концентрация вакансий недалеко от температу-

ры плавления), то максимальный радиус поры оказывается равным 20 нм.

### 7.2. Зависимость максимального радиуса пор от диффузионных параметров в диффузионной зоне бинарной диффузионной пары с учетом К-стоков

Наше описание порообразования при взаимной диффузии использует одновременно две пространственные шкалы — огрубленную шкалу координат  $x$  вдоль диффузионной зоны и мелкую шкалу  $r$  в окрестности каждой поры. Поэтому, считая, что в окрестности поры сплав локально однороден, подставим уравнение (41) в (42) и проинтегрируем по времени, приняв, что при  $t \rightarrow \infty$ ,  $R$  стремится к  $R_{\max}$ :

$$\frac{R_{\max}}{L_V^{ef}} - \ln\left(\frac{R_{\max}}{L_V^{ef}} + 1\right) = \pm \frac{c_{BR} - c_{BL}}{2} \frac{1}{D_D} (D_B - D_A). \quad (46)$$

При условии, что  $R_{\max} \ll L$  из формулы (46) следует

$$R_{\max} = \sqrt{(c_{BR} - c_{BL}) \frac{(D_B^* - D_A^*)}{(c_A D_A^* + c_B D_B^*)}} L_V^{ef}. \quad (47)$$

В обоих случаях  $R_{\max}$  пропорционально  $L_V^{ef}$ .

## 8. КРИТЕРИИ ЭФФЕКТА ФРЕНКЕЛЯ ПРИ ВЗАИМНОЙ ДИФфуЗИИ

Попробуем установить зависимость максимального радиуса поры от соотношения коэффициентов диффузии меченых атомов. Используя уравнение (47), и уравнение для  $L_V^{ef}$ , получим:

$$R_{\max} = \sqrt{(c_{BR} - c_{BL}) \frac{\frac{D_A^*}{D_B^*} \left(1 - \frac{D_A^*}{D_B^*}\right)}{\left(c_A \frac{D_A^*}{D_B^*} + c_B\right) \left(c_A + c_B \frac{D_A^*}{D_B^*}\right)}} L_V.$$

Для оценки порядка величины эффекта можем принять  $c_A = c_B = (c_{BR} + c_{BL})/2$ . В случае симметричной пары (например, чистый А — чистый В, то есть  $c_{BR} = 1, c_{BL} = 0$ ) это 1/2. Тогда:

$$R_{\max} = 2L_V \sqrt{\frac{x(1-x)}{(1+x)(x+1)}}.$$

Зависимость отношения  $R_{\max}/L_V$  изображена на рисунке.

## 9. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимость максимального радиуса поры в диффузионной зоне (до стадии коалесценции) от отношения подвижностей компонентов оказалась немонотонной. Существует такое отно-



шение  $D_A^*/D_B^*$ , при котором можно ожидать максимум порообразования ( $D_A^*/D_B^* \approx 0.27$ ). При этом значении максимальный радиус поры достигает величины около  $0.6L_V$ . Естественно, все приведенные оценки довольно грубы, так как мы использовали всюду приближение постоянных коэффициентов, которое в свое время было подробно проанализировано Шербединским, Захаровым, Мокровым и др. [20, 21]. Оно хорошо выполняется лишь для инкрементальных пар с малым исходным перепадом концентраций (например, 48%–52%).

Тем не менее, можно с уверенностью сказать, что порообразование в диффузионной зоне значительно более сильное, чем при закалке (при том же значении длины пробега вакансий). Это представляется вполне понятным, так как после закалки лишние вакансии идут на стоки и более не возобновляются, а при взаимной диффузии запасы лишних вакансий на стороне быстрого компонента диффузионной пары все время (пока идет диффузия) пополняются, хоть и с уменьшающейся скоростью.

Для более полного анализа конкуренции двух типов стоков (конкуренции эффектов Френкеля и Киркендалла) необходимо найти скорость зародышеобразования пор и изменение во времени их распределения по размерам в неоднородных условиях диффузионной зоны. Это будет предметом отдельной работы.

Было бы также желательно экспериментально изучить влияние радиуса цилиндрической или сферической диффузионной “пары” ядро-оболочка на степень проявления эффекта Френкеля. Можно ожидать интересные эффекты при радиусах порядка микрона (то есть порядка длины свободного пробега вакансий в реальном сплаве).

### 10. ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Скорость роста поры в пересыщенном вакансиями бинарном сплаве с дислокационными стоками определяется уравнением  $\frac{dR}{dt} =$

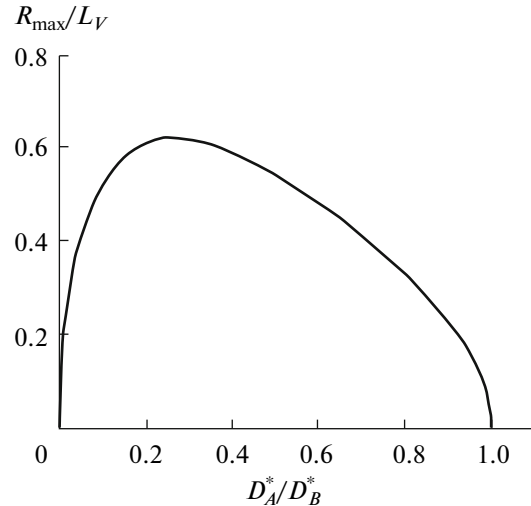
$$= \left( (c_V^{hom} - c_V^{eq}) - \frac{\alpha_V}{R} \right) \left( \frac{1}{L_V^{ef}} + \frac{1}{R} \right) D_V^{ef},$$

где эффективный коэффициент диффузии вакансий  $D_V^{ef} =$

$$= \frac{D_B^* D_A^*}{c_A D_B^* + c_B D_A^*}$$

контролируется более медлен-

ным компонентом, а  $L_V^{ef} = \sqrt{\frac{D_V^{ef}}{D_V}} L_V \approx$



Зависимость максимального размера поры (в единицах длины пробега вакансий) на стадии индивидуального роста в эффекте Френкеля при взаимной диффузии от отношения парциальных коэффициентов.

$$\approx \sqrt{\frac{D_A^* D_B^*}{(c_A D_B^* + c_B D_A^*)(c_A D_A^* + c_B D_B^*)}} L_V,$$

$L_V$  – длина пробега вакансий.

2. Аналогичное уравнение справедливо для роста пор в диффузионной зоне, с заменой  $c_V^{hom} - c_V^{eq}$  на распределение пересыщения вакансиями  $\Delta c_V(t, x)$ , вдоль зоны.

3. Максимальный радиус поры на стадии индивидуального роста можно оценить как

$$R_{max} = \sqrt{\frac{(c_{BR} - c_{BL}) (D_B^* - D_A^*)}{(c_A D_A^* + c_B D_B^*)}} L_V^{ef}.$$

4. Зависимость максимального радиуса от отношения подвижностей компонентов ожидается немонотонной с максимумом.

5. Предложенную выше теорию нужно еще обобщить на случай зародышеобразования пор и включить обратное влияние распределения пор на распределение концентрации вакансий.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования Украины и совместного российско-украинского проекта ДФФД-РФФИ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tu K.N.* Solder Joint Technology. New York: Springer, 2007. 368 p.
2. *Tu K.N.* Electronic thin-films reliability, New York: Cambridge University, 2011. 412 p.
3. *Гегузин Я.Е.* Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. 343 с.

4. *Гегузин Я.Е., Бао Н.Ч., Парицкая Л.Н.* Влияние малых давлений на эффект Френкеля при взаимной диффузии // *ФММ.* 1969. Т. 27. С. 450.
5. *Yin Y., Rioux R. M., Erdonmez C. K., Hughes S., Somorjai G. A. and Alivisatos A. P.* Formation of Hollow Nanocrystals Through the Nanoscale Kirkendall Effect // *Science.* 2004. V. 304. № 5671. P. 711–714.
6. *Yin Y., Erdonmez C.K., Cabot A., Hughes S., Alivisatos A.P.* Colloidal Synthesis of Hollow Cobalt Sulfide Nanocrystals // *Advanc. Funct. Mater.* 2006. V. 16. P. 1389–1399.
7. *Fan H.J., Knez M., Scholz R., Hesse D., Nielsch K., Zacharias M., and Gösele U.* Influence of Surface Diffusion on the Formation of Hollow Nanostructures Induced by the Kirkendall Effect: The Basic Concept // *Nano Lett.* 2007. 7 (4). P. 993–997.
8. *Nakamura R., Lee J-G., Mori H., Nakajima H.* Oxidation behaviour of Ni nanoparticles and formation process of hollow NiO // *Phil. Mag.* 2008. V. 88. P. 257–264.
9. *Glodán G, Cserhádi C, Beszeda I, Beke D.L.* Production of hollow hemisphere shells by pure Kirkendall porosity formation in Au/Ag system // *Applied Physics Letters.* 2010. V. 97. 113109.
10. *Glodán G., Cserhádi C., Beke D.L.* Temperature-dependent formation and shrinkage of hollow shells in hemispherical Ag/Pd nanoparticles // *Phil. Mag.* 2012. DOI:10.1080/14786435.2012.687841.
11. *Gusak A.M., Zaporozhets T.V., Tu K.N. and Gösele U.* Kinetic analysis of the instability of hollow nanoparticles // *Phil. Mag.* 2005. V. 85. P. 4445–4464.
12. *Gusak A.M., Tu K.N.* Interaction between the Kirkendall effect and the inverse Kirkendall effect in nanoscale particles // *Acta Materialia.* 2009. V. 57. P. 3367–3373.
13. *Gusak A.M. and Zaporozhets T.V.* Hollow nanoshell formation and collapse in binary solid solutions with large range of solubility // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2009. V. 21. 415303.
14. *Gusak A.M, Zaporozhets T.V., Lyashenko Yu.O., Kornienko S.V., Pasichnyy M.O. and Shirinyan A.S.* Diffusion-controlled Solid State Reactions: in Alloys, Thin-Films and Nanosystems. Berlin: Wiley-VC, 2010. 476 p.
15. *Назаров А.В., Гуров К.П.* Кинетическая теория взаимной диффузии в бинарной системе // *ФММ.* 1974. Т. 37. Вып. 3. С. 496–503.
16. *Гуров К.П., Гусак А.М.* Описание взаимной диффузии в сплавах с произвольной мощностью стоков вакансий // *ФММ.* 1985. Т. 59. Вып. 6. С. 1062–1066.
17. *Marvick A.D.* Segregation in irradiated alloys: The inverse Kirkendall effect and the effect of constitution on void swelling // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1978. V. 8. P. 1849–1857.
18. *Туркін А.А.* Теорія фазових перетворень у неупорядкованих сплавах заміщення під опроміненням: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня доктор. фіз.-мат. наук: спец. 01.04.02 / А.А. Туркін. Харків., 2010. 39 с.
19. *Gusak A.M., Lutsenko G.V., Tu K.N.* Ostwald ripening with non-equilibrium vacancies // *Acta Materialia.* 2006. V. 54. P. 785–791.
20. *Щербединский Г.В., Шайдуров В.И.* Закономерности перераспределения элементов в трехкомпонентных системах // *ФММ.* 1968. Т. 25. Вып. 6. С. 965–971.
21. *Голубев В.Г., Захаров П.Н., Мокров А.П.* К вычислению постоянных коэффициентов диффузии в многокомпонентной системе // *ФММ.* 1979. Т. 48. Вып. 1. С. 221–224.