

PACS numbers: 61.72.Qq, 61.72.Lk

Конкуренція ефектів Кіркендала і Френкеля при реакційній дифузії

Н. В. Сторожук, А. М. Гусак

*Черкаський національний університет ім. Богдана Хмельницького,
бульв. Шевченка, 81,
18031 Черкаси, Україна*

Розглянуто процес росту прошарку проміжної фази при взаємній дифузії з двома типами стоків вакансій на міжфазних межах — K -стоками (які забезпечують Кіркендалове зміщення ґратки) та F -стоками (порами, які реалізують Френкелів ефект). Проаналізовано кінетику росту утвореної фази та пор поблизу міжфазної межі залежно від потужності Кіркендалових та Френкелевих стоків.

Рассмотрен процесс роста слоя промежуточной фазы при взаимной диффузии с двумя видами стоков вакансий на межфазных границах — K -стоками (которые обеспечивают киркендаллово смещение решетки) и F -стоками (порами, которые реализуют эффект Френкеля). Проанализирована кинетика роста образовавшейся фазы и пор вблизи межфазной границы в зависимости от мощности киркендалловых и френкелевских стоков.

We consider the process of intermediate phase layer formation with two types of vacancy sinks at the interfaces— K -sinks (providing Kirkendall lattice shift) and F -sinks (Frenkel voids formation). We analyze the kinetics of phase growth and voids growth near the interface depending on the power of Kirkendall and Frenkel sinks.

Ключові слова: реакційна дифузія, пороутворення, нерівноважні вакансії, джерела/стоки вакансій, довжина вільного пробігу вакансій, поверхнева густина центрів зародкоутворення.

(Отримано 18 квітня 2013 р.)

1. ВСТУП

Добре відомо, що кінетика росту проміжних фаз на «початковій» стадії твердофазних реакцій має низку особливостей («аномалій»)

порівняно зі «стандартною моделлю», яка передбачає параболічний ріст пласких прошарків усіх проміжних фаз, дозволених рівноважною діаграмою станів [1–4]. До аномалій відносять 1) непараболічність росту окремих фаз на початкових стадіях, 2) відсутність деяких рівноважних проміжних фаз протягом певного «інкубаційного» часу, 3) появу метастабільних проміжних фаз (наприклад, аморфної). Ці аномалії, зазвичай, пов'язують з наступними фізичними причинами: а) скінченна швидкість реакції на міжфазних межах, б) дифузія вздовж міжзернових меж фази з одночасним збільшенням зерен, в) високі бар'єри зародкоутворення для деяких термодинамічно стабільних фаз, г) різна залежність бар'єрів зародкоутворення від градієнтів концентрацій в дифузійній зоні, д) вплив дифузійної конкуренції фаз на стадії зародкоутворення. У 90-х роках у роботах [5, 6] було описано вплив на ріст проміжних фаз градієнтів концентрації нерівноважних вакансій, які (градієнти) виникають через обмежену ефективність стоків і джерел вакансій на міжфазних межах. Було розглянуто досить поширену ситуацію, коли один з компонентів всередині ростучої фази набагато більше рухливий за інший, що призводить до значного потоку вакансій, направлено в бік швидкого компоненту. При цьому припускається, що джерела/стоки вакансій діють лише на межах ростучого фазового шару, але їх потужності недостатньо для забезпечення квазірівноваги вакансійної підсистеми. У цьому випадку концентрація вакансій поблизу межі, до якої спрямований потік вакансій, буде більша рівноважної, а поблизу іншої межі — менша. Тобто виникне градієнт концентрації нерівноважних вакансій між лівою і правою межами фазового прошарку, який дає внесок у потоки компонентів. Відповідна теорія взаємної дифузії з урахуванням нерівноважних вакансій в твердому розчині була вперше створена в циклі робіт [7] та модифікована в [8]. Підхід робіт [5, 6, 8] був пізніше розповсюджений на випадок росту фаз при пропусканні електричного струму [9]. У вказаних роботах під стоками/джерелами вакансій ідеться про, так звані, *K*-стоки (в термінології Я. Є. Гегузіна [2]). Зникнення або народження вакансій на *K*-стоках (наприклад, на кінках дислокацій) призводить до переповзання дислокацій і відповідного зсуву ґратки (течія Кіркендала). У багатьох експериментах, крім Кіркендалового зсуву ґратки, спостерігають також і пороутворення, тобто дію, так званих, *F*-стоків (ефект Френкеля). Проблема пороутворення в місці з'єднання двох компонентів є важливою проблемою, адже воно призводить до ненадійності контакту, погіршує механічні властивості матеріалів та їх сполук. Конкуренцію *K*- та *F*-стокам для випадку твердого розчину було розглянуто нещодавно в [10]. У даній роботі ми розширимо розгляд конкуренції двох типів стоків на випадок реакційної дифузії. При цьому ми поки що обмежимося випадком гетерогенного зародкоутво-

рення пор, вважаючи, що зародки пор із заданою поверхневою густиною n_s існують поблизу міжфазної межі.

2. РІСТ ФАЗ І НЕРІВНОВАЖНІ ВАКАНСІЇ

Нехай між взаємно нерозчинними компонентами A і B зростає єдина проміжна фаза i ($c_i < c_B < c_i + \Delta c_i$). Нехай c_{VL} (c_{VR}) — концентрація вакансій на лівій межі $A-i$ (правій межі $i-B$), c_V^{eq} — рівноважна концентрація вакансій в i -тій фазі (рис. 1).

Нехай рухливість компонента B більша рухливості компонента A : $D_B > D_A$, тому у фазі i потік вакансій спрямований від A до B , тобто від лівої межі до правої

$$\Omega j_V = (D_B - D_A) \frac{\Delta c}{\Delta X} - D_V \frac{(c_{VR} - c_{VL})}{\Delta X}. \quad (1)$$

Вважаючи, що в фазах A і B потоки відсутні і, отже, стрибки потоку вакансій визначаються тільки i -тою фазою, одержуємо рівняння балансу вакансій на міжфазних межах:

$$\frac{dc_{VR}}{dt} = \frac{\Omega j_V}{\delta} - \frac{(c_{VR} - c_V^{eq})}{\tau_V}, \quad (2)$$

$$c_{VR} - c_V^{eq} \frac{dc_{VL}}{dt} = -\frac{\Omega j_V}{\delta} - \frac{(c_{VL} - c_V^{eq})}{\tau_V}, \quad (3)$$

де δ — товщина граничного прошарку, τ_V — час релаксації вакансій, який ми для простоти приймаємо однаковим на обох межах.

Розглядаємо квазістаціонарний режим ($dc_{VL,R}/dt \cong 0$), справедливий при $t \gg \tau_V$. Тоді з рівнянь (1)–(3) одержуємо вираз для пере-

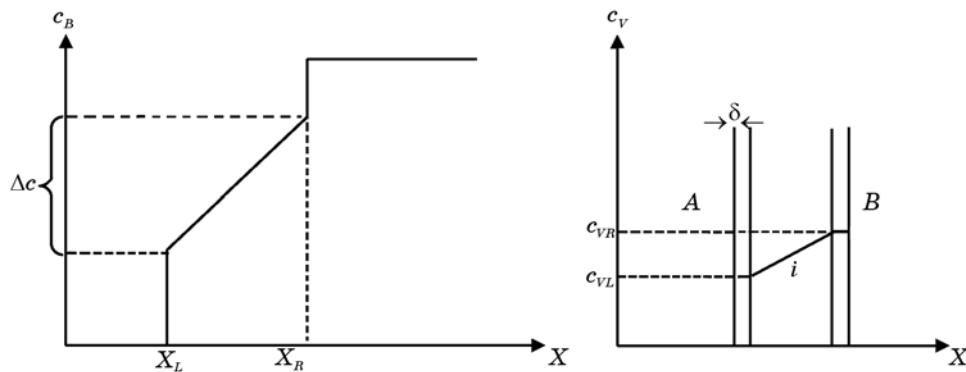


Рис. 1. Початкові параметри моделі.

паду концентрацій вакансій між лівою і правою межами фази

$$\Delta c_V = c_{VR} - c_{VL} = (2\tau_V / \delta)(D_B - D_A)\Delta c / (\Delta X + 2D_V\tau_V / \delta). \quad (4)$$

Виникаючий перепад концентрацій вакансій дає внесок у потоки компонентів у системі кристалічної ґратки [7]:

$$\Omega j_B = -D_B \Delta c / \Delta X + (c_B D_B^* / c_V) \Delta c_V / \Delta X. \quad (5)$$

Рівняння (4) написано в наближенні квазістаціонарного потоку не лише вакансій, а і компонентів. Це наближення добре працює для проміжних фаз з вузькими областями гомогенності [11]. З (1), (4) і (5) одержуємо (по Даркену) вираз для середньої по прошарку фази потоку в лабораторній системі відліку:

$$\Omega J_B = \Omega j_B + c_B \Omega j_V = -\Omega j_A = -D \Delta c (1 + l_0 / \Delta X) / (\Delta X + l_1), \quad (6)$$

де $D = c_i D_A + (1 - c_i) D_B$ — середній коефіцієнт взаємної дифузії, $l_1 = 2D_V \tau_V / \delta = L_V^2 / \delta$ (L_V — «довжина вільного пробігу вакансій»), $l_0 = l_1 (D_{HG} / D)$, $D_{HG} = D_A D_B / ((1 - c_i) D_A + c_i D_B)$ — коефіцієнт взаємної дифузії за теорією [7], причому завжди $D_{HG} < D$.

Вираз (6) для потоку можна використовувати при записі рівнянь балансу потоків на міжфазних межах, які призводять до наступного рівняння для швидкості росту фазового прошарку

$$\begin{aligned} d\Delta X / dt &= -(1 / c_i + 1 / (1 - c_i)) \Omega J_B = \\ &= D \Delta c / (c_i (1 - c_i)) (1 + l_0 / \Delta X) / (\Delta X + l_1). \end{aligned} \quad (7)$$

У загальному випадку ріст прошарку згідно рівняння (7) має три стадії, що визначаються двома характерними товщинами l_1 і l_0 :

1) $\Delta X \ll l_0 (< l_1)$

$$2d\Delta X / dt \cong k_{HG}^2 / \Delta X; \quad \Delta X \cong k_{HG} t^{1/2} \quad (8)$$

(первинна параболічна стадія), де

$$k_{HG} = [2D_{HG} \Delta c / (c_i (1 - c_i))^{1/2}]. \quad (9)$$

2) $l_0 \ll \Delta X \ll l_1$ (має сенс за умови, що $D_{HG} \ll D$, тобто що $D_B \ll D_A$)

$$d\Delta X / dt \cong \beta; \quad \Delta X \cong \beta t \quad (10)$$

(стадія лінійного росту), де

$$\beta = (D\Delta c / l_1) / (c_i(1 - c_i)). \quad (11)$$

3) $\Delta X \gg l_1$

$$2d\Delta X / dt \cong k^2 / \Delta X; \quad \Delta X \cong kt^{1/2}$$

(усталений параболічний режим), де

$$k = [2D\Delta c / (c_i(1 - c_i))]^{1/2}. \quad (12)$$

Таким чином, якщо в ростучій фазі один з компонентів набагато більше рухливий за інший, то спостерігається лінійна стадія росту, верхня межа якої $l_1 = L_V^2 / \delta$ визначається довжиною вільного пробігу вакансій L_V .

3. УРАХУВАННЯ РОСТУ ПОР НА МЕЖІ НОВОЇ ФАЗИ

Ускладнимо наведену вище модель, вважаючи, що на правій межі лише частина вакансії іде на стоки, а інша частина об'єднується в пори. Ми розглядаємо гетерогенне зародкоутворення, з початковою кількістю n_s зародків пор на одиницю площі. Для простоти обрахунків, припустимо, що пори мають сферичну форму. Рівняння для зміни концентрації вакансій на лівій та правій міжфазних межах запишемо аналогічно до (2). Але в першому рівнянні системи (2) з'явиться доданок, який відповідає за ріст пор на правій міжфазній межі

$$\begin{aligned} \frac{dc_{VR}}{dt} &= \frac{\Omega j_V}{\delta} - \frac{(c_{VR} - c_V^{eq})}{\tau_V} - \frac{n_s}{\delta} 4\pi R^2 \frac{dR}{dt}, \\ \frac{dc_{VL}}{dt} &= -\frac{\Omega j_V}{\delta} - \frac{(c_{VL} - c_V^{eq})}{\tau_V}, \end{aligned} \quad (13)$$

де R — радіус утвореної пори,

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_V}{R} (c_{VR} - c_V^{eq}). \quad (14)$$

Підставимо в систему (13) вираз (14) та рівняння для потоку вакансій (1) і, дотримуючись припущення про квазістаціонарність, одержуємо

$$\frac{1}{\delta} \left((D_B - D_A) \frac{\Delta c}{\Delta X} - D_V \frac{(c_{VR} - c_{VL})}{\Delta X} \right) - \frac{(c_{VR} - c_V^{eq})}{\tau_V} - \frac{n_s}{\delta} 4\pi R D_V (c_{VR} - c_V^{eq}) = 0, \quad (15)$$

$$-\frac{1}{\delta} \left((D_B - D_A) \frac{\Delta c}{\Delta X} - D_V \frac{(c_{VR} - c_{VL})}{\Delta X} \right) - \frac{(c_{VL} - c_V^{eq})}{\tau_V} = 0.$$

З системи (15) можна знайти невідомі нам $c_{VR} - c_{VL}$ для обрахунку потоку вакансій Ωj_V та $c_{VR} - c_V^{eq}$ для обрахунку зміни радіуса пор dR/dt (див. рівняння (14)).

$$c_{VR} - c_V^{eq} = \frac{\left(\frac{L_V^2}{\delta} \right) \frac{D_B - D_A}{D_V} \Delta c}{\left(\frac{2L_V^2}{\delta} + \Delta X \right) + \frac{n_s 4\pi R L_V^2}{\delta} \left(\frac{L_V^2}{\delta} + \Delta X \right)}, \quad (16)$$

$$c_{VR} - c_{VL} = \frac{\left(\frac{L_V^2}{\delta} \right) \frac{D_B - D_A}{D_V} \Delta c \left[2 + \frac{n_s 4\pi R L_V^2}{\delta} \right]}{\left(\frac{2L_V^2}{\delta} + \Delta X \right) + \frac{n_s 4\pi R L_V^2}{\delta} \left(\frac{L_V^2}{\delta} + \Delta X \right)}. \quad (17)$$

При цьому швидкість росту кожної пори визначається кінетичним рівнянням (18)

$$\frac{dR}{dt} = \frac{1}{R} \frac{(D_B - D_A) \Delta c}{\left(2 + \frac{\Delta X \delta}{L_V^2} \right) + \frac{n_s 4\pi R L_V^2}{\delta} \left(1 + \frac{\Delta X \delta}{L_V^2} \right)}. \quad (18)$$

Поки що ми враховували зворотній вплив пор на кінетику росту фази лише через зміну концентрації вакансій поблизу міжфазної межі. Зміни потоку внаслідок зміни ефективного перерізу при утворенні пор і за рахунок поверхневої дифузії вздовж внутрішньої поверхні пор у даній моделі ми не враховуємо. Це можна робити принаймні доти, поки частка пор у площі ($n_s \pi R^2$) інтерфейсу не перевищує кількох відсотків.

4. РЕЗУЛЬТАТИ

Сформульована вище задача розв'язувалась чисельно. Для спрощення задачі ми обмежимося, поки що, наближенням дельтаподібного розподілу пор за розміром. Тобто всі пори ростуть паралельно і однаково. Проблема коалесценції пор виникне на більш пізніх стадіях процесу і буде обговорена окремо.

Нас цікавить еволюція з часом радіуса пор R (див. рівняння (18)), утворених на межі, та еволюція з часом ширини фазового про шарку

ΔX (див. рівняння (6)) залежно від довжини вільного пробігу вакансій L_V та початкової кількості зародків пор на одиницю площі n_s .

Змінюючи довжину вільного пробігу вакансій L_V при фіксованому $n_s = 10^{13} \text{ м}^{-2}$, ми одержали наступні залежності $\ln R$ від логарифма часу та $(\Delta X^2 - \Delta X_0^2)$ від часу (ΔX_0 — початкова ширина фазового прошарку).

Як бачимо з рисунка 2, кінетика росту пор поблизу міжфазної межі після певного початкового періоду переходить у закон $t^{1/3}$ практично при всіх L_V більших за 10^{-8} м. Інша закономірність, на перший погляд, незрозуміла. Здається, при зменшенні довжини вільного пробігу вакансій, вакансії частіше потрапляють на K -стоки, не встигнувши підійти до пор (F -стоків). Тому, начебто, можна було б очікувати зменшення швидкості росту пор при зменшенні L_V . Ми ж спостерігаємо протилежну тенденцію. Наше пояснення наступне: дійсно, зменшення L_V означає більш продуктивну роботу K -стоків, але це призводить не лише до зменшення частки тих вакансій, які потрапляють на пори, але одночасно і до зменшення перепаду концентрації вакансій між лівою і правою межами, тобто до зменшення гальмівного впливу нерівноважних вакансій на швидкість росту фази. При

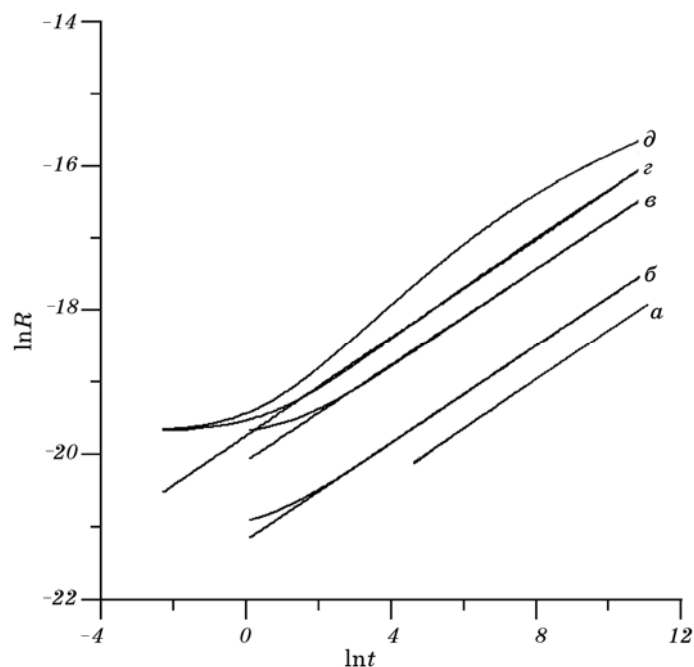


Рис. 2. Залежність логарифма радіуса пор від логарифма часу при фіксованому $n_s = 10^{13} \text{ м}^{-2}$ та $L_V = 10^{-6}$ м (*а*); $L_V = 5 \cdot 10^{-7}$ м (*б*); $L_V = 10^{-7}$ м (*в*); $L_V = 5 \cdot 10^{-8}$ м (*г*); $L_V = 10^{-8}$ м (*д*).

цьому фаза росте швидше, вакансійний потік більше, загальне пересичення вакансіями на правій межі більше і, хоч значна частина цих вакансій іде на K -стоки, залишку цілком достатньо щоб прискорити ріст пор, а не сповільнити його.

Для характеристики ролі ефекту Кіркендала в загальному переносі компонентів (основних та вакансій) ми одержали залежності відношення потоків вакансій (швидкості зсуву Кіркендала) та основного компонента від ширини утвореної фази при різних довжинах вільного пробігу вакансій.

З рисунка 4 видно, що збільшення довжини вільного пробігу вакансій (зменшення потужності K -стоків) зменшує роль ефекту Кіркендала в загальному переносі компонентів.

Тепер зафіксуємо значення довжини вільного пробігу вакансій $L_V = 10^{-7}$ м і, змінюючи n_s , одержуємо залежність R від часу.

Часова залежність радіуса пор дивним чином нагадує закон $t^{1/3}$ у теорії коалесценції Лівшица–Сльозова, але не має до нього прямого відношення. Легко бачити, що графіки на рисунку 5 відповідають першій і частково другій стадії росту проміжної фази в наведеній вище класифікації (8)–(12). На цій стадії товщина фази ΔX суттєво менша,

ніж характерна величина $\frac{L_V^2}{\delta}$. Більш того, в знаменнику формули

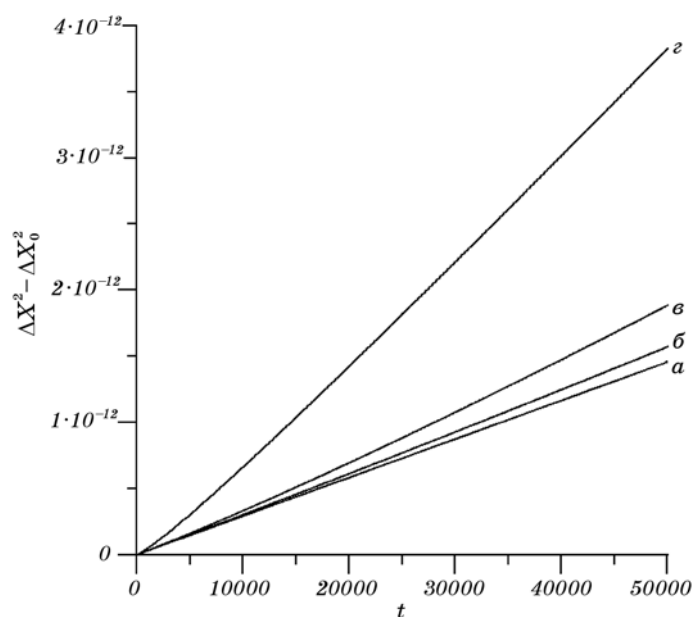


Рис. 3. Зміна з часом квадрата ширини нової фази при фіксованому $n_s = 10^{13} \text{ м}^{-2}$ та $L_V = 10^{-6}$ м (а); $L_V = 10^{-7}$ м (б); $L_V = 5 \cdot 10^{-8}$ м (в); $L_V = 10^{-8}$ м (г).

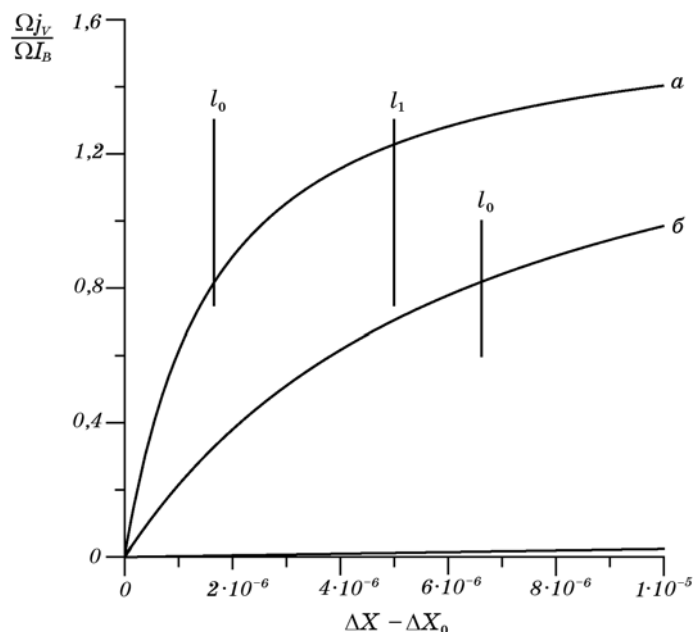


Рис. 4. Залежність відношення потоку вакансій до потоку основного компонента від ширини утвореної фази при $L_V = 5 \cdot 10^{-8}$ м (а); $L_V = 10^{-7}$ м (б); $L_V = 10^{-6}$ м (в).

(18) для швидкості росту пори множник $\frac{n_s 4\pi R L_V^2}{\delta}$ суттєво більший одиниці, починаючи з R більше нанометра. В цьому випадку рівняння для швидкості росту пор можна наблизити наступним чином:

$$\frac{dR}{dt} \approx \frac{1}{R^2} \frac{\delta(D_B - D_A)\Delta c}{n_s 4\pi L_V^2}, \tag{19}$$

звідки

$$R^3 - R_0^3 \approx 3 \frac{\delta(D_B - D_A)\Delta c}{n_s 4\pi L_V^2} t, \tag{19'}$$

що відповідає:

Для цього випадку часова залежність $(\Delta X^2 - \Delta X_0^2)$ та залежність відношення потоку вакансій до потоку основних компонентів від ширини утвореної фази при зміні n_s майже не змінюється.

Також ми слідкували за пересиченням по вакансіям на правій межі утвореної фази $c_V^R - c_V^{eq}$ та за перепадом концентрацій між лівою та правою межами утвореної фази $c_V^R - c_V^L$, залежно від потужності Кіркендалових та Френкелівських стоків (див. рис. 7). Ре-

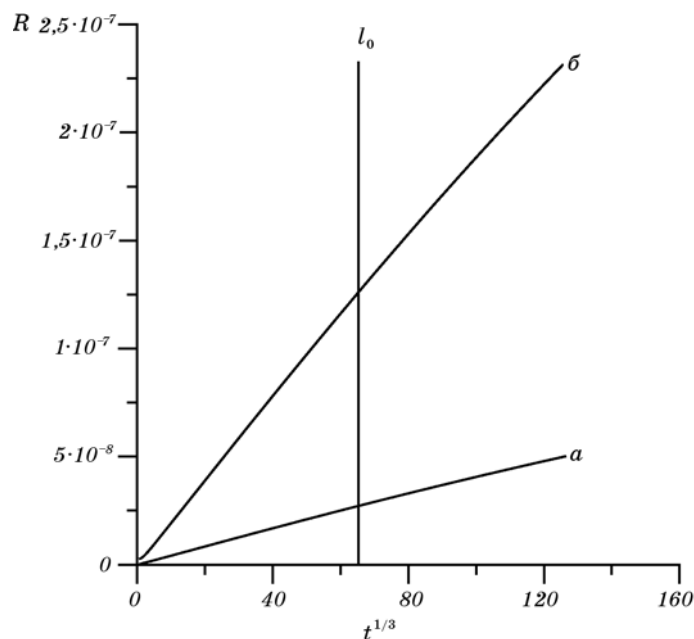


Рис. 5. Залежність радіуса пор (у метрах) на міжфазній межі від кубічного кореня часу (в секундах) при $L_V = 10^{-7}$ м та $n_s = 10^{15}$ м $^{-2}$ (а); $n_s = 10^{13}$ м $^{-2}$ (б).

зультати показали, що на залежність $c_V^R - c_V^{eq}$ від довжини вільного пробігу вакансій густина центрів зародкоутворення має значний вплив (при збільшенні n_s пересичення зменшується), а на залежність $c_V^R - c_V^L$ від L_V впливу не має.

Нами було показано, що загальний об'єм пор на правій міжфазній межі залежить від зміни довжини вільного пробігу вакансій, та не залежить від зміни густини центрів зародкоутворення.

Ми досліджуємо конкуренцію Кіркендалових та Френкелівських стоків, тому важливим є залежність відношення кількості вакансій, що ідуть на K -стоки, K_s до кількості вакансій, що ідуть на F -стоки, F_s від ширини утвореної фази. При цьому

$$F_s = \frac{S}{\Omega} n_s \frac{4}{3} \pi \frac{dR^3}{dt}, \quad K_s = \frac{\delta S}{\Omega} \frac{c_V - c_V^{eq}}{\tau_V}.$$

Як видно з рисунка 9 після короткого перехідного періоду часова залежність відношення K_s/F_s виходить на спадний степеневий закон. Використовуючи формули (15) та (19) можна передбачити, що на першій стадії (параболічний ріст фази, контрольований повільним компонентом) F_s повинно бути константою, а K_s — обернено пропорційним радіуса.

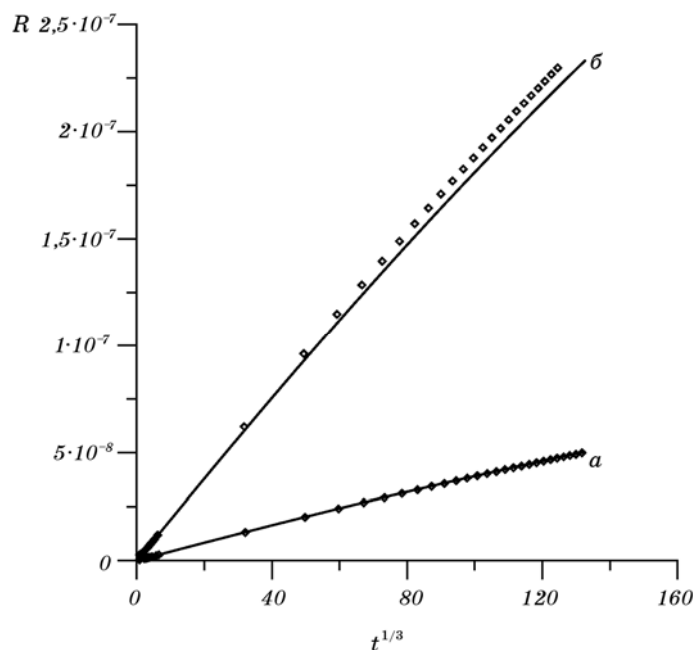


Рис. 6. Залежність радіуса пор (у метрах) на міжфазній межі від кубічного кореня часу (в секундах) при $L_V = 10^{-7}$ м та $n_s = 10^{15} \text{ м}^{-2}$ (а); $n_s = 10^{13} \text{ м}^{-2}$ (б). Суцільна лінія — це обчислення за формулою (19), квадратики — за формулою (18).

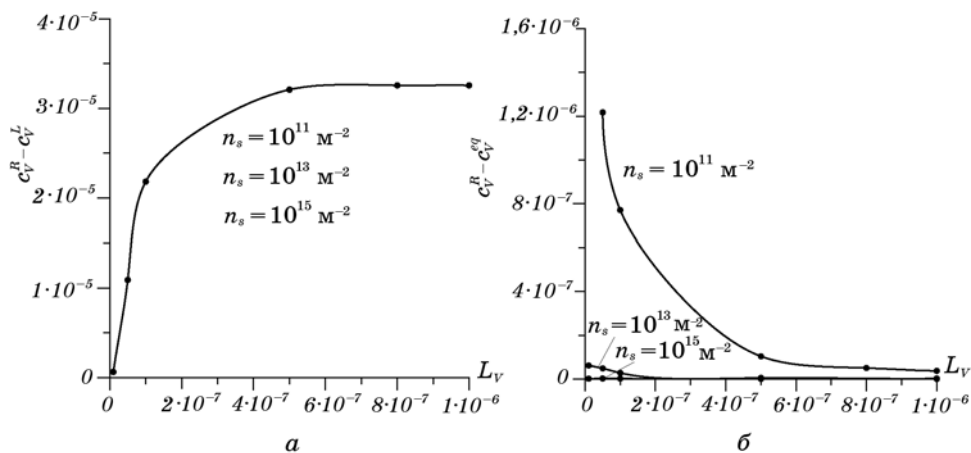


Рис. 7. Залежність пересичення вакансій на правій міжфазній межі від довжини вільного пробігу вакансій при різних густинах центрів зародкоутворення (а). Залежність перепаду концентрації вакансій між правою та лівою межами утвореної фази від довжини вільного пробігу вакансій при різних густинах центрів зародкоутворення (б).

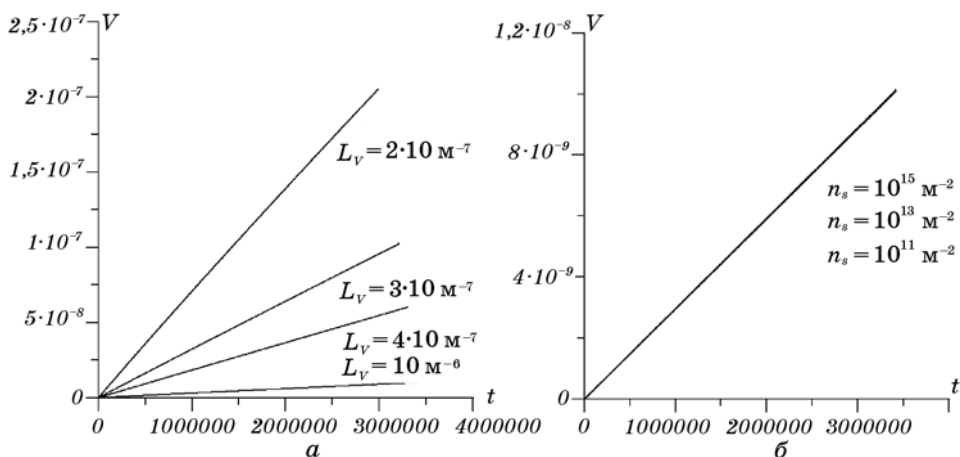


Рис. 8. Зміна з часом загального об'єму пор при різних L_V (а), при різних n_s (б).

Таким чином, можна очікувати, що на першій стадії $\frac{K_s}{F_s} \sim \frac{1}{R} \sim \frac{1}{t^{1/3}} \sim \frac{1}{\Delta X^{2/3}}$. На проміжній стадії лінійного росту залежність від R залишається тією ж, а залежність K_s/F_s повинна змінитись: $\frac{K_s}{F_s} \sim \frac{1}{R} \sim \frac{1}{t^{1/3}} \sim \frac{1}{\Delta X^{1/3}}$. Щоб наблизити другу стадію, треба зменшувати L_V .

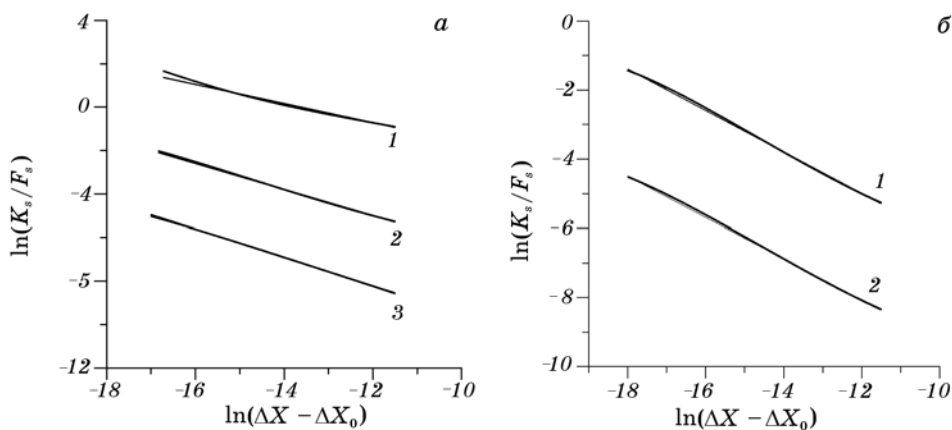


Рис. 9. Залежність логарифма відношення кількості вакансій, що ідуть на K - та F -стоки від логарифма ширини утвореної фази при різних довжинах вільного пробігу вакансій: 1 — $L_V = 10^{-8} \text{ м}$, 2 — $L_V = 10^{-7} \text{ м}$, 3 — $L_V = 10^{-6} \text{ м}$ (а); при різних густинах центрів зародкоутворення: 1 — $n_s = 10^{13} \text{ м}^{-2}$, 2 — $n_s = 10^{15} \text{ м}^{-2}$ (б).

Результати чисельних розрахунків, представлені на рис. 9 у логарифмічній шкалі як для K_s/F_s , так і для ширини фази, якісно підтверджують цей прогноз — відповідно до зменшення L_V на рис. 9, α , нахил степеневі залежності зменшується від 0,66 до 0,44.

5. ВИСНОВКИ

Досліджено конкуренцію Кіркендалових (K) та Френкелівських (F) стоків під час росту прошарку проміжної фази в процесі реакційної дифузії. Вивчалися: (1) вплив потужності K -стоків на розміри пор на міжфазній межі та на кінетику росту утвореної фази; (2) вплив початкової поверхневої густини зародків пор на міжфазній межі на їх ріст та на кінетику росту утвореної фази.

Потужність K -стоків ми характеризували довжиною вільного пробігу вакансій L_V , що безпосередньо пов'язана з густиною дислокацій. Потужність F -стоків ми характеризували поверхневою густиною гетерогенних зародків n_s на міжфазній межі.

1. Зменшення довжини вільного пробігу вакансій призводить до швидшого росту пор на міжфазній межі, швидшого розростання фазового прошарку, збільшення загального об'єму пор на міжфазній межі та збільшення швидкості руху ґратки.

2. Ріст пор після певного перехідного періоду переходить у степеневий закон $t^{1/3}$, а кінетика росту фазового прошарку приблизно підпорядковується параболічному закону $t^{1/2}$.

3. Збільшення поверхневої густини зародків пор на міжфазній межі призводить до сповільнення росту пор, але не впливає на їх загальний об'єм та швидкість руху ґратки. При цьому і кінетика росту фазового прошарку майже не змінюється. Спробуємо пояснити це. Зміна ширини нової фази визначається пересиченням вакансій між лівою та правою її межами $c_{VR} - c_{VL}$ (див. рівняння (17)). Спочатку перепишемо рівняння (17) у вигляді:

$$c_{VR} - c_{VL} = \frac{\frac{D_B - D_A}{D_V} \Delta c \left[2 + \frac{n_s 4\pi R L_V^2}{\delta} \right]}{\left(2 + \frac{\Delta X \delta}{L_V^2} \right) + \frac{n_s 4\pi R L_V^2}{\delta} \left(1 + \frac{\Delta X \delta}{L_V^2} \right)}. \quad (20)$$

Як бачимо з рівняння (20), при «малих» концентраціях зародків пор $n_s \ll \frac{\delta}{4\pi R L_V^2}$ величина перепаду концентрацій вакансій рівна

$$c_{VR} - c_{VL} = \frac{2 \frac{D_B - D_A}{D_V} \Delta c}{\left(2 + \frac{\Delta X \delta}{L_V^2}\right)}$$

і не залежить від n_s . При «великих» концентраціях зародків пор $n_s \gg \frac{\delta}{4\pi RL_V^2}$ перепад, знову ж таки, не зале-

$$c_{VR} - c_{VL} = \frac{\frac{D_B - D_A}{D_V} \Delta c}{\left(1 + \frac{\Delta X \delta}{L_V^2}\right)}$$

жить від n_s . Таким чином, зміна перепаду концентрації вакансій, по-перше, невелика за величиною, а, по-друге, відбувається лише в обмеженому інтервалі параметрів n_s порядку $\frac{\delta}{4\pi RL_V^2}$.

4. Співвідношення кількості вакансій, що ідуть на K - та F -стоки збільшується зі зменшенням довжини вільного пробігу вакансій або зменшенням густини центрів зародкоутворення. Залежність K_s/F_s від ширини зтвореної фази підпорядковується степеневому закону $(\Delta X - \Delta X_d)^3$, який відповідно до росту фази переходить у закон $(\Delta X - \Delta X_0)^3$.

У наведеній моделі ми не враховували низку важливих факторів:

- можливе захоплення пор межами і рух разом з ними;
- затримування меж порами (pinning);
- зменшення ефективного перерізу меж внаслідок перекривання порами;
- конкуруючий ефект збільшення дифузійної проникності внаслідок поверхневої дифузії по межах.

ПОДЯКИ

Роботу підтримано Державним фондом фундаментальних досліджень України (російсько-український проект РФФІ-ДФФД, грант № Ф40.7/040) та Міністерством освіти і науки України.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. К. П. Гуров, Б. А. Карташкин, Ю. Э. Угасте, *Взаимная диффузия в многофазных металлических системах* (Москва: Наука: 1981).
2. Я. Е. Гегузин, *Диффузионная зона* (Москва: Наука: 1979).

3. J. M. Poate, K. N. Tu, and J. W. Mayer, *Thin Films – Interdiffusion and Reactions* (Berlin: Wiley–Interscience: 1978).
4. A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, Yu. O. Lyashenko, S. V. Kornienko, M. O. Pasichnyy, and A. S. Shirinyan, *Diffusion-Controlled Solid State Reactions: in Alloys, Thin-Films, and Nanosystems* (Berlin: Wiley–VC: 2010).
5. А. М. Гусак, *Металлофиз. новейшие технол.*, **14**, № 9: 3 (1992).
6. A. M. Gusak, *Mater. Sci. Forum*, **155–156**: 55 (1994).
7. А. В. Назаров, К. П. Гуров, *ФММ*, **37**, № 3: 496 (1974); А. В. Назаров, К. П. Гуров, *ФММ*, **38**, № 3: 486 (1974); А. В. Назаров, К. П. Гуров, *ФММ*, **38**, № 4: 689 (1974); А. В. Назаров, К. П. Гуров, *ФММ*, **45**, № 4: 885 (1978).
8. К. П. Гуров, А. М. Гусак, *ФММ*, **59**, № 6: 1062(1985).
9. S. V. Kornienko and A. M. Gusak, *Philos. Mag.*, **89**: 525 (2009).
10. А. М. Гусак, Н. В. Сторожук, *ФММ*, **114**, № 3: 217 (2013).
11. К. П. Гуров, А. М. Гусак, М. В. Ярмоленко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **10**, № 5: 91 (1988).