

19,16

## Феноменологическая теория объемной диффузии в оксидах металлов

© В.Н. Чувильдеев, Е.С. Смирнова

Научно-исследовательский физико-технический институт  
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, Россия  
E-mail: nokhrin@nifti.unn.ru

(Поступила в Редакцию 4 августа 2015 г.)

Предложено феноменологическое описание процесса объемной диффузии в оксидных керамиках. Рассмотрены варианты вакансионных и безвакансионных моделей диффузии. В случае вакансионных моделей процесс миграции ионов описывается как флуктуация образования „жидкого коридора“, по которому осуществляется диффузионный перенос иона в „расплаве“, или флуктуация возникновения „пустого коридора“, в котором движение иона происходит безактивационно. В безвакансионной модели рассматривается флуктуация образования жидкой области сферической формы, размер которой соответствует первой координационной сфере. Показано, что вакансионные модели хорошо работают в кубических оксидах металлов, а безвакансионная модель эффективна для описания диффузии в оксидах, имеющих некубическую структуру. Проведено подробное сопоставление разработанных моделей с экспериментом и показано, что рассчитанные на их основе значения энергии активации диффузии ионов металлов и ионов кислорода неплохо согласуются с литературными данными по объемной диффузии в стехиометрических оксидных керамиках.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 15-03-08969, 15-48-02585) и Министерства образования и науки РФ (проект № 2853).

### 1. Введение

Проблеме теоретического описания процессов диффузии в керамиках, в том числе в оксидах металлов, посвящен ряд работ [1–16]. Однако до сих пор модель, позволяющая рассчитать параметры объемной диффузии в керамических материалах, отсутствует [1–6].

Диффузия в более простых системах — металлических материалах — достаточно хорошо изучена и экспериментально, и теоретически [17,18]. В работах [19,20] предложены феноменологические модели, позволяющие описывать микромеханизмы объемной и зернограничной диффузии и рассчитывать величину энергии активации диффузии в металлических материалах.

Для того чтобы распространить указанные подходы на описание процессов объемной диффузии в керамиках, необходимо учесть ряд специфических особенностей их структуры и свойств.

Первая особенность — „неплотная упаковка“ керамических кристаллических структур по сравнению с металлами, характеризуемая коэффициентом упаковки  $f_s$ , равным отношению объема, занимаемого атомами в элементарной ячейке, ко всему объему элементарной ячейки. Так, например, для кубической структуры оксида магния (MgO) коэффициент упаковки  $f_s$  равен 0.52, а для металлического магния (ГПУ-решетка) — 0.74 [21]. Такая „рыхлая“ кристаллическая структура оксидов металлов обеспечивает дополнительные возможности для диффузионных перескоков атомов, в том числе и для перескоков собственных атомов решетки в междузельное пространство. В плотноупакованных структурах металлов энергетически оправданы перескоки по междууз-

лиям для атомов неметаллов, имеющих в металлической решетке заметно меньшие радиусы, чем атомы металлов [20]. Таким образом, в керамиках существует возможность диффузии атомов как по вакансионному, так и по междузельному механизму [18].

Вторая особенность заключается в том, что кристаллическая структура керамических материалов в отличие от металлов состоит из нескольких сортов атомов: в оксидах — из ионов кислорода и ионов металла. При этом в таких оксидах размер иона кислорода обычно больше, чем размер иона металла [21]. Экспериментальные значения энергий активации ионов кислорода и ионов металла, как правило, несколько различаются. Однако с учетом разброса экспериментальных данных это различие малозначимо. Так, в MgO энергия активации объемной диффузии иона кислорода варьируется у разных авторов в интервале от  $7.2kT_m$  [22,23] до  $18kT_m$  [24], а для ионов магния — от  $6kT_m$  [22,23] до  $12.8kT_m$  [24] ( $T_m$  — температура плавления,  $k$  — постоянная Больцмана). Как видно, эти значения сопоставимы. Ионы кислорода и ионы металла являются равноправными участниками диффузионного процесса. Это существенно отличается от ситуации в металлах, где энергия активации объемной диффузии атома основного металла составляет  $\sim (18-20)kT_m$  [17], что гораздо выше, чем для атома внедрения — атома кислорода ( $\sim (3-5)kT_m$ ) [17].

Третья особенность керамики — отсутствие характерного для металлов эффекта экранирования „заряда“ диффундирующих частиц [1–7,18]. Существование разноименно заряженных ионов обычно учитывается путем описания структуры керамических материалов с помощью двух подрешеток (подрешетки кислорода и

подрешетки металла) и описания перескоков ионов в „свою“ вакансию: ионы кислорода совершают перескоки в „кислородные вакансии“, а ионы металла — в „металлические“ [18].

Четвертой важной чертой дефектной структуры кристаллической решетки оксидных керамик является наличие в ней значительной концентрации структурных вакансий и существенных отклонений от идеальной стехиометрии [25]. Нестехиометрия оказывает существенное влияние на диффузионные свойства керамик [25]. Рассмотрению этого влияния будет посвящена следующая публикация, а в настоящей работе рассмотрим механизмы диффузии в „идеальных“ с точки зрения кристаллической структуры, полностью стехиометрических керамиках.

Весьма важно при анализе механизмов диффузии и анализе экспериментальных данных учитывать термическую нестабильность некоторых металлических оксидов [23]. Возможность структурных изменений при нагревании может существенно усложнить описание механизмов объемной диффузии в керамиках, и в настоящей работе мы будем рассматривать лишь термически стабильные оксидные керамики.

Еще одной отличительной чертой керамических материалов является возможность образования из двух сортов ионов (кислорода и металла) множества различных соединений и структур. Например, в системе Nb—O возможны структуры Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с моноклинной сингонией и NbO с кубической [23,25]. Это создает в керамиках дополнительные возможности реализации нескольких сценариев объемной диффузии, особенно в случаях с нарушением стехиометрии.

И наконец, проблема, весьма затрудняющая построение теории диффузионного поведения керамик, — существенно более широкий, чем в металлах, разброс экспериментальных значений диффузионных параметров. Так, в одном из наиболее изученных оксидов — оксиде алюминия — экспериментальные значения энергии активации объемной диффузии ионов кислорода находятся в интервале от  $12.5kT_m$  [22] до  $34kT_m$  [3,23].

Указанные выше особенности структуры и свойств керамик и неопределенность в значениях экспериментально измеряемых параметров диффузии требуют развития особого подхода к теоретическому описанию процесса диффузии в оксидах. По нашему мнению, этот подход может состоять в том, чтобы при описании диффузии предложить теорию, которая будет включать ряд объединенных общей логикой моделей, охватывающих весь спектр возможных сценариев развития элементарных диффузионных процессов. Это позволит рассчитать параметры диффузии в каждой из моделей, сравнить их с имеющимися экспериментальными данными и оценить вероятность реализации каждого из возможных сценариев.

В основе рассматриваемой в настоящей работе теории лежат идеи, сформулированные в [19]. В этой работе для описания элементарных диффузионных процессов

в металлах предложены два основных сценария: модель „жидкого коридора“ и модель „пустого коридора“.

В модели „жидкого коридора“ диффузионный перескок атома в вакансию описан как диффузия в флуктуационно возникающем „коридоре расплава“ соединяющем точку, где находится атом, с точкой, в которой расположена вакансия.

В модели „пустого коридора“ диффузия осуществляется путем безактивационного движения атома внутри флуктуационно образующейся полости, соединяющей диффундирующий атом и ближайшую вакансию.

Расчет диффузионных параметров в указанных моделях основывается на предположении, что механизмы диффузионных процессов могут быть описаны в терминах элементарных атомных механизмов (процессов образования вакансий, „локального плавления“ и т.д.), параметры которых могут быть рассчитаны с использованием макроскопических термодинамических параметров материала (теплоты плавления, энергии поверхности раздела жидкость–кристалл и др.). Этот подход хорошо зарекомендовал себя при описании процессов зернограничной диффузии в металлах [19] и при расчетах параметров объемной диффузии атомов внедрения в областях ниже и выше температуры Дебая [20]. В настоящей работе этот метод используется для описания диффузии в оксидах металлов.

В соответствии с подходом, предложенным в [19], начнем описание моделей объемной диффузии в керамических материалах с построения „базовой модели“ — модели диффузии в расплавах керамик (оксидов металла).

## 2. Модель диффузии в расплавах оксидов металлов

Для описания механизмов диффузии в расплавах оксидов металлов воспользуемся представлениями, развитыми в [19] для описания диффузии в металлических расплавах.

2.1. Основные положения модели диффузии в металлических расплавах. Как известно, на каждый атом металлического расплава приходится величина избыточного свободного объема  $\Delta V = V_L - V_S$  ( $V_L$  и  $V_S$  — объемы, занимаемые атомом в расплаве и кристаллической решетке соответственно). В [19] предполагается, что для осуществления элементарного акта диффузии в металлическом расплаве необходима и достаточна флуктуация, при которой происходит кристаллизация области, состоящей из  $N^*$  атомов. Каждый из  $N^*$  атомов, участвующих во флуктуации, „отдает“ при кристаллизации свой избыточный свободный объем  $\Delta V$  в общую „копилку“. Высвобожденный при этом суммарный свободный объем  $N^*\Delta V$  (при достаточном числе атомов  $N^*$ ) равен по величине объему вакансии, необходимой для диффузионного перескока. Энергия активации диффузии в расплаве в этом случае определяется свободной энергией флуктуации, необходимой

для кристаллизации  $N^*$  атомов. Величина свободной энергии  $\Delta F$  при флуктуационном образовании кристаллической области радиуса  $r^*$  имеет вид

$$\Delta F = 4\pi(r^*)^2 \gamma_{S/L} - \frac{4}{3} \pi(r^*)^3 (\mu_L - \mu_S). \quad (1)$$

Здесь  $\gamma_{S/L}$  — энергия поверхности раздела жидкость–кристалл,

$$\gamma_{S/L} = \gamma_{S/L}^0 - TS_{S/L}, \quad (2)$$

где  $\gamma_{S/L}^0$  — энтальпия,  $S_{S/L}$  — энтропия поверхности раздела жидкость–кристалл,  $\mu_L - \mu_S = \lambda\rho(1 - T/T_m)$ ,  $\mu_S$  — химический потенциал атома в закристаллизовавшейся области,  $\mu_L$  — химический потенциал атома жидкости,  $\lambda$  — удельная теплота плавления,  $\rho$  — плотность вещества. В предположении о сферической форме кристаллизующейся флуктуационно области величина  $r^*$  оказывается связана с числом атомов  $N^*$  очевидным соотношением [19]

$$r^* = \sqrt[3]{N^*} r_1, \quad (3)$$

где  $r_1$  — радиус атома.

Таким образом, энтальпия такой флуктуации — энергия активации диффузии в расплаве  $Q_L$  — равна  $Q_L = 4\pi(r^*)^2 \gamma_{S/L}^0 - \frac{4}{3} \pi(r^*)^3 \lambda\rho$ , а энтропия равна  $S_L = 4\pi(r^*)^2 S_{S/L} - \frac{4}{3} \pi(r^*)^3 \frac{\lambda\rho}{T_m}$  [19]. При характерных для металлов значениях параметров  $\gamma_{S/L}^0 b^2 \simeq 1$ ,  $S_{S/L} \approx 0.8k$  и  $\mu_L - \mu_S \approx 1kT_m$  величина  $Q_L = 5kT_m$  и  $S_L = 4k$  [19].

2.2. Механизм диффузии в расплавах оксидов металлов. Как и в [19], допустим, что для диффузионного перескока иона в расплаве необходимо образовать „полость“ (вакансию) объема, близкого к объему иона. Предположим, что в оксиде металла для диффузии иона металла необходимо образование „металлической“ вакансии объема  $\Omega_{Me}$ , а для диффузии иона кислорода — кислородной вакансии объема  $\Omega_O$ .

2.2.1. Описание образования „металлической“ вакансии и расчет энергии активации диффузии иона металла. Как и в [19], примем, что для образования „металлической“ вакансии достаточна флуктуация, при которой произойдет кристаллизация комплекса из  $N_{1Me}^*$  ионов металла и  $N_{1O}^*$  ионов кислорода. Для оценки энергии такой флуктуации, равной энергии активации диффузии в расплаве оксида  $Q_{L1}$ , необходимо определить объем области сферической флуктуации радиуса  $R_1$ :  $V_1^* = 4\pi R_1^3/3$ .

Выразим объем области флуктуации  $V_1^*$  через число ионов  $N_{1Me}^*$  и  $N_{1O}^*$ , участвующих во флуктуации, и связанную с ионами величину свободного объема  $\Delta V$ .

Предположим, что в расплаве оксида металла на каждый ион металла приходится величина свободного объема  $\Delta V_{Me}$ , а на каждый ион кислорода —  $\Delta V_O$ . Тогда условие для образования „металлической“ вакансии примет вид

$$N_{1O}^* \Delta V_O + N_{1Me}^* \Delta V_{Me} = \Omega_{Me}. \quad (4)$$

Здесь число ионов металла  $N_{1Me}^*$  и кислорода  $N_{1O}^*$  пропорционально их химическим индексам в стехиомет-

рической формуле  $Me_xO_y$

$$N_{1Me}^*/N_{1O}^* = x/y. \quad (5)$$

Предположим для простоты, что величина относительного свободного объема для всех ионов в оксиде одинакова

$$\Delta V_O/\Omega_O = \Delta V_{Me}/\Omega_{Me} = \Delta V/V. \quad (6)$$

Найдем число ионов, участвующих в образовании „металлической“ вакансии. Разделив левую и правую части выражения (4) на величину объема иона  $\Omega_{Me}$ , с учетом (6) перепишем (4) в виде

$$\frac{\Delta V}{V} \left( N_{1O}^* \frac{\Omega_O}{\Omega_{Me}} + N_{1Me}^* \right) = 1. \quad (7)$$

С учетом (5) запишем выражение для числа ионов металла и кислорода, необходимых для образования „металлической“ вакансии:

$$N_{1Me}^* = \frac{1}{\frac{\Delta V}{V} \left( \frac{y\Omega_O}{x\Omega_{Me}} + 1 \right)}, \quad (8)$$

$$N_{1O}^* = \frac{1}{\frac{\Delta V}{V} \left( \frac{\Omega_O}{\Omega_{Me}} + \frac{x}{y} \right)}. \quad (9)$$

Объем описанного выше кристаллизующегося кластера  $V_1^*$  будет равен суммарному объему всех ионов, участвующих во флуктуации:

$$N_{1O}^* \Omega_O + N_{1Me}^* \Omega_{Me} = V_1^*. \quad (10)$$

Вынося за скобки  $N_{1Me}^* \Omega_{Me}$  в левой части выражения (10) и учитывая, что  $\Omega_{Me} = 4\pi r_{Me}^3/3$ , с учетом (5) получим выражение для радиуса флуктуации  $R_1^*$

$$R_1^* = r_{Me} (N_{1Me}^*)^{1/3} \left( 1 + \frac{y\Omega_O}{x\Omega_{Me}} \right)^{1/3}. \quad (11)$$

Как показано в [19], величина  $Q_{L1}$  будет складываться из двух частей: энергии  $W_{y1} = \gamma_{S/L} S_1^*$ , затраченной на создание поверхности жидкость–кристалл, и энергии  $W_{\lambda 1} = \lambda\rho V_1^*$ , которая высвободится при кристаллизации объема  $V_1^*$  (см. подраздел 2.1)

$$Q_{L1} = 4\pi R_1^{*2} \gamma_{S/L} - 4\pi R_1^{*3} \lambda\rho/3. \quad (12)$$

С учетом (11) запишем выражение для энергии активации диффузии иона металла в расплаве оксида (12) в виде

$$Q_{L1} = 4\pi r_{Me}^2 (N_{1Me}^*)^{2/3} \left( 1 + \frac{y\Omega_O}{x\Omega_{Me}} \right)^{2/3} \times \left( \gamma_{S/L}^0 - \frac{4}{3} \lambda\rho r_{Me} (N_{1Me}^*)^{1/3} \left( 1 + \frac{y\Omega_O}{x\Omega_{Me}} \right)^{1/3} \right). \quad (13)$$

Значения параметров, используемые в расчетах, и полученные теоретические значения  $Q_{L1}$  для некоторых оксидов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения основных параметров, используемых в расчетах

Материал	Диффундирующий атом	$b \cdot 10^{-10}$ , m [24]	$r_i \cdot 10^{-10}$ , m [26]	$r_i/b$	$\frac{\gamma_{S/L} b^2}{kT_m}$ [19,22]	$\frac{\lambda b^3 \rho}{kT_m}$ [19,26]	$\frac{\gamma_{S/L} b^2}{kT_m}$ [22,26]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O	4.76	1.21	0.25	4.1	14.8	6.4
	Al	4.76	0.53	0.11			
MgO	O	2.98	1.21	0.86	2.1	3	2.3
	Mg	2.98	1.21	0.86			
UO <sub>2</sub>	O	3.87	1.21	0.87	3.6	7.5	1.9
	U	3.87	1.21	0.87			
ThO <sub>2</sub>	O	3.96	1.21	1.19	2.2	4.4	3.7
	Th	3.96	1.21	1.19			
Al	Al	2.86	1.43	0.5	1.16	1.96	6.7
Cu	Cu	2.56	1.28	0.5	0.9	1.64	6
Mo	Mo	2.73	1.4	0.51	1.12	1.99	4.1
Nb	Nb	2.86	1.45	0.51	0.944	1.59	4.8

2.2.2. Описание образования „кислородной“ вакансии и расчет энергии активации диффузии иона кислорода. Запишем аналогичное (4) условие для „кислородной“ вакансии

$$N_{2O}^* \Delta V_O + N_{2Me}^* \Delta V_{Me} = \Omega_O. \quad (14)$$

Из соотношения (14) с учетом (5) определим число ионов кислорода  $N_{2O}^*$  и металла  $N_{2Me}^*$ , необходимых для образования кислородной вакансии:

$$N_{2O}^* = \frac{1}{\frac{\Delta V}{V} \left(1 + \frac{x}{y} \frac{\Omega_{Me}}{\Omega_O}\right)}, \quad (15)$$

$$N_{2Me}^* = \frac{1}{\frac{\Delta V}{V} \left(\frac{x}{y} + \frac{\Omega_{Me}}{\Omega_O}\right)}. \quad (16)$$

Выражение для объема флуктуации  $V_2^*$  в этом случае можно оценить аналогично (10)

$$N_{2O}^* \Omega_O + N_{2Me}^* \Omega_{Me} = V_2^*. \quad (17)$$

Выражение для радиуса кристаллизующейся зоны  $R_2^*$  с учетом (5) для кислородной вакансии имеет вид

$$R_2^* = r_O (N_{2O}^*)^{1/3} \left(1 + \frac{x \Omega_{Me}}{y \Omega_O}\right)^{1/3}. \quad (18)$$

Выражение для энергии активации диффузии иона кислорода в расплаве оксида можно представить следующим образом:

$$Q_{L2} = 4\pi R_2^{*2} \gamma_{S/L}^0 - 4\pi R_2^{*3} \lambda \rho / 3. \quad (19)$$

С учетом (18) выражение (19) примет вид

$$Q_{L2} = 4\pi r_O^2 (N_{2O}^*)^{2/3} \left(1 + \frac{x \Omega_{Me}}{y \Omega_O}\right)^{2/3} \times \left(\gamma_{S/L}^0 - \frac{1}{3} \lambda \rho r_O (N_{2O}^*)^{1/3} \left(1 + \frac{x \Omega_{Me}}{y \Omega_O}\right)^{1/3}\right). \quad (20)$$

Теоретические значения  $Q_{L2}$ , рассчитанные по формуле (20), представлены в табл. 2.

### 3. Модели объемной диффузии в керамических материалах

Далее рассмотрим модели, позволяющие оценить энергию активации объемной диффузии в оксидах: вакан-

Таблица 2. Энергия активации диффузии в расплавах керамик  $Me_xO_y$

Оксид	Диффундирующий атом	x	y	$\frac{\Delta V}{V}$ [11,16]	$N_O^*$	$R^*/b$	$\frac{Q_L}{kT_m}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O	2	3	0.20	4.7	0.43	4.7
				0.07	13.5	0.62	5.1
	Al			0.20	0.4	0.19	1.4
MgO	O	1	1	0.20	3.7	0.69	8.4
				0.15	4.9	0.76	9.7
	Mg			0.20	2.9	0.64	7.5
UO <sub>2</sub>	O	1	2	0.20	1.3	0.49	4.9
				0.15	1.8	0.54	5.7
				0.25	1.1	0.46	4.3
	0.20			4.2	0.53	8.4	
				0.12	7.2	0.64	9.7
				0.25	3.4	0.5	7.5
U		0.20	1.3	0.49	4.9		
		0.12	1.8	0.54	5.7		
		0.25	1.1	0.46	4.3		
ThO <sub>2</sub>	O	1	2	0.20	3.4	0.52	4.9
				0.12	5.8	0.63	6.2
				0.25	2.7	0.49	4.4
				0.20	3.2	0.51	4.7
					0.12	5.5	0.61
Th		0.25	2.6	0.48	4.2		

Примечание. Значения энергии активации диффузии в расплавах металлов рассчитаны в [19].

Таблица 3. Модель „жидкого коридора“

Материал	Диффундирующий атом	$\frac{Q_m^L}{kT_m}$	$\frac{Q_L}{kT_m}$	$\frac{Q_i^{Sh}}{kT_m}$	$\frac{Q^{Sh}}{kT_m}$	$\frac{Q_{vL}}{kT_m}$	Экспериментальные значения $\frac{Q_v}{kT_m}$ [17,22–24]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O	11.2	4.7 5.3	2.6	8.8	24.7 25.3	32.9, 12.5 33.5
	Al	3.8	1.4 5.3	0.5		14 17.9	24.7 8.3
MgO	O	9	8.4 7.5	2.4	3.6	21 20.1	17.9 9.8 16.6
	Mg	5.7	4.9 4.3	1.2		14.2 13.6	12.8 10.3, 6
UO <sub>2</sub>	O	11.6	8.4 7.6	0.6	2.9	22.9 22	10.7 3.5
	U	7.4	4.9 4.3	1.2		15.2 14.6	14.4 17.7, 11.9
ThO <sub>2</sub>	O	6.7	4.9 4.4	2.6	7.8	19.4 18.9	
	Th	6.6	4.7 4.2	2.6		19.1 18.6	8.4 21.4
Al	Al	7	3.8	10.5	10.5	21.3	18.6
Cu	Cu	5.5	3.6	9.4	9.4	18.6	18.7
Mo	Mo	7.1	4	6.8	6.8	17.9	17.5
Nb	Nb	5.8	4	7.8	7.8	17.6	17.5

сионные модели объемной диффузии и безвакансионную модель. Вакансионные модели опираются на классический подход [18], согласно которому для объемной диффузии необходимо образовать вакансию (свободное место в узле кристаллической решетки) для иона и переместить диффундирующий ион на образовавшееся вакантное место. Тогда энергия активации объемной диффузии будет складываться из энергии образования вакансии  $Q_{fm}$  и энергии миграции в нее иона  $Q_{mg}$ . Далее предложен способ расчета энергии образования вакансии и рассмотрены две модели, позволяющие оценить энергию миграции иона: модель „жидкого коридора“ и модель „пустого коридора“.

В рамках безвакансионной модели для описания объемной диффузии не требуется описывать процессы образования вакансии и миграции иона в вакансию. В основе модели „жидкого шара“ лежат принципы, аналогичные тем, которые были использованы в рассмотренной выше модели диффузии в расплаве оксидов. Для осуществления объемной диффузии в этой модели необходимы флуктуация образования жидкой фазы, охватывающая все пространство первой координационной сферы вокруг диффундирующего иона, и диффузия этого иона в расплаве.

3.1. Вакансионные модели объемной диффузии. Известно, что одним из основных механизмов описания объемной диффузии является „вакансионный“

механизм [18]. В соответствии с традиционным описанием [18] для элементарного диффузионного перескока иона необходимо осуществить два основных процесса: процесс образования вакансии и процесс миграции иона в вакансию [18],

$$Q_v = Q_{fm} + Q_{mg}. \quad (21)$$

Известны два механизма образования вакансий: образование вакансий по Шоттки и по Френкелю [18]. Рассмотрим каждый механизм поочередно.

3.1.1. Расчет энергии образования вакансий по Шоттки. В соответствии с моделью Шоттки [18] процесс образования вакансии в материале происходит на поверхности: атом „выходит“ на поверхность, а образовавшаяся вакансия „уходит“ в глубь материала.

Предположим, что „выход“ атома на поверхность материала происходит безактивационно и энергия образования вакансии соответствует энергии образования участка свободной поверхности, площадь которой отвечает размерам иона [27]. Тогда выражение для энергии образования вакансии по Шоттки для ионов металла  $Q_{Me}^{Sh}$  и кислорода  $Q_O^{Sh}$  можно записать в следующем виде:

$$Q_{Me}^{Sh} = 4\pi\xi\gamma_s r_{Me}^2, \quad (22)$$

$$Q_O^{Sh} = 4\pi\xi\gamma_s r_O^2. \quad (23)$$

Здесь  $\xi$  — числовой коэффициент, зависящий от состояния поверхности материала (обычно предполагается

Таблица 4. Модель „пустого коридора“

Материал	Диффундирующий атом	$\frac{Q^{pmg}}{kT_m}$	$\frac{Q^{Sh}}{kT_m}$	$\frac{Q_{vp}}{kT_m}$	Экспериментальные значения $\frac{Q_v}{kT_m}$ [17,22–24]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O	12.9	8.8	21.9	32.9, 12.5 33.5
	Al	5		13.8	24.7 8.3
MgO	O	8.2	3.6	11.8	17.9 9.8 16.6
	Mg	5.3		8.9	12.8 10.3, 6
UO <sub>2</sub>	O	4.8	2.9	7.7	10.7 3.5
	U	3.2		6.1	14.4 17.7, 11.9
ThO <sub>2</sub>	O	9.4	7.8	17.2	
	Th	9.2		17	8.4 21.4
Al	Al	31.6	10.5	42.1	18.6
Cu	Cu	28.3	9.4	37.7	18.7
Mo	Mo	20	6.8	26.8	17.5
Nb	Nb	23	7.8	30.8	17.5

$\xi \approx 0.5$  [27]),  $\gamma_s$  — энергия свободной поверхности,  $r_{Me}$  и  $r_O$  — радиусы ионов металла и кислорода соответственно.

Значения энергии образования вакансии по Шоттки, вычисленные по формулам (22), (23) для металлических материалов и оксидов металлов, представлены в табл. 3.

Известно, что „металлические“ и „кислородные“ вакансии в оксидах металлов имеют свой знак и заряд в соответствии со стехиометрической формулой оксида [18]. Образование вакансий одного знака может нарушить электронейтральность системы. В этих условиях образование вакансий для ионов металла и кислорода в оксидах взаимосвязано. Предположим поэтому, что в оксиде металла вакансии разного типа образуются не по отдельности, а происходит одновременно образование „комплекса“ вакансий в соответствии с их стехиометрическими коэффициентами:  $x$  вакансий для ионов металла и  $y$  вакансий для ионов кислорода.

В этом случае суммарное значение энергии образования вакансии по Шоттки в оксиде металла  $Me_xO_y$  имеет вид

$$Q^{Sh} = xQ_{Me}^{Sh} + yQ_O^{Sh}. \quad (24)$$

Значения энергий образования вакансий по Шоттки, рассчитанные по формуле (24) с учетом (22) и (23), приведены в табл. 3, 4.

3.1.2. Расчет величин образования вакансий по Френкелю. Известно, что вакансия по Френкелю образуется вместе с междуузлем при перескоке

иона из узла кристаллической решетки в близлежащее междуузельное пространство [18]. Таким образом, энергию образования пары дефектов по Френкелю  $Q^F$  можно представить как сумму двух слагаемых: энергии образования сферической свободной поверхности  $Q_y = 4\pi\gamma_s r_i^2$  с радиусом, соответствующим размеру вакансии, и энергии миграции иона в междуузле  $Q_s$ ,

$$Q^F = Q_y + Q_s. \quad (25)$$

Подробно различные способы расчета энергии миграции иона будут рассмотрены в следующем подразделе. Здесь используем модель „жидкого коридора“. В этой модели энергия активации миграции иона в ближайшее междуузле  $Q_s$  складывается из трех слагаемых: энергии образования „жидкого коридора“  $Q_m$ , энергии активации диффузии в жидкости  $Q_L$  и величины упругой энергии  $W_e$ , связанной с несоответствием размеров иона и междуузлия,

$$Q_s = Q_m + Q_L + W_e. \quad (26)$$

Для оценки величины  $Q_m$  воспользуемся выражением  $Q_m = \lambda\rho V_f^* + \gamma_{s/L} S_f^*$ , где  $V_f^*$  и  $S_f^*$  — объем и площадь „жидкого коридора“.

Величина  $W_e$  в первом приближении равна

$$W_e = K(\Delta V/V)_e^2/2, \quad (27)$$

где  $K$  — модуль всестороннего сжатия [24]. Величина  $(\Delta V/V)_e$  равна разности объемов междуузлия  $V_p$  и объема иона решетки оксида  $V_i$  при нулевой температуре  $(\Delta V/V)_e = (V_p - V_i)/V_p = 1 - (r_i/r_p)^3$ .

Расчеты величин по формулам (25)–(27) показывают, что значения энергий образования вакансий по Френкелю в оксидах металлов находятся в интервале значений  $(30–100)kT_m$  (табл. 5), что существенно превосходит полученные значения энергий образования вакансий по Шоттки (табл. 3, 4). Похожие „высокие“ значения были получены и для металлических материалов (табл. 5). Отсюда следует, что образование вакансий по Френкелю в металлических оксидах, как и в металлах, существенно менее вероятно, чем образование вакансий по Шоттки.

3.1.3. Энергия миграции иона в оксидах металла.

3.1.3.1. Модель „жидкого коридора“. Для расчета энергии миграции ионов в решетке металлических оксидов воспользуемся идеей „жидкого коридора“ изложенной в [20]. Согласно [20], представим процесс миграции иона как его диффузионное движение в расплавленной области, размер которой достаточен для того, чтобы в ней ион мог двигаться и достичь близлежащей вакансии. Такая „расплавленная“ область может быть представлена как цилиндр, площадь основания которого является площадью сечения иона, а высота соответствует межионному расстоянию.

Выражение для энергии миграции  $Q_{mg}$  в этом случае имеет вид

$$Q_{mg}^L = Q_m^L + Q_L. \quad (28)$$

Здесь  $Q_L$  — энергия активации диффузии в расплаве,  $Q_m^L$  — энтальпия образования „жидкого коридора“.

Таблица 5. Энергия образования вакансий по Френкелю в металлах и оксидах металлов

Материал	Диффундирующий атом	$\frac{Q_m}{kT_m}$	$\frac{Q_L}{kT_m}$	$\frac{KQ}{kT}$ [22,26]	$r_p/b$ [20]	$\frac{\Delta V_e}{V}$	$\frac{W_e}{kT_m}$	$\frac{Q^F}{kT_m}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O	9.3	4.7	340	0.06	0.98	164.9	184.1
	Al	3.1	1.4	340	0.06	0.82	113.9	119.4
MgO	O	7.7	8.4	78	0.13	0.9	31.7	57
	Mg	4.7	4.9	78	0.13	0.72	20.4	43.6
UO <sub>2</sub>	O	9.7	8.4	290	0.19	0.76	84.2	104.6
	U	6.2	4.9	290	0.19	0.36	18.7	31
ThO <sub>2</sub>	O	5.6	4.9	276	0.19	0.76	80	95.9
	Th	5.5	4.7	276	0.19	0.75	77.6	93
Al	Al	6	3.8 [19]	102.4	0.23	0.9	41.6	72.4
Cu	Cu	4.7	3.6 [19]	95.9	0.26	0.86	35.7	62.9
Mo	Mo	6	4 [19]	98	0.27	0.86	36.2	60
Nb	Nb	5	4 [19]	69	0.26	0.86	25.5	50

Для оценки  $Q_m^L$ , следуя подходам, развитым в [20], представим энтальпию образования „жидкого коридора“ в виде двух слагаемых (объемной энергии плавления и поверхностной энергии):

$$Q_m^L = \lambda \rho V_L^* + \gamma_{S/L} S_L^* \quad (29)$$

Здесь  $V_L^*$  и  $S_L^*$  — объем коридора и площадь его поверхности. Как уже было отмечено, расплавленная область имеет форму цилиндра ионного радиуса  $r_i$  и длину, соответствующую межатомному расстоянию  $b$ . В этом случае  $V_L^* = \pi r_i^2 b$  и  $S_L^* = 2\pi(r_i^2 + r_i b)$ .

Подставляя в (29) указанные выше соотношения для  $V_L^*$  и  $S_L^*$  получим

$$Q_m^L = \pi r_i^2 b \lambda \rho + 2\pi(r_i^2 + r_i b) \gamma_{S/L} \quad (30)$$

В этом случае выражения для энергии миграции ионов металла  $Q_{Me}^{mg}$  и ионов кислорода  $Q_O^{mg}$  имеют вид:

$$Q_{Me}^{Lmg} = \pi r_{Me}^2 b \lambda \rho + 2\pi(r_{Me}^2 + r_{Me} b) \gamma_{S/L} + Q_{L1}, \quad (31)$$

$$Q_O^{Lmg} = \pi r_O^2 b \lambda \rho + 2\pi(r_O^2 + r_O b) \gamma_{S/L} + Q_{L2}. \quad (32)$$

Таким образом, выражения для энергии активации объемной диффузии ионов металла и кислорода в модели „жидкого коридора“ имеют вид

$$Q_{vL}^{Me} = 4\pi \xi \gamma_S (x r_{Me}^2 + y r_O^2) + \pi r_{Me}^2 b \lambda \rho + 2\pi(r_{Me}^2 + r_{Me} b) \gamma_{S/L} + Q_{L1}, \quad (33)$$

$$Q_{vL}^O = 4\pi \xi \gamma_S (x r_{Me}^2 + y r_O^2) + \pi r_O^2 b \lambda \rho + 2\pi(r_O^2 + r_O b) \gamma_{S/L} + Q_{L2}. \quad (34)$$

Теоретические значения  $Q_{vL}^{Me}$  и  $Q_{vL}^O$ , рассчитанные по формуле (33), (34), представлены в табл. 3.

3.1.3.2. Модель „пустого коридора“. Модель „пустого коридора“ была разработана для описания объемной диффузии атомов в металлах в области температур,

находящихся ниже температуры Дебая [20]. Процесс миграции здесь представлен как безактивационное движение иона внутри полой цилиндрической области, соединяющей ион и вакансию. Геометрические характеристики цилиндрической области в этом случае полностью совпадают с рассчитанными в предыдущем подразделе характеристиками „жидкого“ цилиндра:  $V_p^* = \pi r_i^2 b$  и  $S_p^* = 2\pi(r_i^2 + r_i b)$  [20]. Таким образом, энергия миграции иона в этой модели является энергией образования свободной поверхности площади  $S_p^*$ . В этом случае выражения для энергии миграции иона металла и иона кислорода можно записать следующим образом:

$$Q_{Me}^{pmg} = 2\pi(r_{Me}^2 + r_{Me} b) \gamma_S, \quad (35)$$

$$Q_O^{pmg} = 2\pi(r_O^2 + r_O b) \gamma_S. \quad (36)$$

Здесь  $\gamma_S$  — энергия образования свободной поверхности.

Выражение для энергии активации объемной диффузии в модели „пустого коридора“ можно записать следующим образом:

$$Q_{vp}^{Me} = 4\pi \xi \gamma_S (x r_{Me}^2 + y r_O^2) + 2\pi(r_{Me}^2 + r_{Me} b) \gamma_S, \quad (37)$$

$$Q_{vp}^O = 4\pi \xi \gamma_S (x r_{Me}^2 + y r_O^2) + 2\pi(r_O^2 + r_O b) \gamma_S. \quad (38)$$

Значения энергии активации объемной диффузии, рассчитанные по формулам (37), (38), приведены в табл. 4.

3.2. Безвакансионная модель объемной диффузии (модель „жидкого шара“). Предположим, что для осуществления диффузионного атомного перескока в кристаллической решетке керамики необходимо и достаточно вокруг диффундирующего атома образовать охватывающую первую координационную сферу флуктуацию перехода в жидкую фазу и осуществить диффузионный массоперенос в этой жидкой фазе. В этом случае энергия активации объемной диффузии состоит из двух слагаемых: энергии  $Q_m^f$ , необходимой для того, чтобы расплавить некоторую сферическую область объема  $V^*$ , и энергии активации диффузии в расплаве  $Q_L$ ,

$$Q_v^f = Q_m^f + Q_L. \quad (39)$$

Таблица 6. „Флуктуационная“ модель

Материал	Диффундирующий атом	$\frac{\Delta V}{V}$	$N_O^*$	$R^*/b$	$\frac{Q_m^f}{kT_m}$	$\frac{Q_L}{kT_m}$	$\frac{Q_{vf}}{kT_{m_i}}$	Экспериментальные значения $\frac{Q_v}{kT_m}$ [17,22–24]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O	0.20	4.7	0.43	14.9	4.7	19.5	32.9, 12.5
		0.07	13.5	0.62	34.2	5.1	39.3	33.5
	Al	0.20	0.4	0.19	2.3	1.4	3.7	24.7
		0.07	1.1	0.27	5	2.5	7.5	8.3
MgO	O	0.20	3.7	0.69	16.8	8.4	25.2	17.9
		0.15	4.9	0.76	20.9	9.7	30.6	9.8
		0.25	2.9	0.64	14.2	7.5	21.7	16.6
	Mg	0.20	1.3	0.49	7.9	4.9	12.7	12.8
		0.15	1.8	0.54	9.7	5.7	15.4	10.3
		0.25	1.1	0.46	6.7	4.3	11	6
UO <sub>2</sub>	O	0.20	4.2	0.53	17.8	8.1	25.9	
		0.12	7.2	0.64	26.8	10.3	37.1	10.7
		0.25	3.4	0.5	15	7.3	22.3	3.5
	U	0.20	1.6	0.38	8.5	4.9	13.4	14.4
		0.12	2.7	0.46	12.7	6.5	19.2	17.7
		0.25	1.3	0.36	7.2	4.3	11.5	11.9
ThO <sub>2</sub>	O	0.20	3.4	0.52	10.1	4.9	28.1	
		0.12	5.8	0.63	15.1	6.2	21.4	
		0.25	2.7	0.49	8.5	4.4	12.9	
	Th	0.20	3.2	0.51	9.7	4.7	14.4	
		0.12	5.5	0.61	14.6	6.1	20.7	8.4
		0.25	2.6	0.48	8.2	4.2	12.4	21.4
Al	Al	0.065	15.4	1.24	38.3	6.7	45	18.6
Cu	Cu	0.043	23	1.43	43	3.1	46	18.7
Mo	Mo	0.1	10	1.1	28.4	5.9	34.3	17.5
Nb	Nb	0.06	16.7	1.3	34.3	5.4	39.8	17.5

Вычислим величину  $Q_m^f$ . По аналогии с (29) представим энергию образования жидкой фазы  $Q_m^f$  в виде суммы двух слагаемых: энергии  $W_\lambda = 4\pi R^{*3}\lambda\rho/3$ , которая требуется, чтобы расплавить сферическую область  $V^*$ , и энергии, затрачиваемой на образование поверхности жидкость–кристалл  $W_\gamma = \pi R^{*2}\gamma_{S/L}$ ,

$$Q_m^f = 4\pi R^{*3}\lambda\rho/3 + 4\pi R^{*2}\gamma_{S/L}. \quad (40)$$

В этом случае выражения для энергии активации и объемной диффузии для ионов металла  $Q_{vf}^{Me}$  и ионов кислорода  $Q_{vf}^O$  будут иметь вид

$$Q_{vf}^{Me} = 4\pi R_1^{*3}\lambda\rho/3 + 4\pi R_1^{*2}\gamma_{S/L} + Q_{L1}. \quad (41)$$

$$Q_{vf}^O = 4\pi R_2^{*3}\lambda\rho/3 + 4\pi R_2^{*2}\gamma_{S/L} + Q_{L2}. \quad (42)$$

Выражения для размеров флуктуации  $R_1^*$  и  $R_2^*$  в формулах (41), (42), а также для числа ионов металла и кислорода  $N_{1Me}^*$ ,  $N_{2Me}^*$ ,  $N_{1O}^*$  и  $N_{2O}^*$  имеют вид, аналогичный (8), (9), (11), (15), (16), (18). Таким образом, из (41) и (42) получим следующие выражения для

величин  $Q_{v1}^f$  и  $Q_{v2}^f$ :

$$Q_{v1}^f = 4\pi r_{Me}^2 (N_{1Me}^*)^{2/3} \left( 1 + \frac{y\Omega_O}{x\Omega_{Me}} \right)^{2/3} \times \left( \gamma_{S/L}^0 + \frac{1}{3}\lambda\rho r_{Me} (N_{1Me}^*) \left( 1 + \frac{y\Omega_O}{x\Omega_{Me}} \right)^{1/3} \right) + Q_{L1}, \quad (43)$$

$$Q_{v2}^f = 4\pi r_O^2 (N_{2O}^*)^{2/3} \left( 1 + \frac{y\Omega_O}{x\Omega_{Me}} \right)^{2/3} \times \left( \gamma_{S/L}^0 + \frac{1}{3}\lambda\rho r_O (N_{2O}^*) \left( 1 + \frac{y\Omega_{Me}}{x\Omega_O} \right)^{1/3} \right) + Q_{L2}. \quad (44)$$

Теоретические значения энергии активации объемной диффузии ионов металла и ионов кислорода, рассчитанные по формулам (43), (44), приведены в табл. 6.

#### 4. Обсуждение

Основной результат работы заключается в демонстрации того, что диффузионные свойства принципиально



Таблица 7. Значения энергии активации объемной диффузии для различных оксидных керамик

Оксид	Диффундирующий атом	$T$ , К	$T_m$ , К	$Q_v$ , кJ/mol	$\frac{Q_v}{kT_m}$	Характеристика термической устойчивости	Сингония кристаллической структуры	Стехиометрия оксида [25]	Другие структуры
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
BaO [23]	Ba	1353–1503 623–1353	2193	1059	58.1 2.3	При нагреве ( $T = 773$ К) на воздухе образуется BaO <sub>2</sub>	Тетрагональная	Стехиометрический состав	BaO <sub>2</sub> (тетрагональная)
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [1]	Bi	873–973 983–1053	1098	86.7 276.3	9.5 30.3	При нагреве нестабилен	$\alpha$ -моноклинная, $\gamma$ -кубическая	Нестехиометричность, дефицит кислорода	–
BeO [22]	Be Be O O	2003–2273 1823–2003 1553–1973 1673–2173	2803	151.4 467.2 286.8 206.3	6.5 20.1 12.3 8.9	При прокаливании начинает испаряться около $T \sim 2173$ К	Гексагональная	Незначительные отклонения от стехиометрии	–
HfO <sub>2</sub> [22]	Hf	1973–2310 1973–2310	3123	640 774	24.7 29.8	Термически устойчив	Моноклинная, тетрагональная	Стехиометрический состав	–
CaO [23]	Ca	1173–1913 1738–2033	2853	339.1 144.9	14.3 11.3	Начинает размягчаться при 2073 К	Кубическая	То же	CaO <sub>2</sub> (тетрагональная)
CeO <sub>2</sub> [23]	O	1123–1423	2973	103.8	4.2	Термически устойчив	» »	» »	–
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [23]	Cr	1273–1623	2608	419	19.3	» »	Гексагональная	Незначительные отклонения от стехиометрии	CrO <sub>2</sub> (тетрагональная) CrO <sub>3</sub> (ромбическая)
CoO [23]	Co	1073–1573	2208	144.4	7.9	При 2073 К начинает разлагаться теряя кислород	Кубическая	Нестехиометричность, дефицит металла	–
Cu <sub>2</sub> O [23]	Cu	1073–1323	1515	151.1	12	При нагревании на воздухе устойчив лишь выше 1343 К	» »	То же	CuO (моноклинная)
FeO [23]	Fe	963–1283	1633	126.4	9.3	Термически устойчив выше 843 К	» »	Большой диапазон нестехиометричности, дефицит металла	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (гексагональная) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (кубическая)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [23]	Fe	1203–1543 1223–1323	1839	469 419.5	30.7 27.5	Диссоциирует при 1623–1773 К	$\alpha$ , $\delta$ -гексагональная, $\gamma$ -кубическая	Нестехиометричность, дефицит кислорода	FeO (кубическая) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (кубическая)

Таблица 7 (продолжение).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PbO [23]	Pb	763–843	1159	276	28.7	При нагревании на воздухе окисляется до Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> и нестехиометрических оксидов	Ромбическая, тетрагональная	Стехиометрический состав	Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кубическая)
NiO [23]	Ni	1273–1673 1013–1673 1413–1673	2228	185.1 234.5 500.3	10 12.7 26.8	Термически устойчив	Кубическая	Дефицит кислорода при высоких парциальных давлениях O <sub>2</sub>	–
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [1]	Nb	773–1173	1763	118.1	8.1	Термически устойчив, вблизи T <sub>m</sub> и при плавлении слегка диссоциирует на NbO <sub>2</sub> и O <sub>2</sub>	Моноклинная, гексагональная, ромбическая	Нестехиометричность, дефицит кислорода	NbO (кубическая)
SnO <sub>2</sub> [1,23]	Sn	1273–1533	2273	463 [1] 527 [23]	24.7 27.9	Термически устойчив	Тетрагональная	То же	SnO (тетрагональная)
SrO [1,22,23]	Sr	1723–1873 1473–1673	2923	448.8 [1] 266 [22]	18.5 11	» »	Кубическая	Стехиометрический состав	SrO <sub>2</sub> (тетрагональная)
TiO <sub>2</sub> [1]	Ti	1470–1783	2165	250.8 203.1 234.5 276.3	13.9 11.3 13 15.4	Нагревание выше 2473 К ведет к частичному отщеплению кислорода с образованием Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> и затем Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Тетрагональная ромбическая	Нестехиометричность, дефицит кислорода	TiO (кубическая)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [1,22,23]	Y	1673–2073 1673–1943	2688	183.8 [1] 289.7 [22]	8.2 33	Термически устойчив	Кубическая	Незначительное отклонение от стехиометрии	–
ZnO [1,23]	Zn O	1123–1213 1373–1573	2248	83.7 [1] 1381.6 [23]	4.5 74	Полностью улетучивается при 1643–1673 К	Гексагональная	Стехиометрический состав	–
ZrO <sub>2</sub> [22,23]	O Zr	873–1273 1973–2310	2973	189.7 [22] 387	7.7 15.7	Термически устойчив	Кубическая	Нестехиометричность, дефицит кислорода	–

разных как по структуре, так и по свойствам материалов — керамик и металлов — могут быть описаны в рамках единого подхода.

Сравнение моделей диффузионного поведения керамических и металлических материалов показывает, что в металлах наиболее вероятен сценарий „жидкого коридора“ [20], в то время как в керамиках спектр возможных сценариев оказывается гораздо богаче. Причиной этого являются существенные различия в термодинамических свойствах указанных материалов и геометрических параметров их кристаллической решетки. В табл. 1 приведены характерные значения параметров  $\lambda$ ,  $\gamma_S$ ,  $\gamma_{S/L}$  для металлов и керамик, из анализа которых видно, что приведенные к безразмерному виду термодинамические параметры для керамик заметно выше, чем для металлов (например, для металлов теплота плавления  $\lambda b^3 \rho / kT_m \sim 1-2$  и энергия поверхности раздела жидкость–кристалл  $\gamma_{S/L} b^2 / kT_m \leq 1$ , а для металлических оксидов —  $\lambda b^3 \rho / kT_m \sim 3-15$  и  $\gamma_{S/L} b^2 / kT_m \sim 2-4$ ). В то же время вследствие большей „рыхлости“ кристаллической решетки оксидов отношение размера их ионов к параметру решетки существенно ниже, чем у металлов (для керамик отношение  $r_i/b \approx 0.1-0.4$ , а для металлов —  $r_i/b \sim 0.5$ ). Поскольку в выражениях для  $Q_v$  и  $Q_L$  размеры ионов входят во второй или третьей степени ( $r_i^2$  или  $r_i^3$ ), геометрический фактор может компенсировать различие в термодинамических параметрах керамик и металлов (однако не полностью и не во всех случаях).

Поскольку при описании элементарных диффузионных процессов в керамиках появляется весьма широкий спектр возможностей, возникает проблема разработки критериев отбора наиболее вероятного сценария (модели) для каждого конкретного вида керамики. Это не простая задача и здесь мы опишем лишь первый шаг к ее решению. По нашему мнению, один из возможных критериев отбора модели связан с учетом типа симметрии решетки рассматриваемого оксида. Очевидная идея здесь состоит в том, что „геометрия“ флуктуации должна соответствовать „геометрии“ решетки. В случае оксидов с простой кубической решеткой можно ожидать реализации флуктуаций в виде „цилиндрических коридоров“, т. е. реализацию моделей либо „жидкого“ либо „пустого коридора“ (в зависимости от значений  $\gamma_{S/L}$  и  $\gamma_S$ ). В случае оксидов со сложной кристаллической решеткой вероятной становится безвакансионная модель, когда для осуществления диффузии необходимо образовать флуктуацию плавления, охватывающую первую координационную сферу и требующую значительно большей энергии. При использовании такого критерия для всех четырех подробно рассмотренных в работе керамик может быть получено неплохое согласие теоретических значений  $Q_v$  с экспериментом. Для керамик с простой кубической структурой ( $MgO$ ,  $ThO_2$  и  $UO_2$ ), как и для металлических материалов, работают модели цилиндрического „жидкого“ или „пустого коридора“ (табл. 3, 4).

Для кубической керамики  $ThO_2$  в силу высоких значений энергии свободной поверхности  $\gamma_S$  лучше работает модель „жидкого коридора“, для  $MgO$  и  $UO_2$  — модель „пустого коридора“, так как величина  $\gamma_S b^2 / kT_m$  в этих оксидах примерно в 2 раза ниже, чем в оксиде тория.

Для керамики с некубической гексагональной структурой  $Al_2O_3$  мы использовали безвакансионную модель, которая дает высокие значения  $Q_v$ , соответствующие эксперименту.

Из-за отсутствия необходимых для вычислений значений термодинамических параметров точный расчет энергии активации объемной диффузии в других оксидных керамиках в настоящее время затруднен. Однако анализ приведенных в табл. 7 значений  $Q_v$  для широкого круга оксидных керамик показывает, что за редким исключением предложенный выше критерий хорошо работает. Практически все керамики с кубической структурой имеют сравнительно низкие значения  $Q_v$ , лежащие в интервале  $(10-15)kT_m$ , соответствующие моделям „жидкого“ и „пустого коридора“. В то же время керамики с некубической структурой, как правило, имеют энергию активации объемной диффузии на уровне  $(20-30)kT_m$ , что соответствует безвакансионной модели объемной диффузии. Для ряда некубических кристаллов ( $Bi_2O_3$ ,  $BeO$ ,  $ZnO$ ,  $Cr_2O_3$  и др.) в литературе дан широкий спектр значений энергии активации объемной диффузии, и среди существенно отличающихся друг от друга значений  $Q_v$  можно указать по крайней мере одно, близкое к  $(20-30)kT_m$ , отвечающее указанному критерию. Исключение из указанного правила составляют некубические керамики  $Nb_2O_5$  и  $TiO_2$ , в которых наблюдаются „небольшие“ значения  $Q_v$ . Для объяснения такого поведения необходимо более подробное рассмотрение особенностей структуры этих материалов и введение дополнительных предположений. В системах  $Nb-O$  и  $Ti-O$  кроме некубических структур  $Nb_2O_5$  и  $TiO_2$  существуют кубические структуры  $NbO$  и  $TiO$ . Кроме того, составы оксидов  $Nb_2O_5$  и  $TiO_2$  имеют отклонения от стехиометрии, поэтому в данных оксидах становится возможным сценарий объемной диффузии, характерный для кубических структур. Можно предположить, для нестехиометрических некубических оксидов, для которых существует возможность образования кубических структур, также реализуется сценарий объемной диффузии через образование „жидкого“ и „пустого коридора“.

## 5. Выводы

1. Разработаны феноменологические модели, позволяющие с единых позиций описывать объемную диффузию в металлах и оксидах металлов.

2. Для описания объемной диффузии в металлах и кубических оксидах наиболее эффективны модели „пустого“ и „жидкого коридора“. В этом случае энергия активации объемной диффузии  $Q_v$  „небольшая“ ( $Q_v \sim (10-15)kT_m$ ).

3. Для описания объемной диффузии в некубических оксидах должна быть использована безвакансионная модель „жидкого шара“. В этом случае величина  $Q_v$  имеет высокие значения ( $Q_v \sim (20-30)kT_m$ ).

## Список литературы

- [1] S. Mrowec. *Reactiv. Solids* **5**, 241 (1988).
- [2] R.H. Doremus. *J. Appl. Phys.* **100**, 101 301 (2006).
- [3] A.H. Heuer. *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 1495 (2008).
- [4] M. Hayoun, M. Meyer. *Acta Mater.* **56**, 1366 (2008).
- [5] J.H. Harding. *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 554 (2003).
- [6] A.Y. Neiman. *Solid State Ion.* **83**, 263 (1996).
- [7] E. Chen, T.-L. Tsai, R. Dieckmann. *Solid State Sci.* **10**, 735 (2008).
- [8] M.T. Hutchings. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **2**, 1083 (1987).
- [9] W.M. Robertson. *J. Nucl. Mater.* **30**, 36 (1969).
- [10] S.J. Dillon, M. Tang, W.C. Carter, M.P. Harmer. *Acta Mater.* **55**, 6208 (2007).
- [11] V.V. Hoang, S. Kun Oh. *Physica B* **352**, 342 (2004).
- [12] V.V. Hoang, N.H. Tuan Anh, H. Zung. *Physica B* **390**, 17 (2007).
- [13] C. Dumouchel, S. Grout. *Int. J. Multiphase Flow* **35**, 952 (2009).
- [14] J. Heulens, B. Blanpain, N. Moelans. *Acta Mater.* **59**, 2156 (2011).
- [15] A. Ghoneim, O.A. Ojo. *Comp. Mater. Sci.* **50**, 1102 (2011).
- [16] L.B. Skinner, A.C. Barnes, P.S. Salmon, L. Hennem, H.E. Fischer, C.J. Benmore, S. Kohara, J.K.R. Weber, A. Bytchkov, M.C. Wilding, J.B. Parise, T.O. Farmer, I. Pozdnyakova, S.K. Tumber, K. Ohara. *Phys. Rev. B* **87**, 02 401 (2013).
- [17] А.Н. Лариков, В.И. Исайчев. *Диффузия в металлах и сплавах. Справочник. Наук. думка, Киев (1987). 509 с.*
- [18] Б.С. Бокштейн, А.Б. Ярославцев. *Диффузия атомов и ионов в твердых телах. МИСиС, М. (2005). 362 с.*
- [19] В.Н. Чувильдеев. *Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. Физматлит, М. (2004). 304 с.*
- [20] В.Н. Чувильдеев, Е.С. Смирнова. *ФТТ* **53**, 727 (2011).
- [21] *Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. АРИС, М. (2010). 240 с.*
- [22] А.Р. Андриевский, И.И. Спивак. *Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справ. изд. Металлургия, Челябинск (1989). 368 с.*
- [23] *Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. Металлургия, М. (1969). 456 с.*
- [24] Г.Дж. Фрост, М.Ф. Эшби. *Карты механизмов деформации / Пер. с англ. Л.М. Бернштейна. Металлургия, Челябинск (1989). 328 с.*
- [25] П. Кофстад. *Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов / Пер. с англ. под ред. Н.Н. Семенова. Мир, М. (1975). 398 с.*
- [26] *Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоиздат, М. (1991). 1232 с.*
- [27] Ж. Фридель. *Дислокации. Пер. с фр. Мир, М. (1967). 626 с.*