

В. Зайт

ДИФФУЗИЯ
В МЕТАЛЛАХ

Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen
Herausgegeben von W. Köster

Diffusion in Metallen

Platzwechselreaktionen

Von

Dr. Wolfgang Seith

o. Professor für physikalische Chemie
an der Universität Münster

Zweite, neubearbeitete und erweiterte Auflage
unter Mitarbeit von

Dr. Theodor Heumann

Dozent für physikalische Chemie
an der Universität Münster

SPRINGER-VERLAG
BERLIN - GÖTTINGEN - HEIDELBERG
1955

В. ЗАЙТ

ДИФФУЗИЯ В МЕТАЛЛАХ

ПРОЦЕССЫ ОБМЕНА МЕСТ

ПЕРЕВОД
со второго переработанного
и расширенного немецкого издания
Г. С. КУЛИКОВА И Р. Ш. МАЛКОВИЧА

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
Б. И. БОЛТАКСА

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва, 1958

Темплан 1958 г., № 10

Редакция литературы по физике

Заведующий редакцией
проф. А. А. СОКОЛОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Предлагаемая вниманию советских читателей книга «Диффузия в металлах» написана известным немецким металловедом Вольфгангом Зайтом, посвятившим много лет исследованию диффузионных процессов в металлах и сплавах. Первое издание этой книги вышло в Германии в 1939 г. Настоящее издание является вторым, значительно дополненным и расширенным. В подготовке этого издания принял участие Теодор Хойман.

В отличие от других книг по диффузии, например имеющейся в русском переводе книги Бэррера «Диффузия в твердых телах», ИЛ, 1948 г. или большой монографии Иоста «Диффузия в твердом теле, газах и жидкостях»¹⁾, в которых диффузионные явления в металлах рассматриваются лишь частично и в самой общей форме, настоящая книга полностью посвящена этой проблеме.

Читатель найдет в этой книге подробный и систематизированный обзор результатов исследования процессов диффузии в металлах и сплавах, включая работы последнего времени. обстоятельно рассмотрены процессы диффузии в многофазных системах (гл. 10), эффект Киркендолла (гл. 9), явления переноса компонент в сплавах (гл. 19) и диффузия по границам зерен (гл. 12). Существенное место в книге отведено также различным методам обработки экспериментальных данных и методам вычисления коэффициентов диффузии в металлах и сплавах (гл. 3). Эти главы написаны наиболее содержательно, и приведенный в них большой фактический материал представляет значительный интерес как для чисто научных, так и для прикладных задач.

Весьма подробно автор рассмотрел парциальные коэффициенты диффузии и явления, связанные с различием этих коэффициентов в металлических системах (гл. 9).

Большое внимание автор уделил описанию физической картины и теории процессов обмена мест атомов в кристаллической решетке. Именно эти процессы обуславливают диффузию и ряд других явлений в металлах и сплавах. Кроме общего обзора современной теории диффузии в твердых телах, подробно рассмат-

¹⁾ Jost W., Diffusion in Solids, Liquids and Gases, New York, 1952.

риваются вопросы зависимости коэффициентов диффузии от концентрации и связи между коэффициентами самодиффузии и гетеродиффузии в бинарных твердых растворах.

Книга снабжена большим количеством иллюстративного материала, что облегчает ее чтение.

Следует, однако, отметить, что книга не лишена и недостатков. Некоторые главы, как, впрочем, указывает и сам автор, написаны несколько поверхностно, без должного физического толкования сущности рассматриваемых процессов и явлений. В первую очередь это относится к гл. 14, посвященной влиянию третьей компоненты на диффузию, и к гл. 17, где рассматриваются процессы спекания. Частично этим страдает изложение и некоторых других вопросов.

К сожалению, автору книги, видимо, остались неизвестными многие исследования советских ученых, выполненные в послевоенные годы и имеющие важное значение для более глубокого понимания физической сущности диффузионных явлений в металлах и сплавах.

Перевод книги дается без сокращений и изменений. В отдельных местах лишь сделаны некоторые примечания с ссылками в основном на работы советских авторов, не вошедшие в немецкое издание. Исправлены также некоторые опечатки, встретившиеся в оригинале.

В целом книга представляет несомненный интерес не только для металловедов и металлургов, но и для широкого круга физиков и физико-химиков, работающих над изучением свойств твердых тел.

Перевод гл. 1—9 выполнен Г. С. Куликовым, а гл. 10—21 и Приложения — Р. Ш. Малковичем.

Б. И. Болтакс.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

С момента появления первого издания этой книги прошло 15 лет. Успехи, достигнутые за этот период в области исследования диффузии в металлах, сделали новое издание особенно необходимым, однако изолированное положение Германии в течение ряда лет по отношению к внешнему миру существенно затруднило решение задачи, возникшей перед автором. Потребовалось обработать массу нового материала и увязать его с имевшимися уже данными на основе единых представлений. Кроме того, следовало сохранить ту цель, которая была поставлена в предисловии к первому изданию, — дать общий обзор диффузии в металлах. В связи с этим была сделана попытка обрисовать современное состояние основных представлений в этой области и указать пути дальнейшего их развития.

Книга по характеру изложения может быть полезна не только исследователям, работающим в узкой области диффузии в металлах, но также и металловедам, химикам и физикам. Молодому исследователю эта книга сможет помочь отыскать старые работы, многие из которых в настоящее время малоизвестны.

Что касается гл. 15 — Теория выделения фаз — и гл. 17 — Спекание, — то следует указать, что они отнюдь не претендуют на полноту, поскольку в них рассматриваются лишь те явления и закономерности, которые непосредственно связаны с диффузией. Гл. 18 — Использование процессов диффузии в технике — может показаться слишком бедной, если учесть значение этих процессов при термической обработке металлов. Причина этого заключается в том, что исследователь должен исходить из простых модельных представлений, в то время как практик часто сталкивается со значительно более сложными диффузионными проблемами, которые пока еще могут быть решены лишь эмпирическим путем. Данная книга сможет в некоторой степени помочь ликвидировать этот разрыв между теорией и практикой.

При работе над рукописью большая помощь была оказана мне д-ром Т. Хойманом, который не только принял участие в подборе и критической оценке нового материала, но также подготовил гл. 7—10 и позаботился об единстве математических формулировок.

За помощь при чтении корректуры и подготовке указателей я благодарен д-ру Веферу, Хайнеману, Флетген, Крузе и др. Кроме того, я благодарен издательству Шпрингера за то содействие, которое было оказано при издании этой книги.

Следует указать, что из новейших источников были использованы монография Иоста «Диффузия в твердых телах, жидкостях и газах» и работы Ле-Клэра, опубликованные в сборниках «Progress in Metal Physics».

В. Зайт.

Мюнстер, январь 1955.

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ

Чтобы наглядно продемонстрировать явление диффузии, обычно используется следующий опыт.

В сосуд, содержащий раствор медного купороса, добавляют чистую воду, так чтобы вода находилась над слоем раствора, не смешиваясь с ним. Вначале между голубым раствором медного купороса и водой имеется резкая граница. Однако уже через несколько дней нетрудно наблюдать распространение голубой окраски медного купороса в вертикальном направлении против силы тяжести.

Каждая жидкая система, состоящая из компонент, способных смешиваться друг с другом, и находящаяся в замкнутом пространстве при постоянной температуре, стремится к выравниванию концентраций. Обычно полагают, что тенденция к выравниванию концентраций и связанному с ним выигрышу в энергии является единственной движущей силой диффузии. Однако несостоятельность такого представления нетрудно показать с помощью следующего мысленного эксперимента. Представим себе сосуд, в котором находится раствор соли, причем концентрация раствора во всех точках одинакова. Перегородкой разделим сосуд на две равные части: 1 и 2. Предположим далее, что мы можем наблюдать за всеми растворенными ионами и отмечать те из них, которые находятся в объеме 1. Поскольку все ионы участвуют в совершенно беспорядочном тепловом движении, то после удаления перегородки они будут переходить из одного объема в другой. По истечении некоторого времени в среднем половина отмеченных ионов будет находиться в объеме 2. Таким образом, после установления равенства концентраций диффузия не прекращается, а становится лишь недоступной непосредственному наблюдению. Тем не менее с помощью радиоактивных индикаторов удастся исследовать диффузионные процессы и при полном равенстве концентраций. Для тех диффузионных процессов, которые совершенно не связаны с изменениями концентраций, используется термин «самодиффузия». Таким образом, эти диффузионные процессы в первую очередь обусловлены беспорядочным тепловым движением. В случае жидких и газообразных систем такое представление не вызывает никаких затруднений.

Относительно твердых металлов соответствующие соображения будут изложены ниже.

С понятием о твердом состоянии обычно связываются представления о жесткости и устойчивости формы. В настоящее время известно, что твердые вещества построены из расположенных правильным образом элементарных ячеек, о чем нередко можно судить уже по внешней форме этих веществ. Исследование «тонкой структуры», ставшее возможным благодаря открытиям Рентгена и Лауэ, явилось убедительным подтверждением указанных представлений. Видимое жесткое размещение атомов в кристаллической решетке тем не менее вовсе не исключает известной их подвижности, благодаря чему и становится возможной наблюдаемая на опыте диффузия в твердых веществах.

Диффузию в твердых телах начали исследовать сравнительно поздно, поскольку в течение долгого времени неоспоримым считалось положение «*согрга поп агунт nisi fluida*». Многочисленные факты, свидетельствовавшие о наличии подвижности частиц кристаллической решетки в твердых телах, не учитывались или же совершенно неправильно истолковывались. В то же время в течение многих сотен лет на практике использовались типичные диффузионные процессы, например цементация железа, при которой в железо проникает углерод. Механизм таких процессов долго оставался неизвестным.

Гей-Люссак [1] первым усомнился в абсолютной справедливости положения «*согрга поп агунт nisi fluida*», пользовавшегося тогда всеобщим признанием. Робертс-Аустен [2] указывал, что Фарадей уже в 1820 г. наблюдал образование сплавов твердых металлов. В научной литературе первые сообщения о наблюдении диффузионных процессов в твердых телах относятся уже к восьмидесятым годам прошлого столетия. Шпринг [3], занимавшийся исследованием реакций между твердыми солями, обнаружил также, что если составные части сплавов Вуда или Розе, взятые в виде порошка, спрессовать, а затем нагреть, то они начинают сплавляться уже при температуре плавления соответствующего сплава, хотя каждая из компонент в виде чистого металла находится еще гораздо ниже своей точки плавления. Следует полагать, что при этом уже в твердом состоянии в местах соприкосновения отдельных зерен металла образуются тонкие слои сплавов с низкой температурой плавления. Об аналогичных явлениях сообщали в эти же годы и другие исследователи [4].

Первые систематические исследования диффузии в твердых металлах были начаты Робертс-Аустеном [5], опубликовавшим в 1896 г. свои работы по диффузии золота в твердом свинце. Необходимо особо отметить, что Робертс-Аустен не только установил наличие диффузии, но и определил с большой точностью ко-

эффицент диффузии в этой системе. Несмотря на такие успехи, новой области явлений уделялось вначале мало внимания. Мазинг [6] в 1909 г. в институте Таммана в Геттингене возобновил исследования Шпринга. Было установлено, что соприкасающиеся металлы способны проникать друг в друга и при температурах ниже их точки плавления и тем самым образовывать твердый раствор. Затем из института Таммана вышел еще ряд работ, посвященных вопросу строения кристаллической решетки. В этой области были предприняты и другие исследования. Бруми и Менегhini [7] установили наличие диффузии меди в золото, Рюст [8] — диффузии цинка в медь и латунь. В 1920 и 1921 гг. появился целый ряд сообщений об определении диффузионных постоянных. Эти работы явились основой проводящихся в настоящее время систематических исследований диффузионных процессов в твердых металлах и солях.

Коэффициент самодиффузии впервые удалось измерить Гро и Хевеши [9]; для этой цели они воспользовались диффузией радиоактивного свинца в обычный свинец. Рунге [10] впервые определил важную в техническом отношении величину коэффициента диффузии углерода в железе. Этот коэффициент оказался исключительно большим: при 1000° С он только в 7 раз меньше коэффициента диффузии ионов в водном растворе при комнатной температуре [11]. Такая большая скорость диффузии обусловлена особыми свойствами системы Fe—C, для которой характерно расположение углерода в междуузлиях кристаллической решетки, благодаря чему он может диффундировать по промежуткам между атомами железа. Франкель и Хубен [12], а затем Вейс и Генри [13] определили коэффициенты диффузии золота и серебра.

В заключение следует указать, что исследования диффузионных процессов в твердых кристаллических веществах ведутся одновременно по двум направлениям: первое охватывает металлические элементы и особенно область их технического применения, второе же связано с вопросами электролитической проводимости солей, рассмотрение природы которой приводит к целому ряду ценных теоретических соображений относительно механизма диффузии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gay-Lussac, Ann. Chim. Physique, 17, 221 (1846).
2. Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc., 59, 288 (1896).
3. Spring W., Bull. Acad. Belg., 49, 323 (1880); Ber. 15, 1 (1882).
4. Colson A., Compt. Rend., 93, 1075 (1881).
5. Roberts-Austen, Phil. Trans. Roy. Soc., 187A, 404 (1896).
6. Masing G., Zs. anorg. Chem., 62, 265 (1909).
7. Brumi G., Meneghini E., Rend. Acad. Lincei, Roma, 202, 927 (1911).

8. Rüst E., Naturwiss., 4, 265 (1909).
9. Groh I., Hevesy G., Ann. d. Phys., 65, 216 (1920).
10. Runge I., Zs. anorg. Chem., 115, 293 (1921).
11. Tammann G., Schönert, K., Zs. anorg. Chem., 122, 27 (1922).
12. Fraenkel W., Houben H., Zs. anorg. Chem., 116, 1 (1921).
13. Weiss H., Henry P., Compt. Rend., 175, 1302 (1922).

Глава 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ. УРАВНЕНИЯ ФИКА

Коэффициент диффузии можно определить, пользуясь дифференциальными уравнениями Фика, полученными на основании представлений, аналогичных тем, которыми пользовался Фурье при выводе уравнений теплопроводности. Уравнения Фика применимы в первую очередь к идеальным газам и идеальным растворам. При этом предполагается, что диффундирующие частицы находятся в совершенно беспорядочном тепловом движении и не взаимодействуют друг с другом. Ниже приводится упрощенный вывод уравнений Фика.

Пусть в цилиндре, площадь поперечного сечения которого постоянна, находится раствор вещества, концентрация которого вдоль оси цилиндра неодинакова. Так как растворенное вещество диффундирует из областей с большей концентрацией в области с меньшей концентрацией, то происходит выравнивание концентрации. Количество вещества, проходящее через воображаемое сечение, перпендикулярное к направлению диффузии, пропорционально значению градиента концентрации в этом сечении. Если количество вещества, диффундирующее в единицу времени через площадь q , равно m и имеется градиент концентрации dc/dx , то первый закон Фика можно записать в следующей форме:

$$m = -qD \frac{dc}{dx}, \quad (2.1)$$

где D — коэффициент диффузии, а x — расстояние. Поскольку диффузия происходит в сторону убывания концентрации, а это направление считается положительным, градиенту, стоящему в правой части этого уравнения, приписан знак «—».

Само по себе уравнение (2.1) весьма наглядно, однако для экспериментального определения коэффициентов диффузии оно в общем случае непригодно, так как трудно создать такие условия опыта, при которых можно было бы измерить количество диффундирующего вещества при постоянном градиенте концентрации. Напротив, гораздо легче измерить распределение концентрации вдоль направления диффузии по истечении определенного промежутка времени после начала опыта или проследить изменение концентрации со временем в определенной точке

диффузионного пространства. Чтобы из таких опытных данных вычислить величину коэффициента диффузии, используют так называемое второе уравнение Фика, которое можно вывести из первого уравнения.

Второе уравнение Фика является дифференциальным уравнением второго порядка в частных производных. Оно устанавливает связь между концентрацией c , расстоянием x и временем t . Для вывода этого уравнения рассмотрим элемент объема величиной $q\Delta x$, расположенный в точке x диффузионного пространства.

Количество вещества, которое диффундирует внутрь элемента объема за время Δt через поперечное сечение q в точке x , равно

$$\Delta m_x = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_x q \Delta t. \quad (2.2)$$

Количество вещества, выходящее вследствие диффузии из этого элемента объема в точке $x + \Delta x$, будет соответственно равно

$$\begin{aligned} \Delta m_{x+\Delta x} &= -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x+\Delta x} q \Delta t = \\ &= -D \left\{ \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_x - \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \Delta x \right\} q \Delta t, \end{aligned} \quad (2.3)$$

если, конечно, коэффициент диффузии является постоянной величиной. Следует отметить, что весьма важным начальным условием является постоянство величины q . Разность выражений (2.3) и (2.2) дает изменение количества вещества, находящегося в рассматриваемом элементе объема. Это изменение количества вещества относится к той компоненте, концентрация которой обозначена через c :

$$\Delta m_{x+\Delta x} - \Delta m_x = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \Delta x q \Delta t. \quad (2.4)$$

Поскольку концентрация, по определению, равна количеству вещества, приходящемуся на единицу объема, то из соотношения (2.4) получаем следующее дифференциальное уравнение в частных производных:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}; \quad (2.5)$$

оно и носит название второго уравнения Фика.

Следует еще раз подчеркнуть, что это уравнение справедливо только в том случае, если коэффициент диффузии D не зависит от концентрации. Это условие выполняется, строго говоря, только для самодиффузии. Однако уравнение (2.5) может быть применено в тех случаях, когда разности концентраций малы или когда можно ограничиться приближенными данными. До последних лет

для решения диффузионных задач применялось исключительно это уравнение.

Чтобы использовать уравнение (2.5) для решения конкретных диффузионных задач, необходимо проинтегрировать его при определенных граничных условиях опыта. Простейшими граничными условиями являются следующие. Очень длинный цилиндр с постоянным поперечным сечением разделен в середине плоскостью, перпендикулярной к оси, на два объема. В момент времени $t = 0$ в объеме 2 (при значениях $x < 0$) концентрация всюду равна c_2 , а в объеме 1 (при значениях $x > 0$) она соответствует c_1 . Время диффузии выбирается таким, чтобы изменения концентрации были хорошо заметны в середине цилиндра, а на обоих внешних концах не было заметного изменения концентрации. Такие условия опыта соответствуют диффузии в бесконечном пространстве, а каждый из объемов представляет собой полубесконечное диффузионное пространство. Условие, что в момент времени $t = 0$ имеется резкая граница с большим падением концентрации (между объемами 1 и 2), особенно хорошо выполняется при диффузии в твердых телах вследствие отсутствия конвекционных явлений. Необходимо обратить внимание на то, чтобы при таких опытах в местах соприкосновения диффузионных объемов не было переходных сопротивлений из-за плохого прилегания образцов или окисления соприкасающихся плоскостей.

Исходя из указанных предположений, можно найти соответствующее решение второго уравнения Фика.

Воспользовавшись подстановкой Больцмана

$$\lambda(c) = \frac{x}{\sqrt{t}},$$

можно преобразовать дифференциальное уравнение в частных производных (2.5) в обычное дифференциальное уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{dc}{d\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\frac{dc}{d\lambda} \frac{x}{2t^{3/2}}, \\ D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} &= D \frac{d^2 c}{d\lambda^2} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial x} \right)^2 = D \frac{d^2 c}{d\lambda^2} \frac{1}{t}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Отсюда получаем новое уравнение

$$\frac{dc}{d\lambda} \lambda = -2D \frac{d^2 c}{d\lambda^2}. \quad (2.7)$$

Первую производную $dc/d\lambda$ целесообразно представить следующим образом:

$$\frac{dc}{d\lambda} = A e^{-a\lambda^n}. \quad (2.8)$$

Подставив это выражение в уравнение (2.7), получим

$$Ae^{-a\lambda^n} = 2DAe^{-a\lambda^n} a n \lambda^{n-1}. \quad (2.9)$$

Это уравнение удовлетворяется при значениях $n = 2$ и $a = 1/4D$.
Решение

$$\frac{dc}{d\lambda} = Ae^{-\lambda^2/4D}$$

приводит к интегралу

$$c = A \int_0^\lambda e^{-\lambda^2/4D} d\lambda + B. \quad (2.10)$$

Для удобства интегрирования можно ввести новую переменную

$$\xi = \lambda/(2\sqrt{D}).$$

При этом интеграл (2.10) преобразуется к виду

$$c = A \cdot 2\sqrt{D} \int_0^\xi e^{-\xi^2} d\xi + B = A' \int_0^{\infty/(2\sqrt{Dt})} e^{-\xi^2} d\xi + B. \quad (2.11)$$

Таким образом, интеграл приводится к известному интегралу ошибок Гаусса, для которого не существует аналитического выражения. Если провести интегрирование от 0 до ∞ , то получим

$$\int_0^\infty e^{-\xi^2} d\xi = \frac{\sqrt{\pi}}{2}. \quad (2.12)$$

Промежуточные значения интеграла приводятся обычно в математических таблицах. Целесообразно пользоваться также графическим решением. Окончательное решение уравнения (2.11) можно получить, если выполнить граничные условия, что достигается соответствующим выбором постоянных A и B . Для заданных выше условий

$$t=0 \begin{cases} c=c_1 & \text{для всех } x > 0 \\ c=c_2 & \text{для всех } x < 0 \end{cases}$$

получаем

$$\begin{aligned} c_1 &= B + A' \frac{\sqrt{\pi}}{2}, & c_2 &= B - A' \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \\ A' &= -\frac{c_2 - c_1}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}}, & B &= \frac{c_2 + c_1}{2}. \end{aligned}$$

В соответствии с этим окончательное решение имеет следующий вид:

$$c = \frac{c_2 + c_1}{2} - \frac{c_2 - c_1}{2} \Psi \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \quad (2.13)$$

где

$$\Psi \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty/(2\sqrt{Dt})} e^{-\xi^2} d\xi. \quad (2.14)$$

Во многих случаях в момент $t=0$ концентрация диффундирующего вещества в среде, куда будет происходить диффузия, также равна нулю, т. е. $c_1 = 0$.

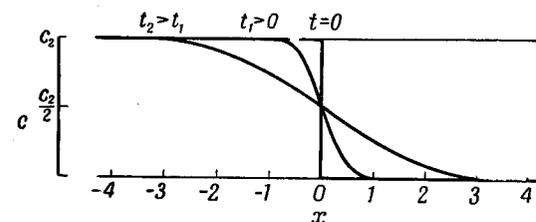
Тогда выражение (2.13) упрощается:

$$c = \frac{c_2}{2} - \frac{c_2}{2} \Psi \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (2.15)$$

$$c = \frac{c_2}{2} \left[1 - \Psi \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad (2.16)$$

$$\frac{c}{c_2} = \frac{1}{2} \left[1 - \Psi \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]. \quad (2.17)$$

Согласно выражению (2.16), концентрация в плоскости $x=0$ остается во время всего диффузионного процесса равной



Фиг. 1. Распределение концентрации вдоль направления диффузии в бесконечном пространстве после разной продолжительности диффузионного отжига.

Показано схематически.

половине исходной концентрации, т. е. $c_0 = c_2/2$. Таким образом, мы можем записать

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \Psi \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) = 1 - \Psi(\xi), \quad (2.18)$$

где

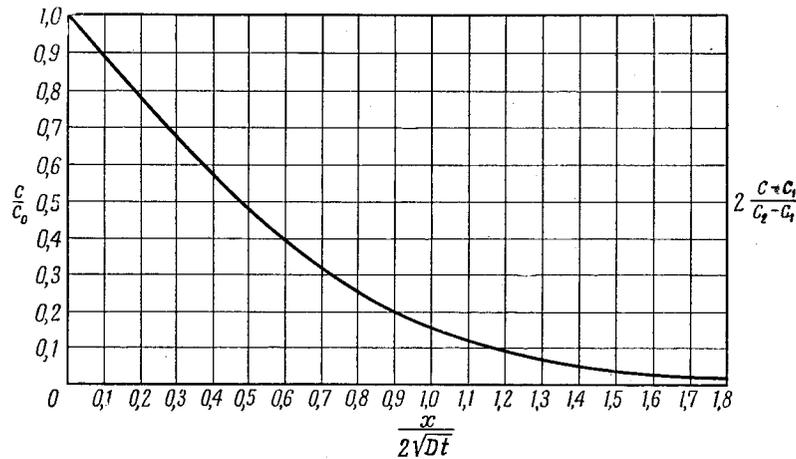
$$\xi = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}.$$

Обе ветви кривой симметричны по отношению к средней точке ординаты, в которой концентрация равна $c_2/2$ (фиг. 1).

Вычисления проводятся следующим образом. На некотором расстоянии x от нулевой плоскости определяется значение концентрации c . Далее находят, какую часть составляет эта концентрация c от c_0 . Затем из графика зависимости

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

по известному значению c/c_0 находят величину $x/(2\sqrt{Dt})$ (фиг. 2). Отсюда, зная глубину диффузии x и время t , нетрудно вычислить и коэффициент диффузии D . В более общем случае на графике (см. фиг. 2) вместо величины c/c_0 откладывается значение $2[(c-c_1)/(c_2-c_1)]$, которое получается из формулы (2.13).



Фиг. 2. Функция ошибок Гаусса.

Мы уже указывали, что концентрация в граничной плоскости $x=0$ всегда остается равной половине исходной концентрации. Рассмотрим плоскость, параллельную граничной плоскости $x=0$, с другой постоянной концентрацией c ; эта плоскость все время будет смещаться относительно первой. Согласно формуле (2.13), в данном случае $x/(2\sqrt{Dt})$ является постоянной величиной. Следовательно, x пропорционален \sqrt{t}

$$x = \text{const} \sqrt{t}, \quad x^2 = \text{const} t. \quad (2.19)$$

Этот закон, называемый параболическим временным законом, или законом \sqrt{t} , часто используется при исследовании диффузионных процессов.

Чтобы вычислить все количество диффундирующего вещества, прошедшее через границу за определенное время, нужно

проинтегрировать кривую $c=f(x)$ от $x=0$ до $-\infty$ или от $x=+\infty$ до 0 . В нашем случае это приводит к выражению

$$\int_0^{\infty} c dx = S = \int_0^t q D \frac{\partial c}{\partial x} dt = q 2t \frac{\partial c}{\partial x} D = 2q c_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}, \quad (2.20)$$

или

$$D = \frac{1}{4} \frac{\pi S^2}{q^2 c_0^2 t}, \quad (2.21)$$

где

$$c_0 = \frac{c_2 - c_1}{2}.$$

Все выражения, которые были здесь приведены для определения коэффициентов диффузии, справедливы только для случая «идеальной» диффузии. Однако, как мы увидим ниже, они могут быть полезны для приближенного решения и реальных диффузионных задач.

До сих пор мы считали, что коэффициент диффузии является постоянной величиной. Последнее не всегда справедливо. Однако, поскольку в технике в большинстве случаев необходимо знать лишь приближенные значения коэффициентов диффузии в специальных системах, простейшие методы оценки сохраняют свое значение.

Если D зависит от концентрации, то второе уравнение Фика следует записать в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right). \quad (2.22)$$

Это уравнение при определенных условиях также имеет решение.

Коэффициент диффузии имеет следующую размерность: $[L^2 T^{-1}]$. В системе CGS он выражается в $см^2/сек$; его также выражают в $см^2/сутки$; эта единица в 86 400 раз больше единицы $см^2/сек$.

Однако коэффициент диффузии является не очень наглядной величиной, поэтому в некоторых случаях для характеристики процессов диффузии используют квадрат среднего смещения

$$\bar{x}^2 = 2Dt, \quad \text{или} \quad D = \frac{\bar{x}^2}{2t}, \quad (2.23)$$

где \bar{x} — среднее смещение всех диффундирующих атомов, соответствующее приблизительно средней глубине проникновения диффундирующего вещества. Эта величина является более наглядной и часто легко поддается оценке. Зная величину \bar{x} , можно по формуле (2.23) грубо определить коэффициент диффузии.

Глава 3

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФфуЗИИ

§ 1. Металлографические и химические методы

В предыдущей главе были изложены некоторые методы расчета и обработки данных диффузионных опытов. Настоящая глава посвящена методике эксперимента. В ней рассматриваются не только современные методы, позволяющие весьма точно определять величину коэффициента диффузии, но также и применявшиеся ранее методы, многие из которых имеют лишь историческое значение, но, тем не менее, могут быть использованы и в настоящее время для проведения прикладных опытов. Поскольку математическая обработка результатов тесно связана с постановкой и условиями эксперимента, то целесообразно в каждом отдельном случае рассматривать эти вопросы совместно с описанием самих опытов, не выделяя их в отдельную главу.

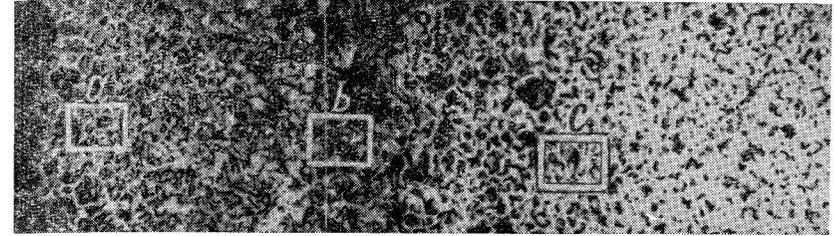
Простейший опыт, с помощью которого можно наблюдать взаимодиффузию двух металлов, заключается в следующем. Металлы приводят в соприкосновение друг с другом и некоторое время отжигают при температуре, которая достаточна для того, чтобы глубина проникновения имела измеримый порядок величины, но которая все же не настолько высока, чтобы между обоими металлами могла возникнуть жидкая фаза. Затем готовят шлифы, перпендикулярные к плоскости раздела этих металлов, и по ним определяют глубину взаимного проникновения. Как уже указывалось ранее, такая методика является достаточно эффективной, если соприкасающиеся металлы образуют твердые растворы. Наиболее очевидные результаты получаются в том случае, когда возможно образование непрерывного ряда твердых растворов при температуре опыта. При этом следует создать условия, исключая возможность появления интерметаллических фаз, так как эти фазы образуют слои, на граничных поверхностях которых нарушается непрерывность распределения концентраций.

Если мы имеем дело только с твердыми растворами, то можно приближенно оценить средний сдвиг атомов по наблюдаемой на шлифе глубине проникновения и отсюда, по формуле (2.23)

$$D = \frac{x^2}{2t},$$

оценить порядок величины коэффициента диффузии.

При соответствующих условиях такие металлографические исследования позволяют не только качественно показать наличие диффузии, но и могут дать сведения о величине концентрации на определенном расстоянии от первоначальной плоскости раздела. Типичным примером исследования такого рода является работа Таммана и Шёнберга [1], в которой изучалась диффузия углерода из паров гексана в железо при 900° С. Было сделано



Фиг. 3а. Структура науглероженного железа в направлении диффузии. Увеличение 50 ×.

предположение, что в поверхностном слое железа концентрация углерода из гексана, разлагающегося на поверхности железа, равна концентрации насыщения при температуре опыта. При таком предположении можно было определить концентрацию углерода в объеме железа, пользуясь шлифом диффузионной зоны. Пример такого определения концентрации представлен



Фиг. 3б. Структурные участки *a*, *b* и *c* науглероженного железа при более сильном увеличении.

Увеличение участков *a*, *b* и *c* 240 ×.

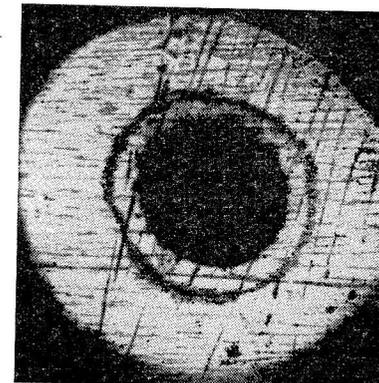
на фиг. 3а и 3б. Здесь показан, во-первых, общий вид всей диффузионной зоны и, во-вторых (в более увеличенном масштабе), вид трех небольших участков: *a*, *b* и *c*. Участок *a* относится к области концентраций, превышающих эвтектическую. Границе этой области соответствует концентрация, приблизительно равная 1,2% С. Второй участок содержит в среднем 0,9% С. Расстояния границ этих участков от плоскости раздела

при 950°C составляют 0,028; 0,063 и 0,147 см. Концентрация во внешнем слое равна 0,37% С, а время диффузии составляет 7200 сек. Это дает нам две отправные точки для расчетов. На расстоянии 0,028 см от граничной поверхности концентрация равна 1,2% С, а в середине второго участка (на глубине 0,045 см) она приблизительно составляет 0,9% С. Воспользовавшись кривой функции ошибок, можно на основании этих данных получить значение коэффициента диффузии углерода в железе при 950°C в пределах от $7,5 \cdot 10^{-7}$ до $8,4 \cdot 10^{-7}$ $\text{см}^2/\text{сек}$.

Примером использования чисто металлографического метода для определения концентрации является исследование диффузии магния и меди в алюминии, выполненное Бриком и Филлипсом [2]. Как известно, растворимость магния и меди в твердом алюминии уменьшается с понижением температуры. Если закалить образец алюминия, в который с поверхности продифундировала медь, то выделения новой фазы не наблюдается. Если же образец отжечь, например, при 350°C , то в слое, где концентрация меди в соответствии с диаграммой состояний превышает 0,42 ат. %, будет наблюдаться выделение новой фазы (CuAl_2). Следовательно, граница выделения CuAl_2 даст то расстояние от поверхности, на котором концентрация меди составляет 0,42 ат. %. В случае отжига при 440°C выделение CuAl_2 наблюдается в слое, где концентрация меди превышает 1,02 ат. %. Время отжига должно, конечно, выбираться таким, чтобы выделение новой фазы было достаточно отчетливым, а продолжающаяся при температуре отжига диффузия меди не вносила бы искажений в первоначальную картину опыта. Рассмотрим следующий пример. Образец, одна половина которого содержала эвтектику $\text{Cu}-\text{Al}$, а другая — чистый алюминий, прогревался в течение 60 час при 540°C . Предельная концентрация меди, которая может быть достигнута во внешнем слое алюминия при этой температуре, составляет 2,29 ат. %. После закалки образец выдерживался еще 8 час при 440°C . После шлифовки и травления образец исследовался под микроскопом. При этом было обнаружено выделение фазы вплоть до глубины 0,018 см. Как следует из диаграммы состояний, концентрация меди на такой глубине должна составлять 1,02 ат. %. На основании этих данных коэффициент диффузии имеет значение $1,29 \cdot 10^{-9}$ $\text{см}^2/\text{сек}$. Если тот же образец выдерживать 50 час при температуре 250°C , то $x = 0,37$ см, $c = 0,30$ ат. % Сu, а $D = 1,33 \cdot 10^{-9}$ $\text{см}^2/\text{сек}$, что находится в хорошем согласии с предыдущим значением коэффициента диффузии.

Согласно работам Таммана [4], травитель перестает при известных условиях действовать на твердый раствор, если достигнуто определенное значение концентрации более благородной компоненты (так называемая граничная концентрация). приме-

нение подходящего травителя при обработке шлифа позволяет во многих случаях установить положение контура граничной концентрации (изоконцентрационного контура травления) в гомогенной фазе. Так, Франкель и Хубен [3] определили этим методом коэффициент диффузии золота в серебре. Для этой цели в отверстие в слитке золота запрессовывалась серебряная проволочка и слиток подвергался многодневному диффузионному отжигу при 870°C . Затем изготавливался шлиф, протравливавшийся в течение 30 мин сернистым аммонием. Авторам удалось определить значения граничных концентраций по двум различным оттенкам шлифа, получавшимся при травлении. Эти значения составляют 6 и 12 ат. % Au. Полученная картина показана в увеличенном масштабе на фиг. 4. Время диффузионного отжига в этих опытах составляло 15 дней. Границы зон, дающие значения c и x , можно было весьма точно измерить. Коэффициент диффузии в радиальном направлении оказался в обоих случаях равным $4,3 \cdot 10^{-10}$ $\text{см}^2/\text{сек}$.



Фиг. 4. Контур граничной концентрации при диффузии золота в серебре (по Франкелю и Хубену).

Однако описанные методы могут быть применены только в некоторых специальных случаях.

Для точных измерений коэффициента диффузии необходимо определять изменение концентрации вдоль всего диффузионного пути. Один из лучших методов сводится к следующему. Цилиндр из одного металла и цилиндр из другого металла или сплава, содержащего этот второй металл, прижимаются друг к другу торцевыми поверхностями и затем подвергаются диффузионному отжигу. После отжига с исследуемых цилиндров на токарном станке последовательно снимаются отдельные слои той или иной толщины, которые подвергаются химическому анализу. Основная трудность этого метода состоит в том, что первоначальная граничная поверхность должна быть перпендикулярна к оси вращения. Кроме того, в случае малой величины коэффициента диффузии с образца необходимо снимать очень тонкие слои, что затрудняет их химический анализ, поскольку приходится иметь дело с малым количеством вещества. Само собой разумеется, чем большее число слоев будет снято с образца, тем точнее будет установлено распределение концентрации. Однако большее число химических анализов сопряжено со значительными затратами времени.

В этом отношении более пригоден количественный спектральный анализ, позволяющий весьма быстро исследовать очень тонкие слои. За последние годы метод спектрального анализа был значительно усовершенствован, так что во всех случаях точность измерений коэффициента диффузии этим методом является вполне достаточной. Измерение коэффициента диффузии этим методом несложно и производится следующим образом. Цилиндрический образец, как было описано выше, обтачивают на станке с торцевой стороны, снимая тонкие слои вещества. После снятия каждого слоя торцевую плоскость используют в качестве электрода для создания искрового разряда. Вторым электродом служит какой-либо другой спектрально чистый металл. Необходимо при этом обращать внимание на то, чтобы искровой разряд по возможности меньше проникал в объем металла. Во многих случаях удается резко сократить время, необходимое для анализа, если не подвергать снятые слои химическому анализу, а производить спектральное исследование растворов этих слоев. Здесь мы не можем подробно останавливаться на спектроскопических методах исследования. Их описание детально изложено в работе [5].

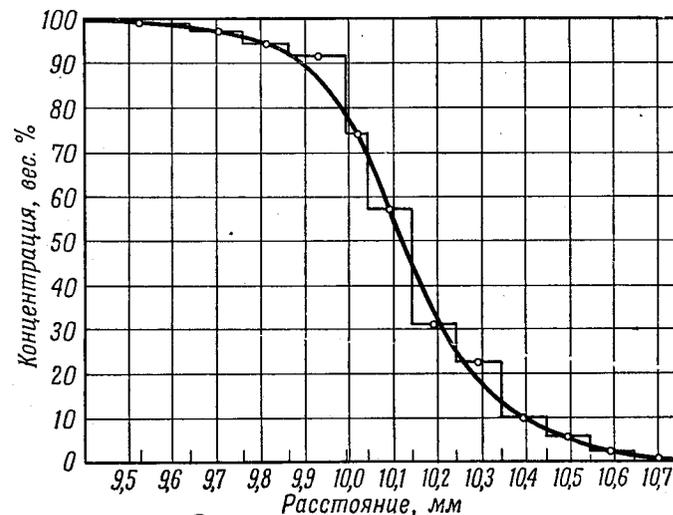
Результаты анализа последовательно снятых слоев откладываются на графике в виде зависимости концентрации от глубины проникновения. При этом необходимо учитывать, что концентрации, полученные из данных химического анализа, являются средними значениями для диффузионных слоев конечной толщины. Пример построения кривой $c = f(x)$ по усредненным значениям концентрации приведен на фиг. 5. Пользуясь такой экспериментальной кривой, можно, как уже указывалось на стр. 18, с помощью интеграла ошибок Гаусса вычислить значение коэффициента диффузии. Однако следует обратить особое внимание на два обстоятельства. Во-первых, время диффузии должно выбираться таким, чтобы на противоположных концах образцов не было изменений концентрации (благодаря диффузии через весь образец), иначе условие безграничности протяженности диффузионного пространства перестает быть справедливым, и тогда следует пользоваться решением диффузионного уравнения для конечных образцов (см. ниже). Во-вторых, кривая $c = f(x)$ должна быть симметричной относительно первоначальной плоскости раздела. Несоблюдение этого условия свидетельствует о зависимости коэффициента диффузии от концентрации, к подробному рассмотрению которой мы возвратимся позднее.

Другой метод вычисления коэффициента диффузии с помощью кривой $c = f(x)$ описан Грубе [6]. Этот метод сводится к следующему. Через точку, соответствующую первоначальной плоскости раздела, проводится касательная к кривой $c = f(x)$ и

фиксируется точка x_0 пересечения касательной с осью абсцисс. Коэффициент диффузии при этом рассчитывается по формуле

$$D = \frac{x_0^2}{\pi t}. \quad (3.1)$$

Особое преимущество представляет использование так называемой вероятностной бумаги. На ней по оси абсцисс в линейном



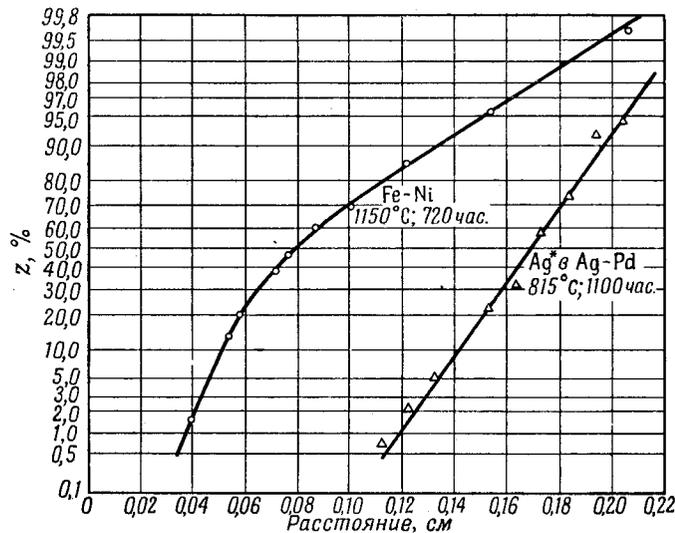
Фиг. 5. Кривая $c = f(x)$, построенная по результатам опыта.

масштабе откладывается расстояние x , а по оси ординат в масштабе, соответствующем функции ошибок Гаусса, — величина z , определяемая соотношением

$$z = \frac{c - c_1}{c_2 - c_1} \cdot 100,$$

где c — измеренная концентрация, c_1 — основная концентрация, c_2 — исходная концентрация. Верхняя половина координатной сетки является зеркальным отображением нижней по отношению к значению $z = 50$. В областях больших и малых значений z по характеру самой функции ошибок имеет место растяжение кривых, вследствие чего интерпретация опытных данных в этих областях не является достаточно надежной. Поэтому целесообразно ограничиться интервалом от $z = 10$ до $z = 90$. На фиг. 6 приводятся два примера использования этого метода для вычисления коэффициента диффузии. При самодиффузии серебра

в сплаве Ag—Pd коэффициент диффузии является величиной, естественно, не зависящей от z . На графике в этом случае получается прямая линия. Напротив, в системе Fe—Ni коэффициент диффузии заметно меняется с концентрацией, и на графике получается кривая. Менее крутая часть этой кривой соответствует большему коэффициенту диффузии, а более крутая часть — меньшему коэффициенту диффузии. По положению экспериментальных точек на таком графике можно судить о том, зависит или



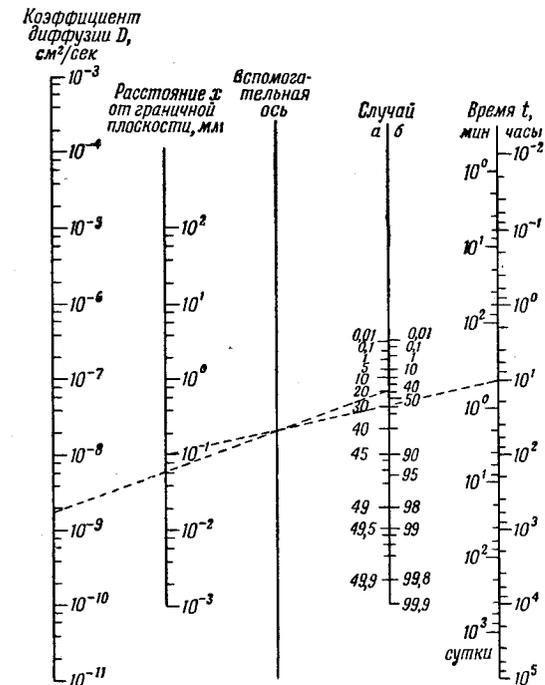
Фиг. 6. Кривые $c = f(x)$, отложенные на вероятностной бумаге.

не зависит измеряемый коэффициент диффузии от концентрации. Кроме того, при таком графическом построении разброс экспериментальных точек уменьшается.

Следует еще остановиться на одном малоизвестном методе вычисления коэффициента диффузии с помощью номограммы¹⁾. Эта номограмма (фиг. 7) состоит из четырех параллельных осей, на которых нанесены коэффициент диффузии D , расстояние x от граничной плоскости, величина c/c_2 (или c/c_0) и время t . Кроме того, имеется еще вспомогательная ось. Для определения коэффициента диффузии D на соответствующих осях откладываются экспериментальные данные для времени t и расстояния x и отмеченные точки соединяются прямой линией. При этом необходимо различать два случая. В одном из них для определенного рас-

¹⁾ Göhler, частное сообщение.

стояния от граничной плоскости задается величина c/c_2 , а в другом — c/c_0 . На одной из осей номограммы отложены эти значения, увеличенные в 100 раз (а и б). Затем через точку на этой оси, соответствующую заданному значению c/c_2 (или c/c_0), и через точку пересечения первой прямой со вспомогательной осью



Фиг. 7. Номограмма для вычисления коэффициента диффузии (по Геллеру).

Случай а: по оси откладывается величина c/c_2 — отношение измеренной концентрации к исходной концентрации. Случай б: по оси откладывается величина c/c_0 — отношение измеренной концентрации к концентрации в граничной плоскости.

проводится вторая прямая до пересечения с осью коэффициентов диффузии (фиг. 7). Координата этого пересечения и является искомым значением коэффициента диффузии.

Приведенный на фиг. 7 пример относится к тому случаю, когда после десятичасового диффузионного отжига концентрация диффундирующего вещества на расстоянии 0,1 мм от граничной плоскости составляла 20% от исходной концентрации, или 40% от концентрации в граничной плоскости. Коэффициент диффузии в этом случае оказался равным приблизительно $2 \cdot 10^{-9}$ см²/сек.

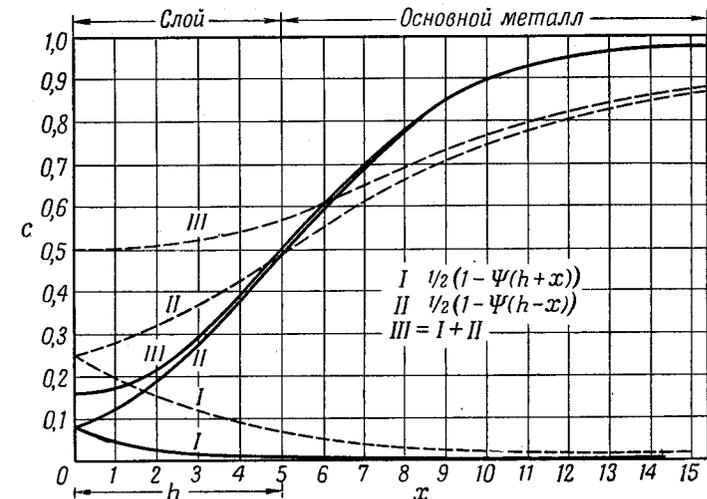
Методика определения коэффициента диффузии, которая не требует соблюдения условия бесконечности диффузионного полупространства и не сопряжена с необходимостью анализа тонких слоев, была разработана Стефаном [7] и Кавальки [8] (см. также работу [9]). В этом методе используются два цилиндрических образца различной длины, более короткий из которых (его длина составляет $1/4$ от общей длины обоих образцов) содержит сплав с диффундирующим веществом. После диффузии весь образец разрезается на четыре одинаковые части, которые затем подвергаются анализу. Далее рассчитывают, какую долю от общего количества диффундирующего вещества содержит каждая из четырех частей образца. Из таблиц Стефана и Кавальки (см. Приложение) получают четыре значения для величины $h/(2\sqrt{Dt})$, по которым можно определить четыре значения коэффициента диффузии D . Если коэффициент диффузии не зависит от концентрации, то все четыре значения для D должны быть равны. Этот метод первоначально применялся для диффузионных измерений в водных растворах, но оказался пригодным также и для металлов.

Для исследования диффузии золота в серебре Иост [10] воспользовался тонкой золотой фольгой, которая электролитически покрывалась слоем серебра толщиной 10^{-3} — 10^{-6} см. Толщина же золотой фольги составляла 0,03 см. Золото относительно быстро диффундировало через слой серебра, и когда поверхностная концентрация достигала значения 6 ат. % Au, фольга подвергалась травлению сернистым аммонием и исследовалась по методу определения контура граничной концентрации. Позднее эта методика была усовершенствована [11] следующим образом. На золотую или серебряную проволоку, легированную металлом, диффузия которого подлежала исследованию, наносился электролитическим путем тонкий слой чистого золота или серебра. Изменение концентрации на внешней стороне тонкого слоя благородного металла исследовалось путем рентгенографического определения постоянных решетки. Рентгеновское излучение мало проникает при этом в глубь металла, так что измеряемая концентрация относится к очень тонкому внешнему слою. Этот метод определения концентрации во многих случаях является исключительно точным.

Решение второго уравнения Фика при граничных условиях, соответствующих вышеизложенному опыту, имеет вид

$$c_{Ag} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left\{ \int_0^{\frac{h+x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\xi^2} d\xi + \int_0^{\frac{h-x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\xi^2} d\xi \right\}, \quad (3.2)$$

где $x = h$ — толщина слоя серебра и c_{Ag} — относительная концентрация серебра. В соответствии с выражением (3.2) можно представить себе, что диффузия происходит вначале как в бесконечном полупространстве, пока диффузионная волна не достигнет внешней границы слоя серебра. Затем, как видно из фиг. 8, диффузионный поток отражается в обратном направлении.



Фиг. 8. Распределение концентрации при диффузии в полубесконечном пространстве.

Сплошные кривые соответствуют моменту времени t_1 ; пунктирные — моменту времени t_2 . При этом $t_2 > t_1$, а $c = 1 - c_{Ag}$.

Распределение концентрации в этом случае аналогично распределению концентрации при диффузии в бесконечном полупространстве, с тем только отличием, что кривую $c = f(x)$ во внешнем граничном слое ($x = 0$) нужно прервать и продолжить в обратном направлении. Истинное значение концентрации находится суммированием прямой и обратной ветвей кривой $c = f(x)$ (кривая III на фиг. 8). На внешней граничной поверхности концентрация в 2 раза больше концентрации на таком же расстоянии при диффузии в бесконечном полупространстве. Величина dc/dx , согласно выражению (3.2), при $x = 0$ равна нулю, так что концентрация в том тонком граничном слое, который играет роль в рентгенографических исследованиях, может считаться постоянной. Из формулы (3.2) для изменения поверхностной концентрации со временем вытекает соотношение

$$c_{Ag} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{h}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\xi^2} d\xi = \Psi\left(\frac{h}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (3.3)$$

Следует отметить, что благодаря незначительной толщине используемого слоя этим методом удастся измерять исключительно малые по величине значения коэффициентов диффузии. В случае диффузии в системе Au — Ag с резким контуром граничной концентрации (6 ат. % Au) соотношение (3.3) упрощается:

$$c_{Ag} = 0,94 = \Psi\left(\frac{h}{2\sqrt{Dt}}\right).$$

Отсюда получается очень простая формула для расчета коэффициента диффузии

$$D = \frac{h^2}{7,08 t}. \quad (3.4)$$

В одном из опытов Йоста таким путем было определено, что при температуре 218°С коэффициент диффузии золота в серебре равен $6,4 \cdot 10^{-17}$ см²/сек. Толщина слоя составляла при этом $1,4 \cdot 10^{-6}$ см.

В описанных выше методах речь шла об определении концентрации на некотором расстоянии от первоначальной границы. Однако в ряде случаев легче измерить общее количество вещества, продиффундировавшего в течение опыта через определенное сечение. Если в качестве такого сечения выбрать первоначальную поверхность раздела, то это означает, что нужно измерить количество вещества, продиффундировавшего из одной диффузионной области в другую. Для этого надо определить либо уменьшение количества диффундирующего вещества в одной области, либо увеличение его в другой. Обязательным условием применимости этого метода является однозначность расположения граничной поверхности и возможность точной фиксации ее по окончании диффузионного опыта. Поскольку величина dc/dx достигает на граничной поверхности своего максимального значения, то небольшая ошибка в определении положения этой поверхности может привести к сравнительно большой ошибке при определении коэффициента диффузии. Пластинки из сульфидов серебра и меди, использованные в опытах Тубандта, Рейнгольда и Йоста [12], настолько точно отделялись друг от друга даже после длительного отжига, что коэффициент диффузии можно было рассчитать по изменению веса отдельных пластинок. Для металлических образцов описанный метод менее пригоден, так как образцы прочно свариваются друг с другом.

Однако этот метод можно с успехом использовать и в том случае, если плоскость диффузионной границы является одновременно границей фаз. Последнее встречается, например, в том случае, когда вещество диффундирует из газа в металл или, наоборот, переходит из металла в газовую фазу [13—16]. Следует подчеркнуть, что в этом случае результаты измерений зависят

не только от скорости диффузии в объеме образца, но и от скорости реакции на границе фаз.

Коэффициенты диффузии можно здесь измерить лишь при условии, если: 1) концентрация на граничной поверхности остается строго постоянной и 2) поверхностная реакция протекает значительно быстрее, чем диффузия в объеме образца.

Далее необходимо иметь в виду, что в практике обычно приходится сталкиваться не только с плоскими поверхностями, но и со сферическими, цилиндрическими, а также с поверхностями тонких пластинок (фольги) [17, 18]. При диффузии через плоскую граничную поверхность вычисление коэффициента диффузии сводится только к интегрированию кривой $c = f(x)$; уравнение (2.20) для этого случая было уже выведено ранее. Ниже приводятся формулы для вычисления коэффициента диффузии в указанных выше случаях (сфера, цилиндр, тонкая пластинка) при условии, что диффундирующее вещество испаряется в вакуум из гомогенных образцов.

а) Диффузия из шара

$$\frac{\bar{c} - c_e}{c_a - c_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{v=1}^{v=\infty} \frac{1}{v^2} e^{-v^2 t/\tau}. \quad (3.5)$$

Для больших времен можно положить

$$\frac{\bar{c} - c_e}{c_a - c_e} \approx \frac{6}{\pi^2} e^{-t/\tau}, \quad (3.6)$$

где c_a и c_e — граничные концентрации, т. е. начальная и конечная концентрации при бесконечно большой продолжительности опыта, \bar{c} — средняя концентрация для времени t . Значение τ связано с коэффициентом диффузии D и радиусом шара R соотношением

$$\tau = \frac{R^2}{\pi^2 D}. \quad (3.7)$$

б) Диффузия из пластины или из цилиндра

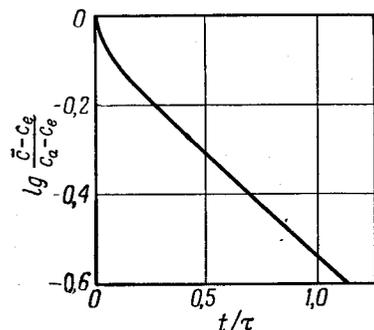
Чтобы получить пригодные соотношения для вычисления коэффициента диффузии из пластины или из цилиндра, необходимо сделать некоторые упрощающие предположения. Будем считать, что толщина пластины a мала по сравнению с ее длиной и шириной, а радиус цилиндра R мал по сравнению с его длиной. При этих предположениях формулы принимают следующий вид: для пластины

$$\frac{\bar{c} - c_e}{c_a - c_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{v=0}^{v=\infty} \frac{1}{(2v+1)^2} e^{-(2v+1)^2 \frac{\pi^2 D}{a^2} t} \approx \frac{8}{\pi^2} e^{-t/\tau}; \quad (3.8)$$

для цилиндра

$$\frac{\bar{c} - c_e}{c_a - c_e} = \sum_{v=0}^{\infty} \frac{4}{\xi_v^2} e^{-\xi_v^2 \frac{D}{R^2} t} \approx \frac{4}{2,405^2} e^{-t/\tau} \quad (3.9)$$

Значения ξ в уравнении для цилиндра являются нулевыми корнями функции Бесселя: 2,405; 5,520; 8,654... При достаточно больших t благодаря хорошей сходимости ряда необходимы лишь первые члены. В большинстве случаев можно удовлетво-



Фиг. 9. Функция t/τ [см. уравнение (3.8)].

Диффузия из пластины.

Для получения численных значений коэффициента диффузии из экспериментальных данных удобно поступать следующим образом. Взяв логарифм от обеих частей уравнений (3.6), (3.8) и (3.9) (предполагается длительное время опыта), получим

$$\lg \frac{\bar{c} - c_e}{c_a - c_e} = -\text{const} - 0,434 \frac{t}{\tau} \quad (3.12)$$

Затем на графике наносят значения $\lg[(\bar{c} - c_e)/(c_a - c_e)]$ в зависимости от t и получают кривую, аналогичную той, которая изображена на фиг. 9. Наконец, по двум точкам прямолинейной части этой кривой вычисляют τ [19]. В качестве примера использования этого метода приведем, во-первых, диффузию цинка в латуни, исследованную Даном [20], и, во-вторых, диффузию железа в вакуум из раскаленной вольфрамовой проволоки, исследованную Ван-Лимптом [16]. В последней работе выведены аналогичные формулы.

В первом примере [20] латунный образец заданной формы помещался в откачанную и отпаянную кварцевую трубку, которая устанавливалась в электрической печи таким образом, что один ее конец с образцом находился в середине печи, а другой — оставался снаружи при комнатной температуре. Поэтому в трубке

рваться даже одним первым членом. Для величины τ имеем следующие выражения: для пластины

$$\tau = \frac{a^2}{\pi^2 D}; \quad (3.10)$$

для цилиндра

$$\tau = \frac{R^2}{2,405^2 D}; \quad (3.11)$$

для шара

$$\tau = \frac{R^2}{\pi^2 D}. \quad (3.7)$$

Для получения численных значений коэффициента диффузии

устанавливалось низкое давление паров цинка, и диффундировавший из латуни цинк осаждался на холодной части трубки. Как мы увидим ниже, «холодный конец» можно поддерживать при определенной температуре и тем самым задавать определенное давление паров цинка и определенную концентрацию во внешнем слое образца, что позволяет работать в соответствующих областях концентраций (Зайт и Краус [15]). Опыт можно также провести в обратном порядке, предоставив цинку диффундировать в медь или латунь.

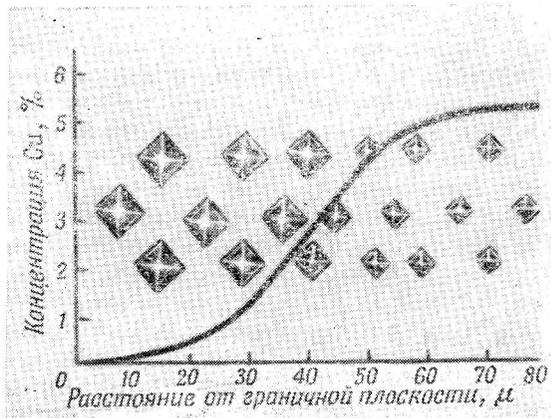
Следует отметить, что при использовании этого метода не требуется проводить анализ образцов — достаточно лишь определить изменение их веса в результате опыта. Этот метод, однако, применим только в том случае, когда компоненты сплава обладают резко различающимися упругостями паров¹⁾.

Необходимо указать, что совсем не обязательно, чтобы диффундирующее вещество находилось в газовой фазе в чистом виде — оно может также входить в качестве компоненты в состав легко разлагающегося в газовой фазе соединения. Это, например, имеет место в процессе цементации железа, когда железо прогревают в парах CO, CH₄, C₆H₆, а также при азотировании железа в NH₃. По данным работы [21], в железо может также диффундировать хром из CrCl₂.

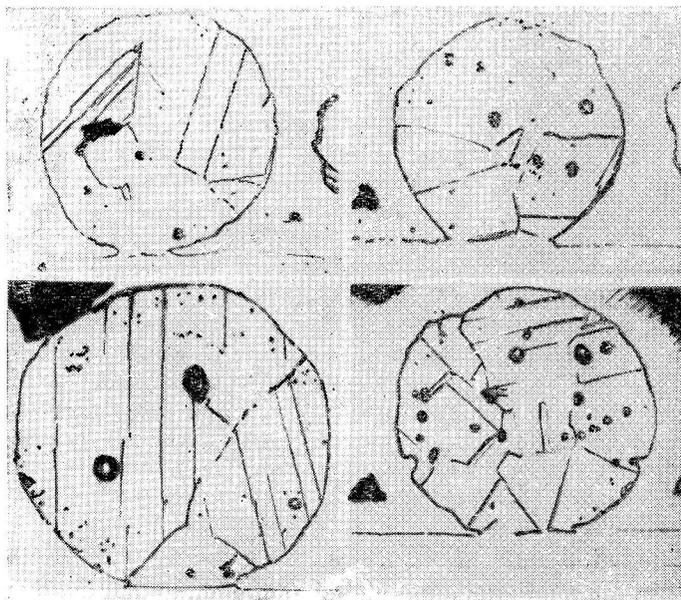
§ 2. Физические методы

Кроме химического анализа, для определения концентрации можно воспользоваться также измерениями электропроводности. Так, Рунге [34] измерял уменьшение электропроводности железной проволоки в результате радиального проникновения углерода в эту проволоку. Так как уменьшение электропроводности приблизительно пропорционально концентрации углерода, то по величине этого уменьшения можно непосредственно рассчитать среднюю концентрацию углерода. При этом безразлично, распределен ли углерод в железе равномерно или же от поверхности проволоки имеет место падение концентрации. Зайт и Кубашевский [35] использовали измерения электропроводности для определения концентрации при несколько иной постановке опыта. В этом случае диффузия углерода происходила вдоль оси железной проволоки. По окончании диффузии двухзондовым методом с помощью моста Томсона исследовалась электропроводность последовательно расположенных коротких участков проволоки. Длина этих участков выбиралась таким образом, чтобы расчет

¹⁾ Методика измерения диффузионных характеристик сплавов путем изучения испарения летучей компоненты в вакуум разработана С. Герцике-ном и его сотрудниками. Ими же дано математическое обоснование этого метода и расчетные таблицы [62]. — Прим. ред.



Фиг. 10. Картина распределения микротвердости и концентрации (по Бюкле).



Фиг. 11. Спекание шарика с подложкой (по Кучинскому).

Увеличение 350 х.

коэффициента диффузии можно было проводить по таблицам Стефана и Кавальки¹⁾.

Следующим методом, оправдавшим себя в целом ряде специальных случаев, является метод измерения микротвердости, использованный впервые Бюкле [22, 23]. Этот метод основан на том, что во всех твердых растворах, полученных из чистых металлов, твердость возрастает с увеличением концентрации. Так как размер отпечатков микротвердости на металлических шлифах составляет всего несколько микрон, то этот метод применим для исследования распределения концентрации даже при весьма малой глубине проникновения диффундирующего вещества. Более всего он пригоден в области малых концентраций. Картина распределения микротвердости приводится на фиг. 10. Подробности будут изложены ниже, при обсуждении результатов измерений.

Кучинскому [24] удалось без применения радиоактивных индикаторов измерить коэффициенты самодиффузии серебра и меди, исследуя спекание маленьких шариков с плоской пластиной или проволокой со стержнем, на который они намотаны. На фиг. 11 изображен процесс спекания шарика с подложкой, а на фиг. 12 схематически представлены измеряемые под микроскопом параметры, характеризующие этот процесс. Здесь $2x$ — диаметр, или поперечник, поверхности спекания для времени спекания t и радиуса шарика или проволоки a . Предположив, что процесс спекания происходит только благодаря объемной диффузии, Кучинский получил соотношения для шарика

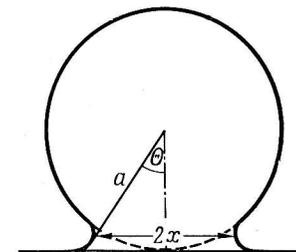
$$\left(\frac{x}{a}\right)^5 = \frac{40\sigma\delta^3}{kTa^3}Dt, \quad (3.13)$$

для проволоки

$$\left(\frac{x}{a}\right)^5 = \frac{80\pi}{3} \frac{\sigma\delta^3}{kTa^3}Dt, \quad (3.14)$$

где δ — расстояние между атомами, σ — поверхностное натяжение, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, D — коэффициент самодиффузии.

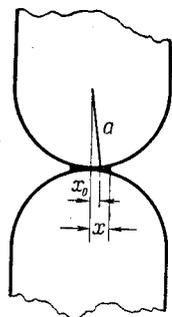
Далее Кучинский показал, что при высоких температурах x действительно определяется корнем 5-й степени из времени спекания. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что процесс



Фиг. 12. Схематическое изображение спекания шарика с пластиной.

¹⁾ Таблицы приведены в конце книги.

спекания является процессом чисто объемной диффузии. Неблагоприятным обстоятельством при вычислении коэффициента диффузии по этому методу является то, что величина поверхностного натяжения для большинства металлов в твердом состоянии еще не известна. Поэтому приходится подставлять значение поверхностного натяжения для расплавленного состояния. Впрочем, ошибка, вносимая при этом в вычисления, по-видимому, невелика. На упомянутой работе мы еще раз остановимся при рассмотрении процессов спекания.



Фиг. 13. К расчету сопротивления касания (по Кучинскому).

В более позднем исследовании [25] Кучинский предложил вместо трудоемкого микроскопического измерения проводить измерение электрического сопротивления контакта шарика с поверхностью подложки. Радиус x поверхности спекания можно исключить из уравнения (3.13), используя соотношение

$$c_j = 2\lambda x, \quad (3.15)$$

где λ — удельная электропроводность образца, c_j — величина, обратная сопротивлению зоны соприкосновения. При этом предполагается, что сопротивление контакта шарика с подложкой до прогрева очень велико. Однако нельзя считать его бесконечным, поскольку даже слабый прижим

шарика к подложке способствует образованию контактной зоны конечной протяженности. Поэтому учет начальной площади касания, радиус которой равен x_0 , а обратное сопротивление соответствует c_j^0 (фиг. 13), даст более правильный результат при расчете коэффициента диффузии этим методом.

Согласно Кучинскому, имеет место следующее соотношение:

$$c_j = c_j^0 \left[1 + \left(\frac{24A^5}{c_j^{05}} \right)^{1/3} t^{1/3} \right], \quad (3.16)$$

где

$$A = \frac{40\sigma\delta^3}{kT} (a - x_0)^2 D. \quad (3.17)$$

При отсутствии радиоактивных изотопов можно использовать стабильные изотопы и для определения концентраций применить масс-спектрометр. Этим методом Джонсон [26] определил скорость диффузии в меди изотопов никеля Ni^{58} , Ni^{60} и Ni^{62} . При этом никель в снятых с образца слоях переводился в карбонил никеля, который и вводился в масс-спектрометр. Таким образом удалось показать, что коэффициент диффузии обратно пропорционален корню квадратному из массы.

Рассмотренные выше методы определения коэффициента диффузии ограничены большей частью областью высоких темпера-

тур, при которых скорость обмена мест имеет величину, достаточную для возникновения измеримых различий концентрации. За последнее время измерения распространились также на область более низких температур, вплоть до температур ниже комнатной. Используемая при этом методика связана с измерениями времен релаксации и развита теоретически и экспериментально рядом исследователей (см. работы [27—32, 40]). Она основана на том, что упругое последствие, внутреннее трение и испарение у металлов происходят вследствие стремления растворенных в металле чужеродных атомов при приложении внешних воздействий занять энергетически более выгодное положение в новом месте решетки. Таким образом, эти процессы соответствуют обмену мест между атомами при диффузии. Подлежащие измерению времена релаксации τ_R связаны со средним временем оседлой жизни τ соответствующих атомов соотношением

$$\tau = \alpha \tau_R, \quad (3.18)$$

где α — коэффициент, который зависит от симметрии решетки и может быть в каждом данном случае вычислен. Коэффициент диффузии можно найти из соотношения

$$D = \beta \frac{d^2}{\tau}; \quad (3.19)$$

здесь β — численный множитель, d — длина пробега («перескока»).

Времена релаксации можно определить различными способами, причем выбор того или иного способа зависит от самой величины времени релаксации. Для больших времен релаксации (больше 1 сек) пригодно измерение упругого последствия, для времен релаксации порядка 1 сек — измерение внутреннего трения, тогда как для малых времен (до 10^{-3} сек) применим магнитный метод. Таким путем удастся измерить коэффициенты самодиффузии в сплавах вплоть до значения 10^{-20} см²/сек. Детали этого метода будут изложены ниже.

В заключение отметим, что Кремеру [33] удалось установить наличие самодиффузии твердого водорода при 11,8° К. Коэффициент самодиффузии был определен из хода реакции орто-пара-превращения водорода; он оказался равным $3 \cdot 10^{-22}$ см²/сек.

Специальные методы измерения коэффициента самодиффузии в полупроводниковых материалах описаны Данлэпом [36], Данлэпом и Брауном [37], Фуллером [38], Шокли и др. [39]. При диффузии в полупроводник доноров или акцепторов в нем наблюдаются изменения полупроводниковых свойств (возникновение p - n -перехода), которые позволяют рассчитывать величину коэффициента диффузии. Ряд измерений был проведен на германии (см. табл. 1). Данные, полученные таким методом для

коэффициента диффузии сурьмы в германии [37], хорошо согласуются с данными по диффузии радиоактивной сурьмы Sb^{124} в Ge^{11} .

§ 3. Измерения при помощи радиоактивных индикаторов

Особое положение занимают методы, в которых для нахождения коэффициента диффузии используются радиоактивные индикаторы. В первых опытах такого рода приходилось ограничиваться небольшим числом естественных радиоактивных изотопов; в настоящее же время можно получать искусственные радиоактивные изотопы почти всех элементов. Огромное значение эти методы приобретают благодаря тому, что с их помощью можно изучать самодиффузию металлов, используя в качестве диффундирующего вещества радиоактивный изотоп. Атомы радиоактивного изотопа химически полностью идентичны атомам стабильного изотопа и отличаются от них только небольшой разницей в атомном весе и наличием радиоактивных свойств. Радиоактивное излучение позволяет количественно определить присутствие активного вещества в образце или части образца.

Для нахождения коэффициента самодиффузии можно взять два образца, один из которых состоит из неактивного металла, а другой — из металла с равномерно распределенным активным изотопом того же металла, приложить их друг к другу и подвергнуть диффузионному отжигу. Затем образец надо разделить на слои и измерить в каждом из них количество продиффундировавшего изотопа. Так как коэффициент самодиффузии имеет в большинстве случаев очень малую величину, то этот метод применим только тогда, когда период полураспада радиоактивного изотопа достаточно велик и, следовательно, для получения требуемой толщины слоев можно использовать длительные времена диффузионного прогрева. Минимальная толщина этих слоев ограничивается точностью механических приспособлений, применяемых для снятия слоев. С помощью искусственных радиоактивных изотопов была исследована самодиффузия цинка [41], меди [42, 43], кобальта [44], серебра [45] и золота [46, 47].

Джонсон [48] производил измерения с радиоактивным золотом, период распада которого составляет всего 2,74 дня. При продолжительности опыта 13 дней он получил еще вполне удовлетворительные по величине значения активности. Так как измерения активности должны проводиться всегда при одинаковых

¹⁾ Краткий обзор специальных методов измерения коэффициентов диффузии в полупроводниках изложен в работе [63]. Там же приводится сводка данных для коэффициентов диффузии различных примесей в германии. — Прим. ред.

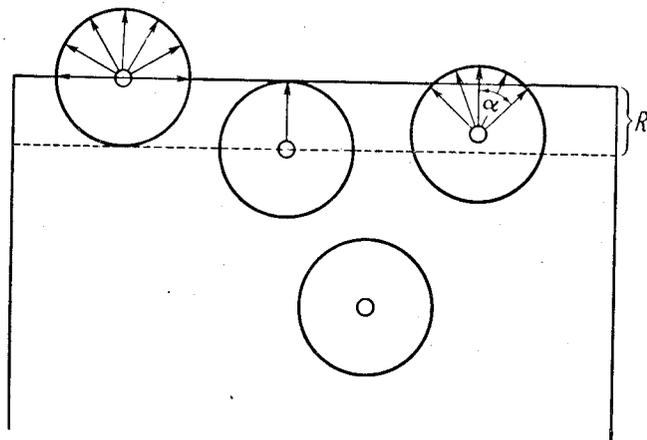
геометрических условиях опыта, то нельзя непосредственно использовать для измерения стружку снятого слоя металла. Если изотоп является γ -излучателем, то целесообразно эту стружку растворить и измерить активность раствора жидкостным счетчиком. Если же изотоп β -активен, то снятую стружку можно сплавить, раскатать в виде тонких листочков и на них проводить измерения. При этом толщина листочков не обязательно должна быть постоянной, так как вследствие малой величины пробега β -частиц на измерение влияет только внешний поверхностный слой. Однако не во всех случаях нужно прибегать к механическому разделению образцов, поскольку сама природа радиоактивного излучения позволяет исследовать диффузию в очень тонких слоях. Эта возможность и была использована в первых точных опытах по определению коэффициента самодиффузии.

Рассмотрим вначале α -активные изотопы. α -частицы, представляющие собой ядра гелия, имеют строго ограниченную длину пробега (например, в свинце 30 μ). Это означает, что излучение тех α -активных атомов, которые расположены внутри металла на глубине большей, чем длина пробега α -частиц в этом металле, не достигнет поверхности металла и не будет зарегистрировано. Измерение коэффициента диффузии при помощи α -радиоактивных изотопов производится обычно следующим образом. Вначале при комнатной температуре на поверхность образца наносится активный материал, например путем конденсации из газовой фазы, и измеряется активность нанесенного слоя. За время диффузионного прогрева активное вещество распределяется внутри образца в соответствии с законами диффузии, и теперь необходимо лишь подсчитать количество атомов, которое еще находится в поверхностном слое, т. е. на глубине, не превышающей длину свободного пробега α -частиц. Впервые этот метод использовали Гро и Хевеши [49], а также Хевеши и Обручева [50]. При этом активность измерялась сцинтилляционным методом путем подсчета числа вспышек, возникших при попадании α -частиц на экран из сернистого цинка. Этим методом впервые была исследована самодиффузия в металле, а именно в свинце. Коэффициент самодиффузии в свинце оказался равным $2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{сек}$ при 300°C .

Для более точных измерений были разработаны два метода [51], в которых использовались два различных вида излучений. В первом методе α -активность измерялась с помощью электроскопа. Приходящая из объема металла α -частица теряет на пути к поверхности часть своей энергии, вследствие чего ее ионизирующее действие, регистрируемое ионизационной камерой, будет уже ослаблено. В этом случае проникновение частиц

в металл (даже если пройденный ими путь меньше длины свободного пробега) можно наблюдать по уменьшению активности.

Необходимо еще отметить, что ионизирующее действие частицы не является пропорциональным пути, пройденному ею в ионизационной камере, а уменьшается по некоторому закону, определяемому экспериментально. Кроме того, отрезок пути, проходимый α -частицей внутри металла, зависит не только от глубины, на которой она возникает, но и от направления ее движения. Если бы все α -частицы, находящиеся внутри металла на



Фиг. 14. Диффузия радиоактивных атомов с поверхности вглубь образца.

R — длина свободного пробега α -частиц.

расстоянии, не большем длины свободного пробега, вылетали бы только наружу, к поверхности, то расчет был бы относительно простым. В действительности это не так. Поскольку α -частицы летят по всем направлениям с равной вероятностью, то из всех частиц, находящихся на внешней поверхности, регистрируется только половина (фиг. 14). От атомов, находящихся внутри металла на глубине, не большей длины свободного пробега, наружу вылетает только некоторая часть от общего числа α -частиц. Эта часть определяется отношением поверхности шарового сектора с радиусом, равным длине свободного пробега, ко всей поверхности шара того же радиуса. Расчет может быть упрощен, если между поверхностью металла и ионизационной камерой поместить диафрагму, чтобы регистрировать только те α -частицы, которые вылетают из металла почти нормально к поверхности. Зная диффузионное уравнение и функцию, характеризующую ионизирующее действие α -частиц, можно графически определить коэффициент диффузии. В том случае, когда измере-

ния повторяются через большие промежутки времени, следует, конечно, учитывать радиоактивный распад. Описанным методом с помощью изотопа свинца ThV (период полураспада 10,6 час) можно измерять в течение нескольких часов коэффициент самодиффузии свинца, равный 10^{-13} см²/сек.

Второй метод, оказавшийся особенно пригодным при исследовании диффузии в солях свинца [51], связан с явлением отдачи при α -излучении. Радиоактивный атом, испуская α -частицу, сам испытывает отдачу и продвигается в воздухе на 100 м, а в свинце на 0,05 м. Атомы отдачи легко можно зарегистрировать, поскольку они сами радиоактивны. Использование этого метода сопряжено со значительными трудностями, так как при диффузионных измерениях со столь малыми глубинами проникновения поверхности образцов должны быть совершенно чистыми. По этой причине монокристаллы свинца, выращенные в высоком вакууме [52] без всякого соприкосновения с воздухом или каким-либо иным газом, за исключением подвергнутого тщательной очистке азота, помещались в диффузионную установку, где и производились измерения. Проведение необходимых расчетов облегчается тем обстоятельством, что все атомы отдачи, которые еще могут покинуть металл, регистрируются в качестве активности отдачи независимо от глубины проникновения. Математическое обоснование этого метода дано Фюртом [53].

Так как в вышеизложенном методе диффундирующее вещество наносится на торцевую поверхность образца в виде очень тонкого слоя, то распределение концентрации в образце в процессе диффузионного прогрева будет соответствовать решению уравнения Фика для диффузии в полубесконечное пространство из бесконечно тонкого слоя

$$c = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/(4Dt)}. \quad (3.20)$$

При этом предполагается, что общее количество диффундирующего вещества равно 1.

Так как регистрируются лишь атомы, расположенные между $x=0$ и $x=a$ (длина пробега), то необходимо вычислить интеграл

$$A = \int_0^a \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/(4Dt)} dx. \quad (3.21)$$

Активность до диффузии, т. е. когда все атомы ThV находятся на поверхности, принимается здесь равной 1, а после диффузии — A . Далее находим

$$A = \Psi\left(\frac{a}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (3.22)$$

считая, что регистрируются только те частицы, которые вылетают под прямым углом к поверхности. В действительности же регистрируются все те частицы отдачи, для которых выполнено условие

$$\frac{x}{a} \geq \cos \alpha, \quad (3.23)$$

где α — угол между лучом и нормалью к поверхности. С учетом этого получается следующее выражение:

$$A = \Psi(\xi) - \frac{1}{\xi \sqrt{\pi}} (1 - e^{-\xi^2}), \quad (3.24)$$

где

$$\xi = \frac{a}{2\sqrt{Dt}}. \quad (3.25)$$

Затем строится график функции (3.24), и расчет коэффициента диффузии осуществляется графическим путем. Таким методом в течение одного дня можно определить коэффициенты диффузии вплоть до 10^{-18} см²/сек.

Радиоактивные методы были использованы также Вертенштейном и Добровольской [54] для исследования диффузии полония в металлической фольге. Для этого одна сторона фольги активировалась полонием, и после диффузионного отжига сцинтилляционным методом измерялась активность на обратной стороне фольги. Расчет проводился аналогично тому, как это было описано выше.

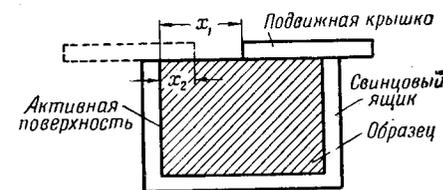
Для определения коэффициента самодиффузии меди Штейгман, Шокли и Никс [55] воспользовались изотопом меди Cu^{64} . Этот изотоп является β -излучателем с периодом полураспада 12,8 час; коэффициент поглощения β -излучения Cu^{64} в меди равен 276 см⁻¹. Коэффициент самодиффузии рассчитывался в этой работе приблизительно так же, как в работе Хевеши и Зайта [51] для α -излучения.

В методе, разработанном Крюковым и Жуховицким [56], коэффициент диффузии определяется следующим образом. На одну сторону тонкого образца (толщиной от 30 до 100 м) наносится слой радиоактивного вещества, и после диффузионного отжига, проводимого при одной и той же температуре, измеряются активности I_1 и I_2 на обеих сторонах образца. Затем из уравнения

$$\ln \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \ln K - \frac{\pi^2 D}{l^2} t,$$

в котором K — постоянная, l — толщина образца, а t — время диффузии, вычисляется коэффициент диффузии D .

Оригинальный метод измерения коэффициентов самодиффузии с помощью радиоактивных индикаторов предложил Кучинский [57]. На торцевую поверхность длинного прямоугольного образца наносится тонкий слой радиоактивного изотопа. По окончании диффузионного отжига, во время которого изотоп проникает внутрь образца в продольном направлении, образец помещается в свинцовую коробку, имеющую подвижную крышку. При этом образец полностью занимает весь объем свинцовой коробки (фиг. 15). Затем подвижная крышка отодвигается таким образом, чтобы ее край находился на определенном расстоянии x_1 от активной торцевой поверхности. При таком положении крышки измеряется активность I_1 , после чего крышка сдвигается в другую сторону и фиксируется в таком положении x_2 (фиг. 15), при котором вновь измеренная активность I_2 равна активности I_1 . Расчет дает для I_1 и I_2 следующие формулы:



Фиг. 15. К методу измерения коэффициента самодиффузии (по Кучинскому).

$$I_1 = b\alpha I_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x_1/(2\sqrt{Dt})} e^{-\xi^2} d\xi, \quad (3.26)$$

$$I_2 = b\alpha I_0 \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x_2/(2\sqrt{Dt})} e^{-\xi^2} d\xi \right), \quad (3.27)$$

где I_0 — первоначальная активность торцевой поверхности, α — коэффициент, учитывающий поглощение, b — ширина образца. Так как $I_1 = I_2$, то

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x_1/(2\sqrt{Dt})} e^{-\xi^2} d\xi + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x_2/(2\sqrt{Dt})} e^{-\xi^2} d\xi = \Psi(\xi_1) + \Psi(\xi_2) = 1. \quad (3.28)$$

Учитывая, что $\xi_1/\xi_2 = x_1/x_2$, получаем

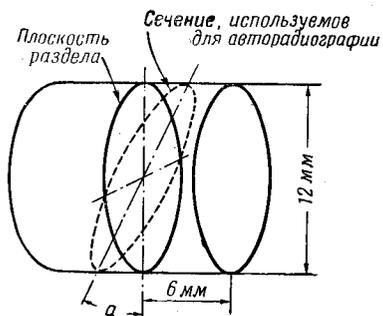
$$\Psi(\xi_1) + \Psi\left(\frac{x_2}{x_1}\xi_1\right) = 1. \quad (3.29)$$

Графическое решение этого уравнения позволяет определить величину ξ_1 , а по ней и коэффициент диффузии D :

$$D = \frac{1}{t} \left(\frac{x_1}{2\xi_1} \right)^2. \quad (3.30)$$

Преимущество этого метода состоит в том, что коэффициент поглощения, который входит в величину a , знать не требуется.

Изысканный метод определения коэффициента самодиффузии в металлах описан в работе [58]. Между двумя золотыми дисками, прижатыми друг к другу, располагался слой радиоактивного изотопа Au^{198} , напылявшийся на основание одного из дисков. По окончании диффузионного отжига приготавливался косо шлиф (фиг. 16), плоскость которого прикладывалась к фотографической пластинке. При этом на пластинке возникала зона почернения, фотометрирование которой давало картину распределения концентраций (фиг. 17).



Фиг. 16. К определению коэффициента диффузии методом автордиографии (по Гатосу и Азаму).

Если на графике построить зависимость логарифма почернения S от квадрата глубины проникновения, то получается прямая линия. Так как S пропорционально C , то коэффициент самодиффузии можно вычислять по формуле

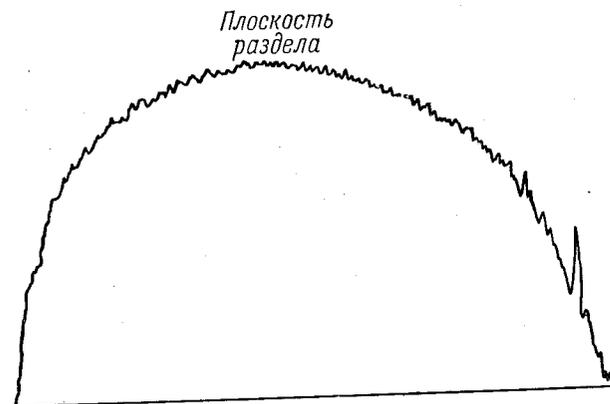
$$C = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/(4Dt)}. \quad (3.31)$$

Результаты, полученные этим методом для золота, хорошо согласуются с данными Мак-Кея [47].

Целесообразно сделать несколько общих замечаний относительно измерения коэффициентов диффузии радиоактивными методами. Так, точность тех методов, которые связаны с определением активности последовательно снимаемых слоев, зависит от точности снятия и измерения веса и толщины этих слоев. В большинстве случаев эта точность весьма высока. Для тех методов, в которых используются коэффициенты поглощения или длины свободного пробега, необходимо, естественно, точно знать эти величины. К сожалению, при очень малых длинах пробега эти величины не могут быть найдены непосредственным путем. Особенно это относится к методу атомов отдачи, который, впрочем, можно предпочесть другим методам благодаря малой толщине рассматриваемого слоя.

Следует еще остановиться на эманационном методе Гана. Этот метод основан на том, что вещество, подлежащее исследованию, смешивают с радиоактивным элементом, например ThX , при распаде которого выделяется эманация. Эманация, которая

стремится выйти из объема вещества, может быть легко зарегистрирована, так как она сама радиоактивна. Эманация используется большей частью для того, чтобы установить наличие пористости и явлений превращения. Однако можно также определить и скорость диффузии эманации в твердом веществе, если только в рассматриваемом случае не происходит какого-либо улетучивания эманации. Такие опыты были проведены на



Фиг. 17. Фотометрическая кривая в методе автордиографии (по Гатосу и Азаму).

свинце Зайтом и Кюпферле [59]. При этом измерялось количество эманации, выделявшееся в единицу времени через поверхность образца. Расчеты проводились по формуле Фюрта¹⁾

$$Q = \frac{m\Lambda C}{M\sqrt{\lambda}} \sqrt{D}, \quad (3.32)$$

где C — концентрация ThX в свинце, Λ и λ — константы распада ThX и $ThEm$, M и m — атомные веса ThX и $ThEm$, Q — количество эманации, выходящее через поверхность в единицу времени. Так как в течение опыта величины M , m , Λ , λ , а также C не меняются, то можно записать

$$D = \text{const } Q^2. \quad (3.33)$$

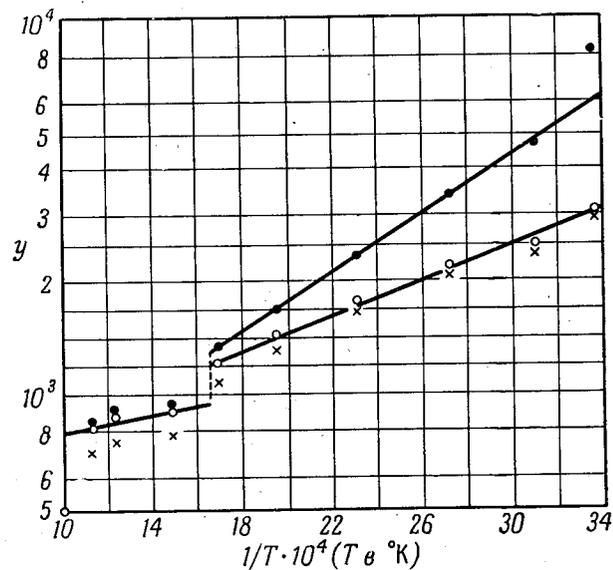
В жидких металлах диффузия газов не очень сильно зависит от природы газа. Так, например, коэффициент диффузии водорода в жидком свинце при $400^\circ C$ приблизительно равен $2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, и это значение принято также и для коэффициента диффузии

¹⁾ Fürth R, частное сообщение.

эманации. Таким образом, коэффициент диффузии находится из формулы

$$\frac{D_{x^{\circ}}}{D_{400^{\circ}}} = \frac{Q_{x^{\circ}}^2}{Q_{400^{\circ}}^2}. \quad (3.34)$$

При этом не учитывается, что атомы эманации также являются атомами отдачи. Однако это мало сказывается на результатах. В соответствии с формулой (3.34) коэффициент диффузии эманации в свинце при 320°C составляет $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$.



Фиг. 18. Диффузия радона из свинца.

Цименс [60], пользуясь результатами опытов Зайта и Кюпферле, рассчитал величины, характеризующие поведение эманации в свинце. Поскольку приведенная выше формула справедлива только при малых количествах выделяющейся эманации, Цименс произвел расчет для двух крайних случаев, в одном из которых выделяется 0,1% эманации, а в другом — 10%. При этом на фиг. 18, где по оси ординат отложены вычисленные для указанных случаев величины, а по оси абсцисс — обратные значения абсолютных температур, получаются прямые линии, наклон которых дает энергию активации (см. гл. 4, стр. 54). Величина энергии активации для двух выбранных экстремальных случаев, по-видимому, одинакова.

В третьем случае было сделано предположение, что при самой низкой температуре выделяется 0,08% эманации в результате отдачи и 0,02% — вследствие диффузии. При этих условиях энергия активации меняется, оставаясь, однако, еще очень малой (3500 кал/моль). Согласно двум первым расчетам, получается всего лишь 2100 кал/моль, в то время как по данным Зайта и Кюпферле энергия активации составляет 2700 кал/моль.

Цименс занимался также определением коэффициента диффузии эманации в порошках по их эманационной способности [61]. Предположив, что эманация вначале равномерно распределена в зернах, он разделил ее на две части: часть, которая выделяется благодаря отдаче, и часть, которая выделяется благодаря диффузии. При этом он показал, что таким методом можно измерять коэффициенты диффузии вплоть до предельного значения $10^{-30} \text{ см}^2/\text{сек}$. Насколько известно, дальнейших исследований в этой области пока не имеется.

§ 4. Экспериментальные приспособления

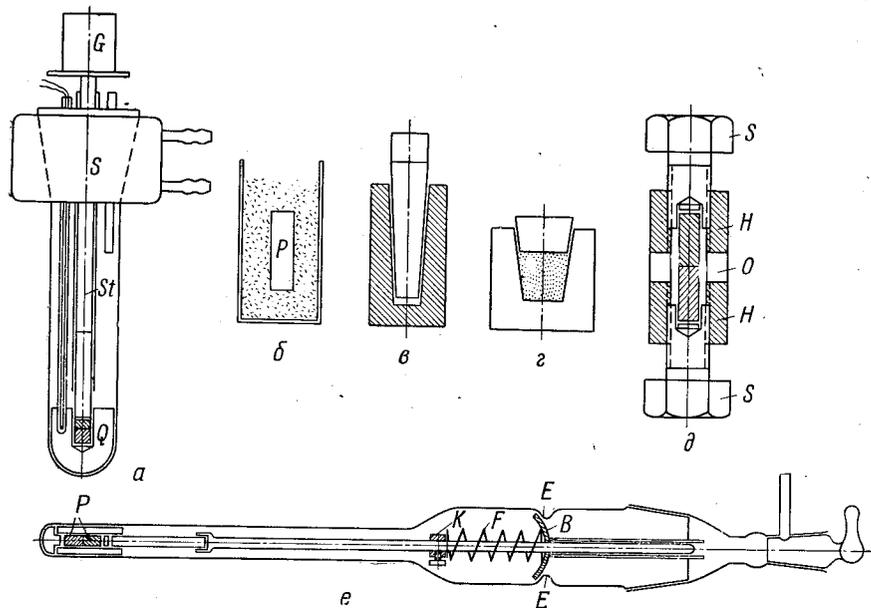
В настоящем параграфе излагаются некоторые замечания, связанные с постановкой и проведением диффузионных опытов.

При исследовании диффузионных процессов следует различать два рода задач, подлежащих решению.

В одном случае необходимо выяснить, как влияют в ходе технического процесса температура и время на проникновение какого-либо одного вещества в другое, например на проникновение углерода в сталь при цементации или на диффузию меди из листового дюралюминия, покрытого алюминиевым сплавом. В этом случае в течение опыта должны по возможности точно поддерживаться условия, соответствующие условиям технического процесса, и должны применяться используемые там материалы. При этом часто отказываются от точного определения тех или иных физических величин и получают результаты, непосредственно используемые на практике, которые, однако, неприемлемы при других условиях опыта и других материалах.

В другом случае задача сводится к точному определению коэффициента диффузии на основании закона Фика. Для этого необходимо пользоваться самыми чистыми веществами и очень точно устанавливать температуру и продолжительность опыта (влияние третьей легирующей компоненты и больших разностей концентрации диффундирующего вещества будет рассмотрено ниже). Подобные исследования требуют проведения значительно большего количества отдельных опытов, нежели в первом случае, зато в итоге здесь не только получают важные данные для определенного технологического процесса, но и удается установить общие закономерности для целой области явлений.

Чтобы по возможности устранить влияние больших концентраций, оба металла приводятся в соприкосновение не в чистом виде, а берется один образец из чистого металла *A* и другой в виде твердого раствора *A* и *B* с малым содержанием *B*. Можно также взять два твердых раствора с незначительным различием в концентрации и тем самым исключить не только появление интерметаллических соединений, но и зависимость от концентрации коэффициента диффузии, которая в отдельных случаях может быть очень значительной (см. гл. 6).



Фиг. 19. Различные экспериментальные приспособления.

При выполнении простых диффузионных измерений необходимо обращать особое внимание на то, чтобы был хороший контакт между обеими частями образца и отсутствовала окисная пленка, препятствующая диффузии. На фиг. 19 изображены некоторые экспериментальные приспособления, применяемые при исследовании диффузии. На фиг. 19, б образец *P* находится в порошке сплава, из которого происходит диффузия вещества в образец. При этом имеется в виду, что во время отжига из установки удаляются вредные газы. Во многих случаях это достигается путем добавки хлорида аммония к порошку сплава. В процессе опыта порошок может при известных условиях спечься с образцом, но обычно этого не бывает. Иногда, если это возможно, удобно вставлять один образец в другой (фиг. 19, в).

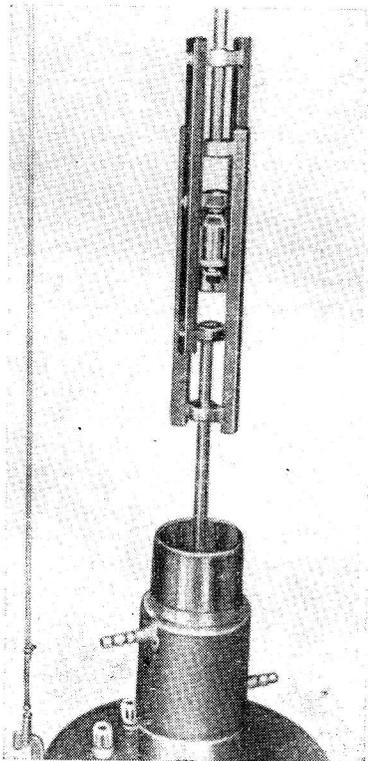
Для этой цели в одном образце высверливается коническое отверстие, а другой обрабатывается в виде соответствующего конуса. Поверхность соприкосновения в этом случае хорошо защищена от окисления, и при отжиге образцы прочно свариваются друг с другом. Окисная пленка, обычно находящаяся на поверхности некоторых металлов, особенно легких, при вставлении одного образца в другой разрушается. При снятии слоев необходимо соблюдать параллельность первоначальной поверхности конуса. Для этой цели можно использовать токарный станок, заранее установив его суппорт на заданный угол. На фиг. 19, з представлено приспособление, являющееся сочетанием обоих предыдущих. Все описанные выше приспособления применяются преимущественно в технических исследованиях.

Для точного измерения коэффициентов диффузии используют образцы цилиндрической формы, которые привариваются друг к другу своими торцевыми поверхностями. Одно из приспособлений, применяющихся для этой цели, изображено на фиг. 19, д. В этом приспособлении образцы, находящиеся в патроне *H*, прижимаются друг к другу при помощи двух болтов *S*. Образцы изолируются от болтов слюдяными прокладками. Патрон снабжается двумя отверстиями *O*, позволяющими контролировать поверхность сваривания. Если используемые металлы легко окисляются на воздухе, то все операции осуществляются в вакууме.

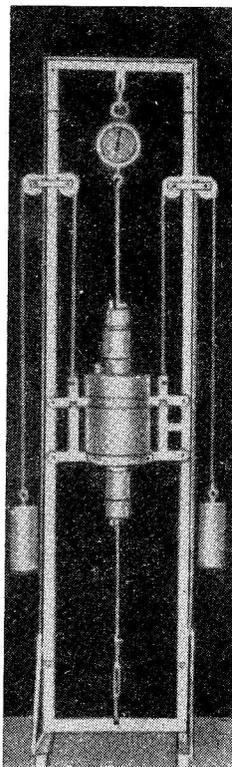
Часто образцы можно приваривать друг к другу еще до собственного диффузионного прогрева, производя эту операцию под небольшим давлением при несколько пониженной температуре. Используемое для такой цели приспособление (фиг. 19, а) состоит из цилиндрического тигля, соединенного с охлаждаемым шлифом *S*. Сам образец располагается в отверстии медного блока *Q*. Давление приложенного груза *G* передается посредством пуансона *St*. Во избежание потерь тепла применяют, по крайней мере для одного участка пуансона, пифагорову массу (Pythagorasmasse) или спеченный корунд. В один из вводов шлифа вставляется термометр, другой же ввод служит для заполнения установки газом.

В следующем приспособлении, представленном на фиг. 19, е, образцы *P*, расположенные внутри эвакуированной трубки, находятся под давлением пружины *F*. Более широкая часть трубки имеет два углубления *E*, которые сдерживают дужку *B*, служащую упором пружины. Чтобы натяжение пружины не уменьшалось от нагревания, в горизонтальную трубчатую печь вводится не вся трубка, а лишь около $\frac{2}{3}$ ее тонкой части. Натяжение пружины, устанавливаемое с помощью винта *K*, должно быть очень тщательно отрегулировано, так как разница между давлением, обеспечивающим надежную сварку, и давлением, при котором уже начинается деформация образца, часто бывает совсем

невелика. Чтобы в этом устройстве достаточное время сохранялся хороший вакуум, для уплотнения шлифа необходимо применять пицеин. Шлиф и кран завертывают асбестом, на который наматывают несколько витков нихромовой проволоки. Для размягчения пицеина перед установкой и снятием шлифа через эту



Фиг. 20. Приспособление для плотного соединения образцов друг с другом.



Фиг. 21. Печь для сварки диффузионных образцов.

проволоку пропускают ток, величина которого регулируется с помощью добавочного сопротивления.

Для сварки под давлением образцов больших размеров из тугоплавких металлов применяются установки, изображенные на фиг. 20 и 21. На фиг. 20 показано устройство, выполненное из материала, устойчивого к коррозии; оно состоит из двух удлиненных рамок, вставленных одна в другую наподобие звеньев цепи. Верхняя и нижняя поперечины имеют отверстия для прохода стержней. Остальные поперечины сплошные. При использо-

вании этого устройства необходимо следить за тем, чтобы при приложении давления, величина которого регистрируется стрелочным указателем, цилиндрические образцы не деформировались. Для сварки вся система вдвигается в трубчатую печь (фиг. 21). В процессе нагревания можно пропускать через инертный газ. Описанное устройство позволяет также с помощью вспомогательного приспособления сваривать диффузионные образцы с вделанными в них маркировочными проволочками.

Одним из методов изготовления диффузионных образцов, который, однако, может применяться большей частью только в промышленном производстве, является горячая прокатка пластин из обоих материалов с последующим штампованием из этих пластин диффузионных образцов.

Если необходимо нанести на сплав слой чистого металла, то можно использовать метод электролиза. Однако он требует много времени и имеет тот недостаток, что кристаллическая структура электролитического слоя в некоторых случаях отличается от структуры литого металла. Этот метод можно рекомендовать для исследований самодиффузии, при которых необходим очень тонкий слой радиоактивного осадка.

Следует также упомянуть о методе испарения в вакууме, который используется главным образом при работах с радиоактивными изотопами. Он обладает тем преимуществом, что поверхность напыления не будет иметь адсорбированных слоев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tammann G., Schönert K., Zs. anorg. Chem., 122, 27 (1922); Stahl u. Eisen, 42, 654 (1922).
2. Brick R. M., Phillips A., Amer. Inst. Metall. Eng., 4, Techn. Publ., 781 (1937).
3. Fraenkel W., Houben H., Zs. anorg. Chem., 116, 1 (1921).
4. Tammann G., Zs. anorg. Chem., 107, 1 (1919).
5. Seith W., Ruthardt K., Chemische Spektralanalyse, Bd. I, der Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, 4. Aufl. Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1949.
6. Grube G., Zs. Metallkunde, 19, 438 (1927).
7. Stefan A., Wiener Berichte II, 77, 371; 79, 161 (1879).
8. Kawalki, Wied. Ann., 52, 166 (1894).
9. Jander G., Schulz A., Kolloid. Zs., 36, Erg.-Heft, 109 (1925).
10. Jost W., Zs. Phys. Chem., 9B, 73 (1930).
11. Jost W., Zs. Phys. Chem., 16B, 123 (1932); 21, 158 (1933).
12. Tubandt, Reinhold, Jost W., Zs. anorg. Chem., 177, 253 (1928).
13. Dunn J. S., Proc. Roy. Soc., 111A, 203 (1929).
14. Бураков В., Нескучаев В., Journ. Inst. Metals, 2, 209 (1934).
15. Seith W., Krauss W., Zs. Elektrochem., 44, 98 (1938).

16. van Liempt J. A. M., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **64**, 239 (1945).
17. Dünwald H., Wagner C., Zs. Phys. Chem., **24B**, 53 (1934).
18. Jost W., Widmann A., Zs. Phys. Chem., **29B**, 247 (1935).
19. Ricketts V. C., Culbertson J. L., Journ. Amer. Chem. Soc., **53**, 4002 (1931).
20. Dunn J. S., Journ. Chem. Soc., **129**, 2973 (1926).
21. Becker G., Hertel E., Kaster C., Zs. Phys. Chem., **177A**, 213 (1936).
22. Bückle H., Zs. Metallkunde, **34**, 130 (1942).
23. Bückle H., Keil A., Met. et Corr., **241**, 59 (1949); Mikroskopie, **4**, 266 (1949).
24. Kuczynski G. C., Journ. Metals, **1**, 169 (1949).
25. Dedrick J. H., Kuczynski G. C., Journ. Appl. Phys., **21**, 1224 (1950).
26. Johnson W. A., Trans. AIME, **166**, 114 (1946).
27. Snoek J., Physica, **8**, 711 (1941).
28. Zener C., Phys. Rev., **71**, 34 (1947).
29. Wert C. A., Zener C., Phys. Rev., **76**, 1169 (1949).
30. Wert C. A., Phys. Rev., **79**, 601 (1950).
31. Kê T. S., Phys. Rev., **74**, 914 (1948).
32. Le Claire A. D., Phil. Mag., Ser. 7, **42**, 673 (1951).
33. Cremer E., Zs. Phys. Chem., **39B**, 445 (1938).
34. Runge I., Zs. anorg. Chem., **115**, 293 (1921).
35. Seith W., Kubaschewski, Zs. Elektrochem., **41**, 551 (1935).
36. Dunlap W. C., Bull. Amer. Phys. Soc., **27**, 40 (1952).
37. Dunlap W. C., Brown D. E., Phys. Rev., **86**, 417 (1952).
38. Fuller C. S., Phys. Rev., **86**, 136 (1952).
39. McAfee K. B., Shockley W., Sparks M., Phys. Rev., **86**, 137 (1952).
40. Nowick A. S., Progr. Metal. Phys., **4**, 1 (1953).
41. Miller P. H., Banks F. R., Phys. Rev., **61**, 648 (1942).
42. Rollin B. V., Phys. Rev., **55**, 231 (1939).
43. Maier M. S., Nelson R. H., Trans. AIME, **147**, 39 (1942).
44. Nix F. C., Jaumot F. E., Phys. Rev., **80**, 119 (1950).
45. Johnson W. A., Trans. AIME, **143**, 107 (1941).
46. Заглубский, Изв. АН СССР (отд. матем. наук), **903** (1937); Sow. Phys., **12**, 118 (1937).
47. McKay H. A. C., Trans. Farad. Soc., **34**, 845 (1938).
48. Johnson W. A., Trans. AIME, **147**, 331 (1942).
49. Groh I., Hevesy G., Ann. d. Phys., **65**, 216 (1920).
50. Hevesy G., Obrutschewa, Nature, **115**, 674 (1925).
51. Hevesy G., Seith W., Zs. Phys., **56**, 790 (1929).
52. Seith W., Keil A., Zs. Metallkunde, **25**, 104 (1933).
53. Fürth R., Handb. d. Physikal. u. Technischen Mechanik, Bd. 7, Leipzig, 1930.
54. Wertenstein M. L., Dobrowolska H., Journ. Phys. Rad., **4**, 324 (1923).
55. Steigmann I., Shockley W., Nix F. C., Phys. Rev., **56**, 13 (1939).

56. Крюков С. Н., Жуховицкий А. А., ДАН СССР, **90**, 379 (1953).
57. Kuczynskj G. C., Journ. Appl. Phys., **19**, 308 (1948).
58. Gatos H. C., Azzam A., Journ. Metals, **4**, 407 (1952).
59. Seith W., Kùpfertle G., Zs. Metallkunde, **29**, 218 (1937).
60. Zimens K. E., Zs. Phys. Chem., **191A**, 122 (1942).
61. Zimens K. E., Zs. Elektrochem., **44**, 590 (1938).
- 62*. Герцрикен С., Илькевич Ж., Файнгольд М., ЖТФ, **10**, 786 (1940).
- 63*. Болтакс Б. И., ЖТФ, **XXVI**, 2, 457 (1956).

Глава 4

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ДИФфуЗИИ

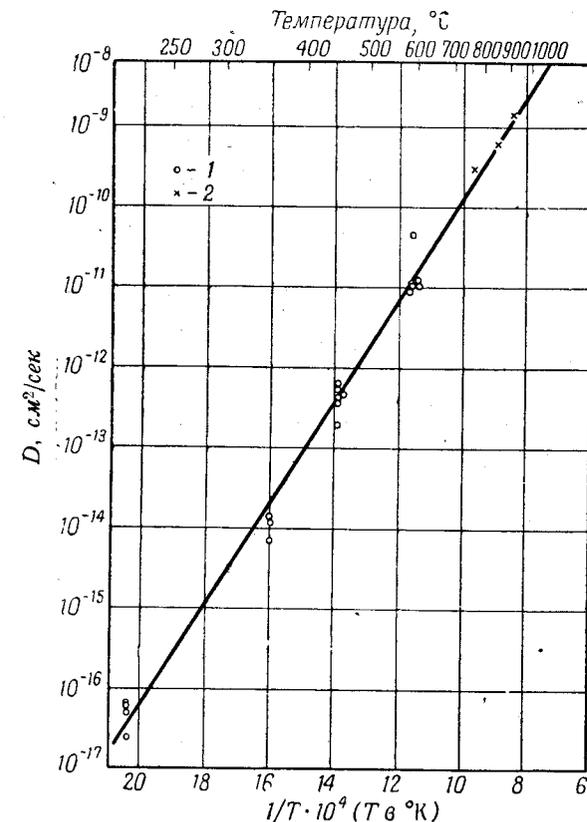
В настоящей главе приводятся данные большого числа экспериментальных исследований диффузии в металлах (в этих исследованиях еще не принималась во внимание зависимость диффузии от концентрации). Результаты исследований сведены в табл. 1 и расположены в ней в алфавитном порядке химических символов основных металлов. Внутри группы каждого основного металла стоят значения коэффициентов диффузии примесных металлов (диффундирующих в основной металл), расположенных также в алфавитном порядке их химических символов. В таком же порядке приведены и значения коэффициентов самодиффузии. Если для одного и того же металла при диффузии в другой имеется несколько значений коэффициентов диффузии, полученных различными авторами, то в табл. 1 помещаются все эти значения; значения коэффициентов диффузии (в $см^2/сек$) приводятся при различных температурах (в $°C$), кроме того, указаны применявшиеся при данном исследовании методы (см. стр. 59), в последних двух столбцах дается год публикации данного исследования и соответствующая литературная ссылка. Если измерения выполнены при нескольких температурах, то в таблице приводятся также данные для параметра D_0 и энергии активации Q , характеризующих температурную зависимость коэффициента диффузии,

$$D = D_0 e^{-Q/RT},$$

где R — газовая постоянная и T — абсолютная температура. Значения для D_0 (в $см^2/сек$) и Q (в $кал/г-атом$) помещены в отдельных столбцах.

Диффузия некоторых металлов в серебре и золоте была исследована Иостом [59—61]. В этих опытах образец, из которого диффундировал металл, был сделан либо из чистого металла, либо из сплава, содержащего 90% основного металла. Подробные данные были получены Иостом также по диффузии золота в серебре. Эти данные дополнили и подтвердили более ранние измерения Брауне [19] (фиг. 22). Диффузия других металлов в чистом серебре изучалась Зайтом и Перетти [113]. Исходные сплавы в этих исследованиях содержали 2% примесного металла. Полученные ими результаты изображены на фиг. 23. Очень резко

температурную зависимость коэффициента диффузии индия и кадмия при высоких температурах Зайт и Перетти попытались объяснить влиянием высокого давления паров этих металлов. Однако в измерениях Бугакова и Сироткина [24] получалась точно такая же зависимость, хотя в их опытах влияние высокого



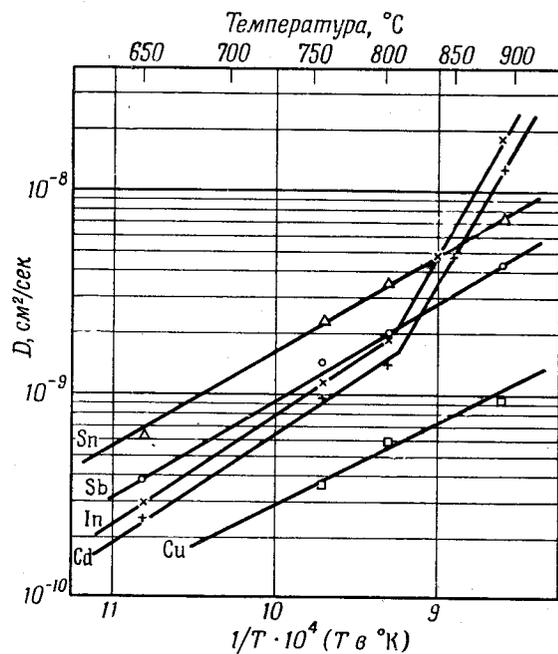
Фиг. 22. Температурная зависимость коэффициента диффузии золота в серебре.

1 — данные Иоста; 2 — данные Брауне.

давления паров исключалось. С исторической точки зрения следует еще упомянуть о весьма ранних радиоактивных измерениях Вертенштейна и Добровольской [129]. Эти измерения были проведены уже в 1923 г., причем для коэффициента диффузии полония в серебре было получено значение, равное $10^{-14} см^2/сек$ при $470° C$.

Диффузия ряда металлов в алюминии представляет технический интерес, и поэтому такие исследования были начаты давно.

Диффузия Mg в Al была изучена Бриком и Филлипсом [20], Фрехе [41], Бунгардтом и Болленратом [25] и Беервальдом [8]. Метод Брика и Филлипа уже излагался выше. Приспособления, использованные в опытах Болленрата и Бунгардта, изображены на фиг. 19, г, а Беервальда — на фиг. 19, е. В то время как в интервале температур от 400 до 500°С данные различных авторов более или менее согласуются, при более высоких и более

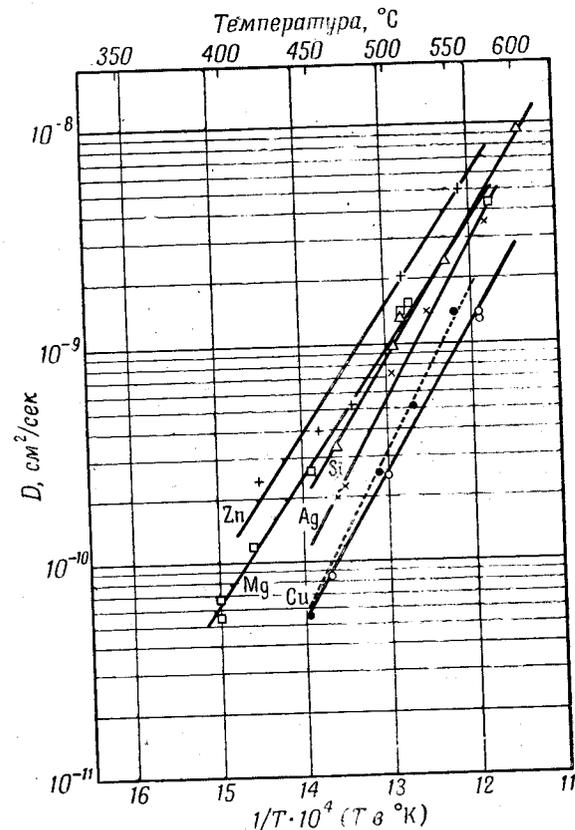


Фиг. 23. Диффузия различных металлов в серебре.

низких температурах они расходятся, что приводит к весьма различным значениям D_0 и Q . Возможно, что это объясняется легкой окисляемостью образцов и разной степенью чистоты применявшихся металлов.

Беервальд исследовал также диффузию Ag, Cu, Si и Sn в Al. На фиг. 24 представлены данные Беервальда, а также данные, полученные Бриком и Филлипсом на системе Al—Cu. Более поздние исследования в этих системах были проведены Мелом, Райнесом и Стайненом [84] с учетом зависимости коэффициента диффузии от концентрации. Полученные ими результаты рассмотрены в гл. 6. Самодиффузия Al не изучена еще до сих пор, так как не имеется долгоживущего радиоактивного изотопа алю-

миния. Для этой цели, вероятно, можно использовать описанный выше метод Кучинского [68]. О диффузии в Au упоминалось выше в связи с результатами, полученными Иостом на сплавах серебра. Кроме того, имеются данные по диффузии Fe и Ni в Au, полученные Кубашевским и Эбертом [66]. Зайт и Коттман [110]



Фиг. 24. Диффузия различных металлов в алюминии.

Сплошные кривые проведены по данным Беервальда; пунктирная — по данным Брика и Филлипа.

исследовали диффузию в сплавах Au—Ag, в которых содержание компонент изменялось от 0 до 100%. Результаты этих исследований будут рассмотрены ниже. С помощью искусственных радиоактивных изотопов Загубскому [102, 103] удалось измерить коэффициент самодиффузии золота. Однако более поздние измерения Мак-Кея [82] плохо совпадают с данными Загубского.

Имеются некоторые ориентировочные опыты Зайта, Хофера и Этцгольда [109] по диффузии Hg и Pb в Cd.

Исследования диффузии цинка в латуни проведены Кёлером [64], а также Киркендоллом, Томасеном и Утгерове [62]. Диффузия Al, Au, Mn, Ni, Pd, Sn и Zn в Cu была исследована Матано [80]. Результаты можно использовать только как отправные точки. В опытах, которые проводились на тонких слоях и в которых концентрация определялась на обратной стороне слоя, получились значения коэффициентов диффузии, уменьшающиеся с увеличением продолжительности опыта. Матано объясняет это явление действием рекристаллизации, происходящей одновременно с диффузией. Однако этот эффект может также означать при известных условиях зависимость диффузии от концентрации. Системы с Cu в качестве основного металла исследуются, кроме того, еще и в настоящее время различными методами. О результатах лучше всего судить по данным, приведенным в табл. 1. Так, например, опыты на сплавах Cu—Zn Райнеса и Мела [96], а также Да Сильва и Мела дают хорошее совпадение результатов (см. фиг. 62).

Вопросы диффузии различных примесей в железе, в особенности углерода, занимают важное место в литературе ввиду их большого технического значения. Первые сообщения в этой области принадлежат Ройстону [99] и Арнольду и М'Виллиаму [2]. В последних опытах [2] цилиндры из чистого Fe вставлялись в отверстия, сделанные в стальных образцах, и образцы нагревались в вакууме. Из результатов своих опытов авторы сделали вывод, что, по-видимому, имеются подвижные и неподвижные компоненты сплава. К первым (подвижным) они причислили C, S, P и Ni, ко вторым (неподвижным) — Al, As, Cr, Cu и W. Хотя эти выводы весьма условны, все же они, несомненно, показывают, что углерод в железе обладает большой подвижностью. Другое предположение, а именно, что в железе диффундируют молекулы Fe₃C, оказалось неверным. Это выяснилось в результате дискуссии авторов цитированной работы со Стидом.

Процесс цементации железа был объектом многочисленных исследований, которые способствовали в основном установлению оптимальных условий для технического применения этого процесса. Определение коэффициента диффузии C в Fe проводилось многими исследователями. Наиболее старый метод Арнольда и М'Виллиама, который является лучшим после наших современных методов, в большинстве случаев не применялся, а науглероживание железа почти всегда проводилось при помощи газообразных соединений углерода. Результаты опытов являются ненадежными из-за реакций на граничных фазовых поверхностях, которые были подробно исследованы Дёлеманом [29]. Эти реакции были исключены только в более поздних опытах Пашке и Гаут-

мана [92], Бокло, Шульте и Фридрикса [7], а также Уэллса и Мела [125].

Исследования Мела и др. [83, 84], которые обнаружили зависимость коэффициента диффузии C в γ -Fe от концентрации, будут описаны несколько ниже. Вначале рассматривали исключительно диффузию C в γ -Fe, впоследствии удалось также измерить диффузию в α -фазе железа, устойчивой ниже 900°С.

Таблица 1

Результаты экспериментальных исследований

№	Использованный метод
1	Деление образца на два или больше слоев и последующий химический анализ этих слоев
2	Деление образца на слои и спектральный анализ этих слоев
3	Спектральный анализ диффузионного образца локализованными искровыми разрядами
4	Металлографическое исследование шлифа без предварительной обработки
5	Металлографический метод: определение концентрации путем исследования образцов, подвергнутых закалке и прогреву
6	Металлографический метод: определение концентрации путем наблюдения изоконцентрационных контуров травления
7	Определение параметров решетки рентгенографическим методом
8	Метод испарения
9	Термионная эмиссия
10	Радиоактивный метод: измерение поверхностной активности
11	Радиоактивный метод: определение активности снятых слоев
12	Радиоактивный метод: последовательные измерения активности на неразделенном образце
13	Определение концентрации при помощи измерения микротвердости
14	Определение концентрации путем измерения электропроводности
15	Измерение времени релаксации
16	Полупроводниковые методы

Основной металл	Примесь	Исходная концентрация		t, °C	D, см ² /сек	D ₀ , см ² /сек	Q, кал/г-атом	Метод	Год	Литература					
		(вес. %)	(ат. %)												
Ag	Ag* 1)			500	(1,2—3,4) · 10 ⁻¹²	0,6	42 000		1949	[68]					
				600	(2,5—3,7) · 10 ⁻¹¹										
				700	(1,4—1,6) · 10 ⁻¹⁰										
				800	(0,8—1,3) · 10 ⁻⁹										
				900	1,2 · 10 ⁻⁸										
				460	8,0 · 10 ⁻¹⁴						0,9	45 700		1950	[69]
				600	5,9 · 10 ⁻¹²										
				700	(0,6—1,2) · 10 ⁻¹⁰										
				800	7,5 · 10 ⁻¹⁰										
				900	(5,4—7,0) · 10 ⁻⁹										
		725—950		0,895	45 950		1941	[58]							
				1,8	47 400		1953	[65]							
				0,724	45 500		1952	[118]							
		Au		100	100	218	(2,6—6,6) · 10 ⁻¹⁷	5,3 · 10 ⁻⁴	29 800	5,6	1930	[59]			
						351	(6,9—14) · 10 ⁻¹⁵								
444	(2,9—6,3) · 10 ⁻¹³														
456	4,9 · 10 ⁻¹³														
585	1,0 · 10 ⁻¹¹														
588	1,1 · 10 ⁻¹¹														
601	1,1 · 10 ⁻¹¹														
767	1,3 · 10 ⁻⁹					4,2 · 10 ⁻⁵	26 600						1	1924	[19]
847	2,5 · 10 ⁻⁹														
916	6,0 · 10 ⁻⁹														

Cd	2,08	2	650	2,50 · 10 ⁻¹⁰	4,84 · 10 ⁻⁵	22 350	2,3	1936	[113]
			760	9,5 · 10 ⁻¹⁰					
			800	1,40 · 10 ⁻⁹					
			850	4,79 · 10 ⁻⁹					
			895	1,3 · 10 ⁻⁸					
			800	1,3 · 10 ⁻⁹					
900	6,25 · 10 ⁻⁹								
	5	4,81	700	5,8 · 10 ⁻⁹			8	1937	[24]
			800	2,3 · 10 ⁻⁸					
Cu	1,50	2	760	3,55 · 10 ⁻¹⁰	5,94 · 10 ⁻⁵	24 800	2,3	1936	[113]
			800	5,9 · 10 ⁻¹⁰					
			895	9,4 · 10 ⁻¹⁰					
In	2,13	2	650	2,87 · 10 ⁻¹⁰	7,3 · 10 ⁻⁵	24 400	2,3	1936	[113]
			760	1,20 · 10 ⁻⁹					
			800	1,82 · 10 ⁻⁹					
			840	4,78 · 10 ⁻⁹					
			895	1,77 · 10 ⁻⁸					
Pb*	< 10 ⁻⁴		700—800		0,39	39 200		1953	[55]
Pd	20	20,2	444	1,3 · 10 ⁻¹²	6,4 · 10 ⁻⁸	20 200	7	1933	[61]
			571	3,7 · 10 ⁻¹¹					
			642	1,2 · 10 ⁻¹⁰					
			917	1,2 · 10 ⁻⁹					
Po			470	10 ⁻¹⁴			10	1923	[129]

Основной металл	Примесь	Исходная концентрация		t, °C	D, см ² /сек	D ₀ , см ² /сек	Q, кал/г-атом	Метод	Год	Литература
		(вес. %)	(ат. %)							
Ag	Sb	2,25	2	650	3,85 · 10 ⁻¹⁰	5,30 · 10 ⁻⁵	21 700	2,3	1936	[113]
				760	1,45 · 10 ⁻⁹					
				800	2,00 · 10 ⁻⁹					
				895	4,3 · 10 ⁻⁹					
	Sb ¹²⁴	Следы		648,5—935		0,29	39 400		1952	[117]
	Sb*	Следы		469—942		0,169	38 320		1954	[119]
	Sn	2,20	2	650	6,20 · 10 ⁻¹⁰	7,81 · 10 ⁻⁵	21 400	2,3	1936	[113]
				760	2,36 · 10 ⁻⁹					
				800	3,5 · 10 ⁻⁹					
				895	7,3 · 10 ⁻⁹					
Zn	5	7,99	750	4,6 · 10 ⁻⁹			8	1937	[24]	
			850	1,2 · 10 ⁻⁸						
			750	7,0 · 10 ⁻⁹						
			850	2,3 · 10 ⁻⁸						
			650	3,5 · 10 ⁻⁹						
			750	1,3 · 10 ⁻⁸						
Al	Ag	5	1,3	465	1,95 · 10 ⁻¹⁰	1,1	32 600	2,3	1939	[8]
				467	2,23 · 10 ⁻¹⁰					
				500	7,3 · 10 ⁻¹⁰					
				530	1,38 · 10 ⁻⁹					
				573	3,52 · 10 ⁻⁹					
	2,5—17	0,6—4,9	500	(2,0—1,1) · 10 ⁻⁹		38 500	1	1941	[84]	

Cu	0,4	0,17	565	565	1,3 · 10 ⁻⁹	8,4 · 10 ⁻²	32 600	2,3	1939	[8]					
				457	8,46 · 10 ⁻¹¹										
				497	2,52 · 10 ⁻¹⁰										
				515	5,12 · 10 ⁻¹⁰										
	565	1,39 · 10 ⁻⁹													
	1—5	0,4—2,2	500	(1,5—5,8) · 10 ⁻¹⁰		33 900	1	1941	[84]						
	Эвтектика	Эвтектика	440	5,0 · 10 ⁻¹¹	2,3	34 900	4	1937	[20]						
	»	»	540	1,4 · 10 ⁻⁹											
	Mg	1,2	1,32	450	450	1,9 · 10 ⁻⁹		32 200	2,3	1936	[41]				
					0,25—2	0,3—2,2						500	(1,1—2,1) · 10 ⁻⁹	1	1941
4,77—7,20					5,27—7,94	420—520						(0,76—52) · 10 ⁻¹⁰	1	1938	[25]
5		5,51	413	413	1,19 · 10 ⁻¹⁰	1,2 · 10 ⁻¹	28 600	2,3	1939	[8]					
				447	2,6 · 10 ⁻¹⁰										
				511	1,4 · 10 ⁻⁹										
				514	1,53 · 10 ⁻⁹										
				577	4,4 · 10 ⁻⁹										
				395	5,6 · 10 ⁻¹¹										
6		6,6	395	6,8 · 10 ⁻¹¹											
10	11,0	395													
13,75	15,02	420	(7,2—8,9) · 10 ⁻¹¹			1	1938	[25]							
Эвтектика	Эвтектика	365	8,6 · 10 ⁻¹²	1,5 · 10 ⁻²	38 500	4	1937	[20]							
»	»	440	3,3 · 10 ⁻¹⁰												

Основной металл	Примесь	Исходная концентрация		t, °C	D, см ² /сек	D ₀ , см ² /сек	Q, кал/г-атом	Метод	Год	Литература
		(вес. %)	(ат. %)							
Al	Si	0,52	0,5	465	3,4 · 10 ⁻¹⁰	9,0 · 10 ⁻¹	30 550	2, 3	1939	[8]
				500	9,85 · 10 ⁻¹⁰					
				509	1,33 · 10 ⁻⁹					
				537	2,36 · 10 ⁻⁹					
				600	9,3 · 10 ⁻⁹					
		1,95	1,88	510	2,0 · 10 ⁻⁹			2, 3	1936	[41]
		0,2—0,7	0,2—0,7	500	(20,0—7,5) · 10 ⁻¹⁰		31 500	1	1941	[84]
Al	Zn	2	0,84	415	2,4 · 10 ⁻¹⁰	12	27 800	2,3	1939	[8]
				450	3,97 · 10 ⁻¹⁰					
				473	5,3 · 10 ⁻¹⁰					
				507	2,04 · 10 ⁻⁹					
				555	5,04 · 10 ⁻⁹					
		2,5—32	1,1—16,4	500	(2,0—3,8) · 10 ⁻⁹		25 800	1	1941	[84]
Au	Ag	5	8,77	806	7,6 · 10 ⁻¹⁰	2,4 · 10 ⁻²	37 000	2	1950	[34]
				858	1,6 · 10 ⁻⁹					
				891	2,9 · 10 ⁻⁹					
				931	4,4 · 10 ⁻⁹					
				966	6,7 · 10 ⁻⁹					
				1 017	1,4 · 10 ⁻⁸					

Au ¹⁹⁸				721	3,7 · 10 ⁻¹³	2 · 10 ⁻²	51 000	10	1938	[82]
				893	7,2 · 10 ⁻¹²					
				966	2,5 · 10 ⁻¹¹					
				800	3,1 · 10 ⁻¹²					
				900	2,5 · 10 ⁻¹¹					
		1 020	1,5 · 10 ⁻¹⁰		0,16	53 000	11	1937	[102, 103]	
		680—1 060			0,265	45 300		1954	[45]	
				800	1,8 · 10 ⁻¹⁰		~ 45 000		1952	[44]
				900	1,6 · 10 ⁻⁹					
				1 000	4,2 · 10 ⁻⁹					
Cu	100	100	301	1,5 · 10 ⁻¹³	1,06 · 10 ⁻³	27 400	7	1932	[60]	
			444	(4,05—5,3) · 10 ⁻¹²						
			560	9,3 · 10 ⁻¹¹						
			604	1,39 · 10 ⁻¹⁰						
			616	2,2 · 10 ⁻¹⁰						
		10	25,6	443	2,4 · 10 ⁻¹²	5,8 · 10 ⁻⁴	27 400	7	1932	[61]
		648	1,74 · 10 ⁻¹⁰							
		740	9,3 · 10 ⁻¹⁰							
		870	8,3 · 10 ⁻⁹							
		970	3,25 · 10 ⁻⁹							
Fe	5,0	15,6	753	5,4 · 10 ⁻¹⁰	1,2 · 10 ⁻⁴	24 400	7	1944	[66]	
			800	1,4 · 10 ⁻⁹						
			903	3,1 · 10 ⁻⁹						
			955	5,4 · 10 ⁻⁹						
			1 003	7,5 · 10 ⁻⁹						

Основной металл	Примесь	Исходная концентрация		t, °C	D, см ² /сек	D ₀ , см ² /сек	Q, кал/г-атом	Метод	Год	Литература	
		(вес. %)	(ат. %)								
I оси с	Au	Ni	4,9	15	800	7,8 · 10 ⁻¹⁰	1,74 · 10 ⁻³	31 200	7	1944	[66]
					852	1,3 · 10 ⁻⁹					
					902	2,3 · 10 ⁻⁹					
					929	3,7 · 10 ⁻⁹					
					1 003	7,0 · 10 ⁻⁹					
	Pd	10	17,1	727	5,8 · 10 ⁻¹²	1,13 · 10 ⁻³	37 400	7	1932	[61]	
				820	5,2 · 10 ⁻¹¹						
				870	8,3 · 10 ⁻¹¹						
				970	3,2 · 10 ⁻¹⁰						
	Pt	20	20,1	740	4,7 · 10 ⁻¹²	1,24 · 10 ⁻³	39 000	7	1932	[61]	
				824	2,2 · 10 ⁻¹¹						
				927	6,2 · 10 ⁻¹¹						
986				(1,7—2,8) · 10 ⁻¹⁰							
Bi	ThC			269	9,0 · 10 ⁻¹¹		140 000		1933	[114]	
				267	4,03 · 10 ⁻¹¹						
				264	7,77 · 10 ⁻¹¹						
				263	3,28 · 10 ⁻¹¹						
				261	2,22 · 10 ⁻¹¹						
				255	1,66 · 10 ⁻¹¹						
				254	5,57 · 10 ⁻¹²						
				252	4,95 · 10 ⁻¹²						

5*

II оси с	Bi	ThC			218	1,46 · 10 ⁻¹⁸									
					214	6,74 · 10 ⁻¹⁷									
					209	2,03 · 10 ⁻¹⁷									
					269	5,70 · 10 ⁻¹⁰									
					264	1,61 · 10 ⁻¹⁰									
					218	1,63 · 10 ⁻¹⁵									
					265	2,87 · 10 ⁻¹⁶						31 000		1933	[114]
					258	2,03 · 10 ⁻¹⁶									
	238	1,17 · 10 ⁻¹⁶													
	212	2,41 · 10 ⁻¹⁷													
	269	2,15 · 10 ⁻¹⁶													
	249	1,1 · 10 ⁻¹⁶													
238	4,16 · 10 ⁻¹⁷														
Cd	Hg	6,93	4	156	2,7 · 10 ⁻¹⁰	2,6	19 600	8	1934	[109]					
				202	2,5 · 10 ⁻⁹										
	Pb	3,63	2	252	8 · 10 ⁻¹²			2, 3	1934	[109]					
Co	Co ⁶⁰			1050—1250		0,37	67 000	10	1951	[89]					
				0,032	61 900	1951	[100]								
Cu	Ag	5	3	720—860		2,9 · 10 ⁻²	37 200		1950	[67]					
				Ag ¹¹⁰	100						100	460	1,1 · 10 ⁻²⁰	94 800	10
	500	3,72 · 10 ⁻¹⁹													
	550	1,02 · 10 ⁻¹⁷													
			600	7,72 · 10 ⁻¹⁶											
Al	7—10	15—20,7	500	1,7 · 10 ⁻¹²	7,1 · 10 ⁻²	39 100	7	1934	[80]						
			850	2,2 · 10 ⁻⁹											

Основной металл	Примесь	Исходная концентрация		t, °C	D, см ² /сек	D ₀ , см ² /сек	Q, кал/г-атом	Ме-тод	Год	Лите-ратура						
		(вес. %)	(ат. %)													
Cu	Au	7—10	2,4—3,5	400	(4,3—7,2) · 10 ⁻¹³	6,8 · 10 ⁻⁶	22 400	7	1934	[80]						
				510	2,9 · 10 ⁻¹²											
				650	2,6 · 10 ⁻¹¹											
				700	4,9 · 10 ⁻¹¹											
				850	2,9 · 10 ⁻¹⁰											
				970	1,3 · 10 ⁻⁹											
	Cd	5,2	3	720—860		3,04 · 10 ⁻⁴	23 700		1950	[67]						
	Cu ⁶⁴				650	3,2 · 10 ⁻¹²	0,34	46 800	10	1942	[95]					
					850	2,6 · 10 ⁻¹⁰										
					750	9 · 10 ⁻¹²						11	57 200	10	1939	[121]
					850	1,5 · 10 ⁻¹⁰										
					950	8 · 10 ⁻¹⁰										
	830	4,0 · 10 ⁻¹¹	47	61 400	11	1939	[98]									
	940	3,5 · 10 ⁻¹⁰														
	1 030	2,8 · 10 ⁻⁹														
Cu				500	(0,82—230) · 10 ⁻¹⁴	70	56 000		1949	[68]						
				600	(1,6—80) · 10 ⁻¹²											
				700	(1,5—40) · 10 ⁻¹¹											
				800	(4,9—16) · 10 ⁻¹⁰											
				900	(9,8—18) · 10 ⁻⁹											
				1 000	(4,3—4,7) · 10 ⁻⁸											
Cu*	Монокристалл					0,6	49 000		1942	[78]						
				Поликристалл			0,1	45 100								
					700	4,06 · 10 ⁻¹²	4,1	54 000		1950	[27]					
					800	4,60 · 10 ⁻¹¹										
					850	1,53 · 10 ⁻¹⁰										
					900	3,58 · 10 ⁻¹⁰										
					950	6,8 · 10 ⁻¹⁰										
					1 000	1,95 · 10 ⁻⁹										
	Mn	7—10	8—11,4		400	2,0 · 10 ⁻¹³	7,1 · 10 ⁻⁶	23 200	7	1934	[80]					
					500	(3,6—9,5) · 10 ⁻¹³										
650					3,7 · 10 ⁻¹¹											
850					1,3 · 10 ⁻¹⁰											
950					6,5 · 10 ⁻¹⁰											
Ni	7—10	7,5—10,7		550	7,1 · 10 ⁻¹³	6,5 · 10 ⁻⁵	29 800	7	1934	[80]						
				700	1,4 · 10 ⁻¹¹											
				950	2,1 · 10 ⁻¹⁰											
Pd	7—10	4,3—6,2		490	9,0 · 10 ⁻¹³	1,6 · 10 ⁻⁶	21 900	7	1934	[80]						
				580	3,1 · 10 ⁻¹²											
				700	1,3 · 10 ⁻¹¹											
				860	1,3 · 10 ⁻¹⁰											
				950	(2,6—2,9) · 10 ⁻¹⁰											
Pt	7—10	2,4—3,5		490	5,8 · 10 ⁻¹³	1,0 · 10 ⁻⁶	21 900	7	1934	[80]						
				580	4,5 · 10 ⁻¹²											
				700	1,3 · 10 ⁻¹¹											
				850	3,5 · 10 ⁻¹¹											
				960	(1,1—2,3) · 10 ⁻¹⁰											

Основной металл	Примесь	Исходная концентрация		t, °C	D, см ² /сек	D ₀ , см ² /сек	Q, кал/г-атом	Метод	Год	Литература	
		(вес. %)	(ат. %)								
Cu	Sn	7—10	3,9—5,6	400	4,8 · 10 ⁻¹³	4,1 · 10 ⁻³	31 200	7	1934	[83]	
				500	6,7 · 10 ⁻¹²						
				650	6,9 · 10 ⁻¹¹						
				760	1,4 · 10 ⁻⁹						
				850	3,9 · 10 ⁻⁹						
	Zn	α-латунь	α-латунь	350	5,8 · 10 ⁻¹¹					1928	[64]
				400	2,3 · 10 ⁻¹³						
				600	8,6 · 10 ⁻¹¹						
				655	3,54 · 10 ⁻¹⁰						
				720	1,3 · 10 ⁻⁹						
		727—955				18 500		1939	[93]		
		0—9,58	0—9,25	641	5,07 · 10 ⁻¹⁴	5,8 · 10 ⁻⁴	42 000	8	1926	[32]	
				725	4,09 · 10 ⁻¹³						
				775	9,1 · 10 ⁻¹³						
				842	3,36 · 10 ⁻¹²						
884	6,33 · 10 ⁻¹²										
0—23,5	0—24	750	(2,0—61) · 10 ⁻¹⁰			1	1938	[96]			
		800	(3,0—70) · 10 ⁻¹⁰								
		900	(1,7—28,5) · 10 ⁻⁹								

	0—29,08	0—28,6	641	2,26 · 10 ⁻¹³	3,2 · 10 ⁻³	42 000	8	1926	[32]
			725	1,62 · 10 ⁻¹²					
			775	(4,1—4,32) · 10 ⁻¹²					
			842	2,26 · 10 ⁻¹¹					
			884	3,36 · 10 ⁻¹¹					
	0—33,8	0—33,2	800	(1,2—3,1) · 10 ⁻⁸			8	1938	[111]
	2,9	3	720—860		3,7 · 10 ⁻⁶	22 000		1950	[67]
	7—10	6,8—9,8	360	9,6 · 10 ⁻¹³	3 · 10 ⁻⁶	19 700	7	1934	[80]
			880	5,6 · 10 ⁻¹⁰					
	10,0	10,25	800	(6,5—7,3) · 10 ⁻¹⁰			8	1940	[51]
	22,0	22,5	785	5,1 · 10 ⁻⁹				1946	[116]
	25,0	25,5	780	3,8 · 10 ⁻⁹				1942	[63]
	27,0—34,8	27,5—35,4	700—950			24 500		1934	[23]
	27,4	28,0	700	2,67 · 10 ⁻¹⁰			8	1926	[51]
			780	0,93 · 10 ⁻⁹					
820			4,6 · 10 ⁻⁹						
28,4	29	400—600			46 000		1947	[57]	
37,3	37,9	800	(0,86—1,65) · 10 ⁻⁹			8	1940	[51]	
43,5—50	42,7—49		(1,2—1,4) · 10 ⁻⁷				1938	[111]	
β-латунь	β-латунь	350	1,3 · 10 ⁻⁹				1928	[64]	

Основной металл	Примесь	Исходная концентрация		t, °C	D, см ² /сек	D ₀ , см ² /сек	Q, кал/г-атом	Метод	Год	Литература		
		(вес. %)	(ат. %)									
Cr	Co	0—43	0—40	1 000—1 360		0,443	63 600		1951	[123]		
Fe	Al	100	100	900	3,8 · 10 ⁻⁹		44 000	4	1930	[1]		
				1 050	2,0 · 10 ⁻⁸							
	B	0,0038			950	2,6 · 10 ⁻⁷	0,002	21 000		1953	[26]	
					992	3,6 · 10 ⁻⁷						
					998	4,1 · 10 ⁻⁷						
					1 000	4,5 · 10 ⁻⁷						
					1 000	5,8 · 10 ⁻⁷						
					1 072	8,3 · 10 ⁻⁷						
					1 072	9,0 · 10 ⁻⁷						
					1 203	10,9 · 10 ⁻⁷						
1 299	23,3 · 10 ⁻⁷											
C	Электролитическое железо	Электролитическое железо	925	1,2 · 10 ⁻⁷				13	1921	[101]		
											0,1—1	0,45—4,49
Газообразное соединение углерода	C = 0,07	C = 0,33	925	3,0 · 10 ⁻⁷				4	1922	[122]		
											P = 0,003	P = 0,05
											Mn = 0,27	Mn = 0,27
											Si-следы	Si-следы

	Железо армко C = 0,02 Si = 0,02 Mn = 0,05 S = 0,03 P = 0,012	Железо армко C = 0,093 Si = 0,04 Mn = 0,05 S = 0,05 P = 0,022	800 900 950 1 000 1 050 1 100	1,5 · 10 ⁻⁸ 7,5 · 10 ⁻⁸ 1,18 · 10 ⁻⁷ 2,0 · 10 ⁻⁷ 2,8 · 10 ⁻⁷ 4,5 · 10 ⁻⁷	1,67 · 10 ⁻²	28 700	1	1926; 1927; 1929	[15, 18]; [16]; [17]	
Науглероживание чугуна в CO—CO ₂ смеси	C = 1,82—3,16 Si = 0,33—0,45 Mn = 0,36—0,52 P = 0,067—0,143	7,91—13,16 0,61—0,80 0,34—0,48 0,10—0,23	950 1 000 1 050 1 100	1 вес. % C 1,5 вес. % C 1,17 · 10 ⁻⁷ 1,3 · 10 ⁻⁷ 2,83 · 10 ⁻⁷ 2,88 · 10 ⁻⁷ 4,54 · 10 ⁻⁷ 5,27 · 10 ⁻⁷ 8,3 · 10 ⁻⁷ 7,1 · 10 ⁻⁷			8	1943	[7]	
Сварка высокоуглеродистой стали с железом армко	Высокоуглеродистая сталь	Железо армко	Высокоуглеродистая сталь	Железо армко	1,08 · 10 ⁻⁷ 2,7 · 10 ⁻⁷ 7,23 · 10 ⁻⁷ (1,95—2,25) · 10 ⁻⁶ 2,8 · 10 ⁻⁶	4,86 · 10 ⁻¹	36 600	1	1935	[92]
	C = 1,10 0,030	C = 4,9 0,14	925							
	Si = 0,282 0,005	Si = 0,54 0,010	1 000							
	Mn = 0,230 0,027	Mn = 0,22 0,027	1 100							
P = 0,014 0,012	P = 0,025 0,022	1 200								
S = 0,006 0,028	S = 0,10 0,049	1 250								
	0,02 Около 0,015	0,09 Около 0,07	-35 до +200 -35 до +100			0,02 0,008	20 100 19 800	15	1950	[127] [126]
			1 000 1 100 1 000 1 100	4,2 · 10 ⁻⁷ 1,14 · 10 ⁻⁶ 1,04 · 10 ⁻⁶ 1,2 · 10 ⁻⁶				1921	[101]	

Основной металл	Примесь	Исходная концентрация		t, °C	D, см ² /сек	D ₀ , см ² /сек	Q ₀ , кал/г-атом	Метод	Год	Литература	
		(вес. %)	(ат. %)								
α-Fe	Co ⁶⁰			700—900		0,2	54 000		1954	[50]	
γ-Fe	Co ⁶⁰			1 100—1 200		300	87 000		1954	[50]	
	Cr	Fe-Cr-порошок	Fe-Cr-порошок	1 200	(1,7—8,1) · 10 ⁻⁹			7	1934	[54]	
		100	100	1 150 1 350	6,8 · 10 ⁻¹⁰ (2,2—5,3) · 10 ⁻⁸		13 500	1	1932	[4]	
	Cu*	0,16	0,14			3	61 000			в)	
	Fe*						67 800		1950	[22]	
α-Fe	Fe*			715—887 720—776		3,4 · 10 ⁺⁴ 2,3 · 10 ⁺³ 6,2	77 200 73 200 59 800		1948 1950 1952	[9] [10] [21]	
		γ-Fe	Fe*			935—1 112 970—1 357	1,04 · 10 ⁻³ 5,8	48 000 74 200	1948 1950	[9] [10]	
				α-Fe	H ₂				0,002	2 900	
γ-Fe	H ₂						0,011	9 950		1950	[46]
		Mn								1 1	1935 1923
			3 ~ 27	3 ~ 27	1 400 960	9,6 · 10 ⁻⁸ 3 · 10 ⁻¹⁰					

	Mo	0—0,6 15	0—0,31 9,36	1 200 1 150	(2,3—3,0) · 10 ⁻⁹ 1,7 · 10 ⁻⁹			1 5	1930 1951	[48] [40]		
		N	< 0,02 ~ 0,02	< 0,08 ~ 0,08	955 1 348	1,9 · 10 ⁻⁷ 3,1 · 10 ⁻⁸				1951	[28]	
α-Fe	N		0,025	0,1	9,5	2,4 · 10 ⁻¹⁷	0,0066	18 600		1954	[36]	
		21,5			1,1 · 10 ⁻¹⁶							
		500			3,8 · 10 ⁻⁸							
		600			1,4 · 10 ⁻⁷							
		950			3,1 · 10 ⁻⁶							
γ-Fe	N			950	6,5 · 10 ⁻⁸				1954	[36]		
Fe	Ni	22,8	22	1 200	9,3 · 10 ⁻¹¹			1	1923	[42]		
				P			950	7,2 · 10 ⁻¹⁰	46 100		1935	[14]
					1 000	1,4 · 10 ⁻⁹						
		1 040	2,25 · 10 ⁻⁹									
	S				950	3,0 · 10 ⁻¹⁰	26 700			1935	[14]	
		1 000	5,55 · 10 ⁻¹⁰									
1 050		6,95 · 10 ⁻¹⁰										
1 100		9,95 · 10 ⁻¹⁰										
1 150		1,3 · 10 ⁻⁹										
Si	21,3	35		960	7,5 · 10 ⁻⁹			1	1923	[42]		
				1 150	1,45 · 10 ⁻⁸							
γ-Fe	Si	0,0—1,0	0,0—2,0	1 206	4,0 · 10 ⁻¹⁰			1	1952	[6]		
				1 293	1,7 · 10 ⁻⁹							

Основной металл	Примесь	Исходная концентрация		t, °C	D, см ² /сек	D ₀₃ , см ² /сек	Q, кал/г-атом	Метод	Год	Литература
		(вес. %)	(ат. %)							
α-Fe	Si	2,3—3,7	4,5—7,1	1 095	1,5 · 10 ⁻⁸	0,44	48 000	1	1952	[6]
				1 194	2,4 · 10 ⁻⁸					
				1 201	4,2 · 10 ⁻⁸					
				1 202	3,2 · 10 ⁻⁸					
				1 249	5,0 · 10 ⁻⁸					
				1 255	5,7 · 10 ⁻⁸					
				1 284	1,3 · 10 ⁻⁷					
				1 300	9,0 · 10 ⁻⁸					
				1 306	1,1 · 10 ⁻⁷					
				1 344	1,2 · 10 ⁻⁷					
				1 347	1,3 · 10 ⁻⁷					
		17	29	1 150	1,1 · 10 ⁻⁸			5	1951	[40]
		3,0—4,0	5,7—7,6	1 435	1,1 · 10 ⁻⁷			2	1953	[13]
Fe	Sn	100	100	950	9,7 · 10 ⁻¹⁰		46 000	4	1931	[3]
				1 000	2,0 · 10 ⁻⁹					
				1 050	3,9 · 10 ⁻⁹					
				1 100	7,6 · 10 ⁻⁹					
	W	0—3,9 0—4,2 0—10,4	0—1,2 0—1,3 0—3,4	1 330	3,7 · 10 ⁻¹⁰			1	1927	[49]
				1 280	2,4 · 10 ⁻⁹					
				1 330	1,0 · 10 ⁻⁸					

Ge	As	Следы		900	2 · 10 ⁻¹⁰	0,71	51 000	16	1952	[30]
				800	3,6 · 10 ⁻¹¹					
	Ga	Следы		800	3 · 10 ⁻¹²			16	1952	[30]
	Cu	Следы		825	1,3 · 10 ⁻⁵	0,02	12 000	16	1952	[39]
				800	2,2 · 10 ⁻⁵				1953	[115]
	In	Следы		900	2 · 10 ⁻¹³			16	1952	[30]
	Li	Следы »		150—851		0,0025 0,0018	11 800 10 700		1953	[115]
				450—1 000					1953	[43]
	P	Следы		900	8 · 10 ⁻¹¹				1952	[30]
	Sb	Следы				0,71	51 000	16	1952	[38]
	Sb ¹²⁴	Следы		837	5,5 · 10 ⁻¹¹	10	57 000		1952	[31]
	Sb	Следы		900	2,1 · 10 ⁻¹⁰			16	1952	[30]
					2 · 10 ⁻¹⁰					
Zn	Следы		900	1 · 10 ⁻¹¹				1952	[30]	
In	In ¹¹⁴	—	—	50—155		1,02	17 900		1952	[35]
	Tl ²⁰⁴	—	—	50—155		0,049	15 500		1952	[35]

Основной металл	Примесь	Исходная концентрация		t, °C	D, см ² /сек	D ₀₀ , см ² /сек	Q, кал/г-атом	Метод	Год	Литература
		(вес. %)	(ат. %)							
Mo	B	—	—	900—1 300		8,84 · 10 ⁻⁶	12 200		1953	[104]
	Th			1 615 2 000	3,6 · 10 ⁻¹⁰ 1,0 · 10 ⁻⁶			9	1940	[88]
Na	Na ²²			0,3	9,22 · 10 ⁻¹⁰	0,242	10 450		1952	[87]
				1,0	9,66 · 10 ⁻¹⁰					
				39,4	1,31 · 10 ⁻⁸					
				39,4	1,24 · 10 ⁻⁸					
				69,4	5,26 · 10 ⁻⁸					
				94,2	1,43 · 10 ⁻⁷					
Nb	C					0,015	27 000		1950	[128]
Ni	C			725—1 020		2,48	40 200		1952	[70]
	Co ⁶⁰			900—1 250		1,46	68 300		1951	[100]
	Cu	100	100	650	(3,9—4,3) · 10 ⁻¹²	1,04 · 10 ⁻³	35 500	7	1932	[81]
				890	(1,9—2,4) · 10 ⁻¹⁰					
	H					0,002	8 700		1942	[5]
Mo			20,8	1 120	1,43 · 10 ⁻¹⁰	0,0134	50 800	1	1953	4)
				1 290	1,03 · 10 ⁻⁹					

Pb	Ag	< 0,06	< 0,12	220	1,5 · 10 ⁻⁸	7,4 · 10 ⁻²	15 100	1	1932	[112]	
				245	3,1 · 10 ⁻⁸						
				265	5,4 · 10 ⁻⁸						
				285	9,1 · 10 ⁻⁸						
	Au	0,03—0,09	0,03—0,09	100	2,3 · 10 ⁻⁹	0,35	14 000	1	1915	[91]	
				150	5,0 · 10 ⁻⁸						
				197	8,8 · 10 ⁻⁸						
		0,03—0,09 или 100	0,03—0,09 или 100	165	5,8 · 10 ⁻⁸	0,35	14 000	1	1896	[97]	
				200	8,6 · 10 ⁻⁸						
				256	3,2 · 10 ⁻⁷						
		Переменная	Переменная	113	2,9 · 10 ⁻⁹	0,35	14 000	1	1934; 1935	[106, 107]	
				»	148						2,4 · 10 ⁻⁸
				»	154						2,9 · 10 ⁻⁸
				»	190						6,9 · 10 ⁻⁸
				»	206						2,7 · 10 ⁻⁷
				»	210						2,5 · 10 ⁻⁷
	»			228	4,1 · 10 ⁻⁷						
	»	240	4,4 · 10 ⁻⁷								
	»	253	3,8 · 10 ⁻⁷								
	»	262	8,4 · 10 ⁻⁷								
»	300	1,5 · 10 ⁻⁶									
Bi	2	2	220	4,9 · 10 ⁻¹¹	1,83 · 10 ⁻²	18 500	2, 3	1932	[112]		
			265	2,3 · 10 ⁻¹⁰							
			285	4,4 · 10 ⁻¹⁰							

Основной металл	При- месь	Исходная концентрация		t, °C	D, см ² /сек	D ₀ , см ² /сек	Q, кал/г-атом	Ме- тод	Год	Лите- ратура
		(вес. %)	(ат. %)							
Pb	Cd	0,6	1	167	4,6 · 10 ⁻¹¹	1,85 · 10 ⁻³	15 400	2	1934	[109]
				200	1,3 · 10 ⁻¹⁰					
				252	8,7 · 10 ⁻¹⁰					
	Hg	3,9	4	177	2,4 · 10 ⁻¹¹	3,5 · 10 ⁻¹	1 900		1934	[109]
				197	5,9 · 10 ⁻¹¹					
	Mg	0,03	0,26	250	(2,5—3,7) · 10 ⁻¹⁰			2, 3	1940	[108]
				270	9,4 · 10 ⁻¹⁰					
		0,23	1,9	220	1,2 · 10 ⁻¹⁰					
				270	1,3 · 10 ⁻⁹					
		0,5	4,1	250	(6,4—7,8) · 10 ⁻¹⁰					
				245	(1,2—1,7) · 10 ⁻⁹					
	In	0,3	1	285	2,3 · 10 ⁻¹⁰			2	1934	[109]
				252	3,5 · 10 ⁻¹¹					
				320	3,5 · 10 ⁻¹⁰					
	β-Sn	1,2	2	245	3,1 · 10 ⁻¹¹	4,0	23 800	2, 3	1932	[112]
				265	7,0 · 10 ⁻¹¹					
				285	1,6 · 10 ⁻¹⁰					
				300	2,9 · 10 ⁻¹⁰					

	Tl	1,97	2	220	2,8 · 10 ⁻¹¹	2,55 · 10 ⁻²	20 800	2, 3	1932	[112]
				265	1,5 · 10 ⁻¹⁰					
	Tl	8,5—53	8,4—52,7	270	1,1 · 10 ⁻¹⁰	1,03	24 600	2, 3	1940	[108]
				300	3,6 · 10 ⁻¹⁰					
				315	5,9 · 10 ⁻¹⁰					
Pb Монокристалл	ThB			106	1,68 · 10 ⁻¹⁶	6,66	28 000	10	1932	[52]
				182	4,77 · 10 ⁻¹³					
				196	6,6 · 10 ⁻¹³					
				238	8,5 · 10 ⁻¹²					
				301	1,9 · 10 ⁻¹⁰					
				165	7 · 10 ⁻¹⁶					
260	7 · 10 ⁻¹²									
285	2,3 · 10 ⁻¹⁰									
324	1,62 · 10 ⁻⁹									
Pb Деформированный монокристалл	ThB			196	4,78 · 10 ⁻¹³	6,66	28 000	10	1932	[52]
				217	3,32 · 10 ⁻¹²					
				237	7,83 · 10 ⁻¹²					
Pb Поликристалл	ThB			207	9,5 · 10 ⁻¹³	6,66	28 000	10	1932	[52]
				270	5,30 · 10 ⁻¹¹					
				275	6,9 · 10 ⁻¹¹					
				290	8,3 · 10 ⁻¹¹					
				312	1,87 · 10 ⁻¹⁰					
				322	2,73 · 10 ⁻¹⁰					
				324	5,54 · 10 ⁻¹⁰					

Основной металл	Примесь	Исходная концентрация		$t, ^\circ\text{C}$	$D, \text{см}^2/\text{сек}$	$D_s, \text{см}^2/\text{сек}$	$Q, \text{кал/г-атом}$	Метод	Год	Литература
		(вес. %)	(ат. %)							
Рб Деформированный поликристалл	ThV			233 254	$5,29 \cdot 10^{-12}$ $3,46 \cdot 10^{-11}$	6,66	28 000	10	1932	[52]
				222 245 317	$2,84 \cdot 10^{-12}$ $7,60 \cdot 10^{-12}$ $3,26 \cdot 10^{-10}$	6,66	28 000	10	1932	[52]
Рб Монокристалл из расплава	ThV			215—300		1,17 0,81 0,28	25 700 15 700 24 210		1954 1954	[90] б)
		По границам зерен								
Pd	H					0,015	6 800		1942	[14]
Pt	Cu	5,0	13,9	1 041	$(2,2-2,6) \cdot 10^{-11}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$	55 700	7	1944	[66]
				1 150	$1,1 \cdot 10^{-10}$					
				1 152	$1,6 \cdot 10^{-10}$					
				1 213	$1,4 \cdot 10^{-10}$					
				1 241	$6,7 \cdot 10^{-10}$					
				1 350	$(1,5-1,6) \cdot 10^{-9}$					
1 401	$1,7 \cdot 10^{-9}$									

6*

⊥ оси с
|| оси с

	Ni	5,2	14,9	1 043 1 149 1 241 1 374 1 401	$5,3 \cdot 10^{-11}$ $1,8 \cdot 10^{-10}$ $4,9 \cdot 10^{-10}$ $1,5 \cdot 10^{-9}$ $1,6 \cdot 10^{-9}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	43 100	7	1944	[66]
Si	Li	Следы		150—851 450—1 000		0,0019 0,0094	14 700 18 100		1953 1953	[115] [43]
			Sn	Sn*			$1,2 \cdot 10^{-5}$	10 500		1950
Sn	Sn*					$3,7 \cdot 10^{-8}$	9 500		1950	[37]
Ta	C					0,015	27 000		1950	[128]
W	B			900—1 300		$1,37 \cdot 10^{-5}$	17 200		1953	[104]
	C	Переменная	Переменная	1 700 1 702—1 727	$(0,52-2,55) \cdot 10^{-12}$	0,31	59 000	9	1927 1947	[47] [94]
	Ce			1 727	$9,5 \cdot 10^{-10}$	1,15	83 000		1927	[33]
	Cs 1-й адсорбированный слой	Поверхностная диффузия			27 227 427 540	$1,2 \cdot 10^{-11}$ $1,5 \cdot 10^{-7}$ $8,0 \cdot 10^{-6}$ $4,0 \cdot 10^{-5}$	0,2	14 000	9	1932; 1933

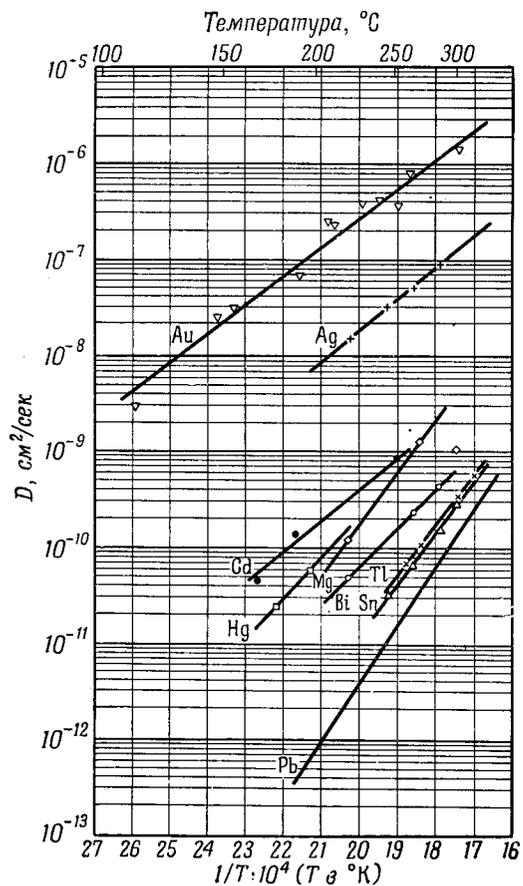
Основной металл	Примесь	Исходная концентрация		t, °C	D, см ² /сек	D ₀ , см ² /сек	Q, кал/г-атом	Ме- год	Год	Лите- ратура	
		(вес. %)	(ат. %)								
W	Cs 2-й ад- сорбиро- ванный слой			27 227 427	3,4 · 10 ⁻⁴ 2,2 · 10 ⁻³ 3,2 · 10 ⁻³	0,0164	2 300	9	1932; 1933	[71, 72]	
		Fe	0,04	0,13	1 927—2 527		11,5	140 000		1945	[77]
		K			207 317 507	5,7 · 10 ⁻⁶ 1,0 · 10 ⁻⁴ 2,8 · 10 ⁻³		15 200	9	1936	[12]
W Монокристалл	Mo			1 533 1 770 2 010 2 260	2,6 · 10 ⁻¹³ 1,12 · 10 ⁻¹² 2,2 · 10 ⁻¹¹ 7,8 · 10 ⁻¹¹	6,3 · 10 ⁻⁴	80 500	1	1932	[76]	
W Поликристалл	Mo			1 533 1 770 2 010 2 260	1,3 · 10 ⁻¹² 1,1 · 10 ⁻¹¹ 1,06 · 10 ⁻¹⁰ 6,4 · 10 ⁻¹⁰	5 · 10 ⁻³	80 500	1	1932	[76]	

	Na			20 227 417 527	8,0 · 10 ⁻⁶ 5,0 · 10 ⁻⁴ 2,7 · 10 ⁻³ 3,3 · 10 ⁻³	0,1	5 560	9	1935	[11]
	Th			1 782 2 027 2 127 2 227	1,1 · 10 ⁻¹⁰ 1,12 · 10 ⁻⁹ 3,57 · 10 ⁻⁹ 6,8 · 10 ⁻⁹	1,13 (вычисленное 0,47)	94 000 (вычисленное 90 000)	9	1922; 1923; 1934	[73, 74] [75]
	U			1 727	1,3 · 10 ⁻¹¹	1,14	100 000	9	1927	[33]
	Y			1 727	1,82 · 10 ⁻⁸	0,11	62 000	9	1927	[33]
	Zr			1 727	3,24 · 10 ⁻⁹	1,1	78 000	9	1927	[33]
Zn	Zn ⁶⁵			410 400 375 365 355	1,1 · 10 ⁻⁸ 9,1 · 10 ⁻⁹ 8,9 · 10 ⁻⁹ 5,2 · 10 ⁻⁹ 5,0 · 10 ⁻⁹ 4,6 · 10 ⁻⁹ 4,2 · 10 ⁻⁹ 2,9 · 10 ⁻⁹ 3,1 · 10 ⁻⁹	90° оси c ⊥ оси c 4,6 · 10 ⁻² 93	оси c ⊥ оси c 20 400 31 000 ± 900 ± 3 000	11	1942	[85]

Основной металл	Примесь	Исходная концентрация		t, °C	D, см ² /сек		D ₀₃ , см ² /сек	Q, кал/г-атом	Метод	Год	Литература
		(вес. %)	(ат. %)								
Zn	Zn ⁶⁵			403	1,16 · 10 ⁻⁸ 9,3 · 10 ⁻⁹	70°	оси c ⊥ оси c 4,6 · 10 ⁻² 93	оси c ⊥ оси c 20 400 31 000 ± 900 ± 3 000	11	1942	[85]
				382	5,9 · 10 ⁻⁹ 6,3 · 10 ⁻⁹						
				369	4,2 · 10 ⁻⁹						
				381	3,5 · 10 ⁻⁹ 5,8 · 10 ⁻⁹	15° 60,5°					
				359	2,6 · 10 ⁻⁹	46°					
				335	1,2 · 10 ⁻⁹	54,5°					
				413	1,2 · 10 ⁻⁹ 1,3 · 10 ⁻⁹ 1,9 · 10 ⁻⁹ 1,9 · 10 ⁻⁹	90°					
				383	4,9 · 10 ⁻⁹	Поли-кристалл					
					7,1 · 10 ⁻⁹ 6,5 · 10 ⁻⁹ 6,6 · 10 ⁻⁹	» » »					
				362	4,1 · 10 ⁻⁹ 2,6 · 10 ⁻⁹ 2,7 · 10 ⁻⁹	» » »					
		348	2,9 · 10 ⁻⁹ 1,4 · 10 ⁻⁹ 1,9 · 10 ⁻⁹	» » »							
		405	1,1 · 10 ⁻⁸	»							
		378	3,6 · 10 ⁻⁹	»							
		354	2,7 · 10 ⁻⁹	»							
Zr	N			920—1 640			0,015	30 700		1954	[79]

1) Звездочкой (*) обозначен радиоактивный изотоп.
 2) Значения увеличены в 4 раза. Ср. Иост [59].
 3) Lindner R., частное сообщение.
 4) B u d d e, Диссертация, Мюнстер, 1954.
 5) Nachtrieb N. H., Handler G. S., частное сообщение.

Следует в особенности обратить внимание на данные Верга и Зинера [126], которые проводили измерения вплоть до -30°C . При этом было установлено, что диффузия С в α -Fe происходит значительно быстрее, чем в γ -Fe. Этот факт хорошо согласуется с меньшей растворимостью С в α -Fe.



Фиг. 25. Диффузия различных металлов в свинце.

диффузии углерода и азота в железе по сравнению с другими элементами. Энергия активации составляет для углерода и азота около 30 000 кал/г-атом, для Al и Sn она значительно больше: 47 000 и 46 000 кал/г-атом соответственно. Большинство измерений, связанных с диффузией элементов в железе, выполнены давно и поэтому не являются достаточно надежными. Новые измерения имеются только для Si и Cr.

Имеется ряд исследований по диффузии азота в железе. Азотирование производилось при этом посредством нагревания железа с аммиаком, так что и здесь не исключены поверхностные реакции. Углерод и азот отличаются от всех других веществ, диффузия которых в Fe была исследована, исключительно большой подвижностью. Она обусловлена тем, что оба элемента образуют с железом твердые растворы внедрения. Благодаря этому они могут перемещаться в решетке железа, хотя при этом не происходит обмена мест между атомами железа.

Значения энергии активации, вычисленные из температурной зависимости коэффициентов диффузии, точно так же указывают на различие в механизме

Самодиффузия в α -Fe и в γ -Fe была измерена несколькими авторами [10, 21] с помощью радиоактивного железа. Более новые исследования Бирченолла и Мела [10] показали, что энергия активации имеет одинаковый порядок величины для обеих модификаций железа. Коэффициент диффузии тория в молибдене был измерен Нелтингом [88].

Диффузия металлов в свинце была выбрана автором в качестве основы ряда исследований, так как еще до открытия искусственной радиоактивности можно было измерить коэффициент самодиффузии Pb с помощью ThB. При этом всегда применялись сплавы со свинцом, которые содержали 2% примесного металла. Серебро и золото использовались в меньших концентрациях вследствие их малой растворимости. Результаты этих исследований приводятся ниже. Кроме того, они представлены на фиг. 25. Наши результаты на системе Pb—Au хорошо согласуются с прежними измерениями Робертс-Аустена [97] и Остранда и Девея [91].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ageew N. W., Vher O. J., Journ. Inst. Metals, **44**, 83 (1930).
2. Arnold J. O., M'William A., Journ. Iron Steel Inst., **1**, 85 (1899).
3. Bannister C. O., Jones W.D.J., Journ. Iron Steel Inst., **124**, 71 (1931).
4. Bardenheuer P., Müller R., Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch., **14**, 295 (1932).
5. Barrer R. M., Trans. Farad. Soc., **38**, 78 (1942).
6. Batz W., Mead H. W., Birchenall T. E., Journ. Metals, **4**, 1070 (1952).
7. Baukloh W., Schulte F., Friedrichs H., Arch. Eisenhüttenw., **16**, 341 (1943).
8. Beerwald A., Zs. Electrochem., **45**, 789 (1939).
9. Birchenall C. E., Mehl R. F., Journ. Appl. Phys., **19**, 217 (1948).
10. Birchenall C. E., Mehl R. F., Trans. AIME, **188**, 144 (1950).
11. Bosworth R. C. L., Proc. Roy. Soc., **150A**, 58 (1935).
12. Bosworth R. C. L., Proc. Roy. Soc., **154A**, 112 (1936).
13. Bradshaw F. J., Hoyle O., Speight K., Nature, **171**, 488 (1953).
14. Bramley A., Haywood F. W., Coopers A. T., Watts J. T., Trans. Farad. Soc., **31**, 707 (1935).
15. Bramley A., Jinkings A., Journ. Iron Steel Inst., **15**, 127 (1926).
16. Bramley A., Lawton, Journ. Iron Steel Inst., **16**, 35 (1927).
17. Bramley A., Lord H. D., Journ. Iron Steel Inst., **18**, 1 (1929).
18. Bramley A., Journ. Iron Steel Inst., **15**, 155 (1926).
19. Braune H., Zs. Phys. Chem., **110B**, 147 (1924).
20. Brick R. M., Phillips A., Metals Technol., **4**, Techn. Publ. Nr. 781 (1937).

21. Buffington F. S., Cohen M., Journ. Metals, 4, 859 (1952).
22. Buffington F. S., Bakalar I. D., Cohen M., Trans. AIME, 188, 1374 (1950).
23. Бугаков В., Нескучаев В., ЖТФ, 4, 1342 (1934).
24. Бугаков В., Сироткин Б., ЖТФ, 7, 1577 (1937).
25. Bungardt W., Bollenrath F., Zs. Metallkunde, 30, 377 (1938).
26. Busby P. E., Warga M. E., Wells C., Journ. Metals, 5, 1463 (1953).
27. Cohen G., Kuczynski G. C., Journ. Appl. Phys., 21, 1340 (1950).
28. Darken L. S., Smith R. P., Filler E. W., Journ. Metals, 3, 1174 (1951).
29. Doehlemann E., Zs. Elektrochem., 42, 561 (1936).
30. Dunlap W. C., Phys. Rev., 86, 615 (1952).
31. Dunlap W. C., Brown D. E., Phys. Rev., 86, 417 (1952).
32. Dunn J. St., Journ. Chem. Soc., 129, 2973 (1926).
33. Dushman S., Denissen D., Reynolds N. B., Phys. Rev., 29, 903 (1927).
34. Ebert H., Trommsdorf G., Zs. Elektrochem., 54, 294 (1950).
35. Eckert R. E., Drickamer H. G., Journ. Chem. Phys., 20, 13 (1952).
36. Fast J. D., Verrijp M. B., Journ. Iron Steel Inst., 163, 24 (1954).
37. Fensham P. J., Austral. Journ. Sci. Res., 3, 91 (1950).
38. Fuller C. S., Phys. Rev., 86, 615 (1952).
39. Fuller C. S., Struthers J. D., Phys. Rev., 87, 526 (1952).
40. Fitzer E., Mikroskopie, 6, 174 (1951).
41. Freche H. R., Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 122, 324 (1936).
42. Fry A., Stahl u. Eisen, 43, 1093 (1923).
43. Fuller C. S., Ditzenberger J. A., Phys. Rev., 91, 193 (1953).
44. Gatos H. C., Azzam A., Journ. Metals, 4, 407 (1952).
45. Gatos H. C., Kurtz A. D., Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 200, 616 (1954).
46. Geller W., Sun T. H., Arch. Eisenhüttenw., 21, 423 (1950).
47. Zwikker C., Physica, 7, 189 (1927).
48. Grube G., Lieberwirth F., Zs. anorg. Chem., 188, 274 (1930).
49. Grube G., Schneider K., Zs. anorg. Chem., 168, 17 (1927).
50. Грузин П. Л., Литвин Д. Ф., ДАН СССР, 94, 44 (1954).
51. Герцрикен С. Д. и др., ЖТФ, 10, 786 (1940).
52. Hevesy G., Seith W., Keil A., Zs. Phys., 79, 197 (1932).
53. Hevesy G., Obrutschewa A., Nature, 115, 674 (1925).
54. Hicks L. C., Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 113, 163 (1934).
55. Hollomon J. H., Turnbull D., U. S. Atomic Energy Commission Publ., 1953, S. 50.
56. Jenkins J., Intern. Crit. Tables V, 77 (1926).
57. Jenkins J., Journ. Inst. Metals, 73, 641 (1947).
58. Johnson W. A., Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 143, 107 (1941).
59. Jost W., Zs. Phys. Chem., 9B, 73 (1930).
60. Jost W., Zs. Phys. Chem., 16B, 123 (1932).

61. Jost W., Zs. Phys. Chem., 21B, 158 (1933).
62. Kirkendall E., Thomassen L., Upthegrove C., Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 133, 186 (1939).
63. Kirkendall E., Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 147, 104 (1942).
64. Köhler W., Zbl. Hütten- u. Walzwerke, 31, 650 (1928).
65. Крюков С. Н., Жуховицкий А. А., ДАН СССР, 90, 379 (1953).
66. Kubaschewski O., Ebert H., Zs. Elektrochem., 50, 138 (1944).
67. Kubaschewski O., Trans. Farad. Soc., 46, 713 (1950).
68. Kuczynski G. C., Journ. Metals, 1, 169 (1949).
69. Kuczynski G. C., Journ. Appl. Phys., 21, 632 (1950).
70. Lander J. J., Kern H. E., Beach H. L., Journ. Appl. Phys., 23, 1305 (1952).
71. Langmuir J., Taylor J. B., Phys. Rev., 40, 463 (1932).
72. Langmuir J., Taylor J. B., Phys. Rev., 44, 423 (1933).
73. Langmuir J., Phys. Rev., 20, 113 (1922).
74. Langmuir J., Phys. Rev., 22, 357 (1923).
75. Langmuir J., Journ. Frankl. Inst., 217, 534 (1934).
76. Van Liempt I. A. M., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 51, 114 (1932).
77. Van Liempt I. A. M., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 64, 239 (1945).
78. Maier M. S., Nelson H. R., Trans. AIME, 147, 39 (1942).
79. Mallet M. W., Belle J., Cleland B. B., Journ. Electrochem. Soc., 101, 1 (1954).
80. Matano C., Japan. Journ. Phys., 9, 41 (1934).
81. Matano C., Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., 15A, 351 (1932).
82. McKay H. A. C., Trans. Farad. Soc., 34, 845 (1938).
83. Mehl R. F., Rhines N. F., Metals Technol., 6, Techn. Publ. 1072 (1939).
84. Mehl R. F., Rhines N. F., Steinen K. A., Metals and Alloys, 13, 41 (1941).
85. Miller P. H., Banks F. R., Phys. Rev., 61, 648 (1942).
86. Banks F. R., Phys. Rev., 59, 376 (1941).
87. Nachtrieb N. H., Catalano E., Weil J. A., Journ. Chem. Phys., 20, 1185 (1952).
88. Nelting H., Zs. Phys., 115, 469 (1940).
89. Nix F. C., Jaumot F. E., Phys. Rev., 83, 72 (1951).
90. Okkerse B., Acta Metall., 2, 551 (1954).
91. Van Ostrand C. E., Dewey F. P., U. S. Geol. Survey Prof. Paper, 95, 83 (1915).
92. Paschke M., Hauttmann A., Arch. Eisenhüttenw., 9, 305 (1935).
93. Петренко Б. Г., Рубинштейн Б. Е., ЖФХ, 13, 508 (1939).
94. Pirani M., Sandor J., Journ. Inst. Metals, 73, 385 (1947).
95. Raynor C. L., Thomassen L. I., Rouse L. J., Trans. Amer. Soc. Met., 30, 313 (1942).
96. Rhines F. N., Mehl R. F., Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 128, 185 (1938).
97. Roberts-Austen W. C., Phil. Trans. Roy. Soc., 187A, 404 (1896).
98. Rollin B. V., Phys. Rev., 55, 231 (1939).

99. Royston G. P., Rev. Met. Mem., 11, 752 (1897).
100. Ruder R. C., Birchenall C. E., Journ. Metals, 3, 142 (1951).
101. Runge I., Zs. anorg. Chem., 115, 243 (1921).
102. Заглубский А. М., Изв. АН СССР, сер. физ., 903 (1937).
103. Заглубский А. М., Phys. Zs. Sowjetunion, 12, 118 (1937).
104. Самсонов Г. В., ДАН СССР, 93, 859 (1953).
105. Schreiner H., Mayr H. H., Mh. Chem., 82, 748 (1951).
106. Seith W., Etzold K., Zs. Elektrochem., 40, 829 (1934).
107. Seith W., Etzold K., Zs. Elektrochem., 41, 122 (1935).
108. Seith W., Herrmann J., Zs. Elektrochem., 46, 213 (1940).
109. Seith W., Hofer E., Etzold H., Zs. Elektrochem., 40, 322 (1934).
110. Seith W., Kottmann A., Angew. Chem., 64, 379 (1952).
111. Seith W., Krauss W., Zs. Elektrochem., 44, 98 (1938).
112. Seith W., Laird J. G., Zs. Metallkunde, 24, 193 (1932).
113. Seith W., Peretti E., Zs. Elektrochem., 42, 570 (1936).
114. Seith W., Zs. Elektrochem., 39, 538 (1933).
115. Severiens J. C., Fuller C. S., Phys. Rev., 92, 1322 (1953).
116. Smigelskas A. D., Kirkendall E., Metals Technol., 13, Techn. Publ. 2071 (1946).
117. Slifkin L., Lazarus D., Tomizuka T., Journ. Appl. Phys., 23, 1405 (1952).
118. Slifkin L., Lazarus D., Tomizuka T., Journ. Appl. Phys., 23, 1032 (1952).
119. Sonder E., Slifkin L., Tomizuka T., Phys. Rev., 93, 970 (1954).
120. Stanley J. K., Journ. Metals, 1, 752 (1949).
121. Steigmann J., Shockley W., Nix F. C., Phys. Rev., 56, 13 (1939).
122. Tammann G., Schönert K., Zs. anorg. Chem., 122, 27 (1922).
123. Weeton I. W., Nat. Adv. Comm. Aeronaut., Rep. 1 (1951).
124. Wells C., Batz W., Mehl R. F., Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 188, 553 (1950).
125. Wells C., Mehl R. F., Metals Technol., 7, Techn. Publ 1180 (1940).
126. Wert C. A., Zener C., Phys. Rev., 76, 1169 (1949).
127. Wert C. A., Phys. Rev., 79, 601 (1950).
128. Wert C. A., Journ. Appl. Phys., 21, 1196 (1950).
129. Wertenstein, Dobrowolska, Journ. Phys. Rad., 4, 324 (1923).

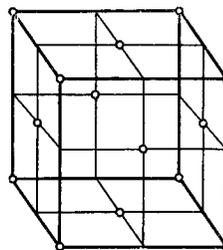
Глава 5

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ТЕОРИЯ

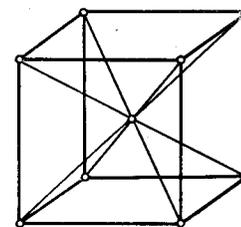
§ 1. Процессы обмена мест

Твердое кристаллическое вещество характеризуется тем, что его элементарные частицы (атомы, ионы или молекулы) жестко связаны между собой и находятся в определенных местах, образуя систему, периодически повторяющуюся в пространстве. Совокупность таких мест называют кристаллической решеткой.

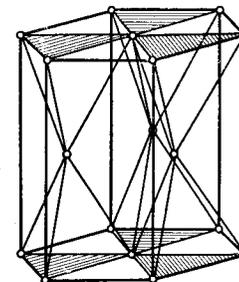
Решетку металла в общем случае можно представить в виде системы простых геометрических фигур. Чаще всего встречаются три типа расположения атомов (фиг. 26—28). На фиг. 26 изображена кубическая гранецентрированная решетка. В такой решетке



Фиг. 26. Кубическая гранецентрированная решетка.



Фиг. 27. Кубическая объемно-центрированная решетка.

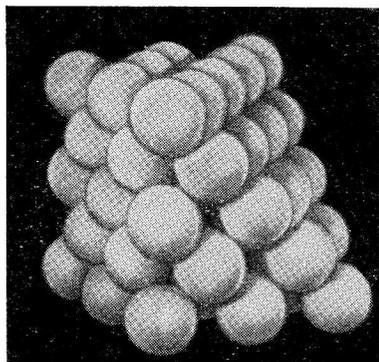


Фиг. 28. Гексагональная решетка.

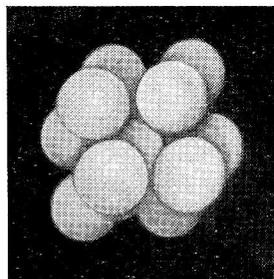
атомы располагаются по углам куба и в середине каждой его грани. На фиг. 27 изображен другой тип кристаллической решетки. Здесь атомы располагаются по углам и в центре куба. Такая решетка называется кубической объемно-центрированной решеткой. Наконец, на фиг. 28 изображена гексагональная решетка.

Расстояния между соседними атомами в кристаллической решетке очень малы и обычно составляют всего несколько ангстрем ($1\text{Å} = 10^{-8}\text{ см}$). В самом малом едва различимом кристалле элементарные ячейки повторяются по всем направлениям много миллионов раз. На фиг. 26—28 атомы изображены в виде кружочков. В действительности же их можно представить в первом

приближении в виде шаров, которые касаются друг друга, образуя кристаллическую решетку (фиг. 29—31). Такое представление об «идеальной» кристаллической решетке исключает возможность диффузии атомов.

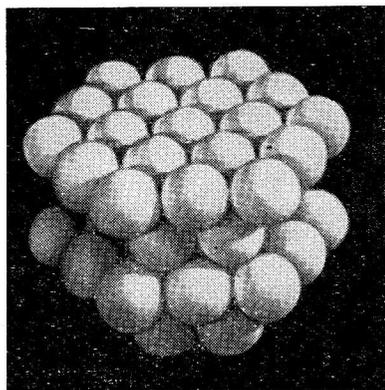


Фиг. 29. Кубическая гранецентрированная решетка, построенная из шаров.



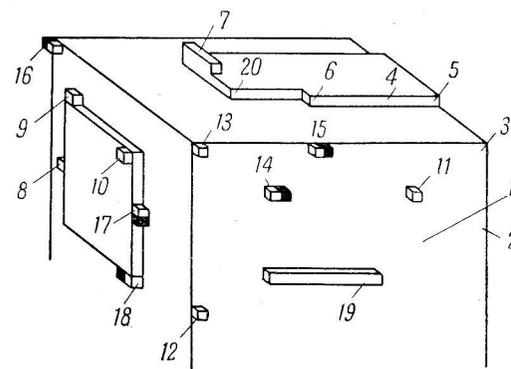
Фиг. 30. Кубическая объемно-центрированная решетка, построенная из шаров.

Однако известно, что атомы могут при определенных условиях покинуть свои места или обмениваться местами. Такие процессы мы назовем в общем случае процессами обмена мест. Они могут быть весьма разнообразными. Собственно диффузионные процессы представляют собой только частный случай процессов обмена мест и характеризуются тем, что они происходят внутри гомогенной фазы и приводят к выравниванию концентрации. Проще всего объясняются процессы обмена мест на границе кристалла. Они происходят, например, при сублимации кристалла или при конденсации кристалла из пара. В частности, состояние, когда кристалл находится в равновесии со своим паром, характеризуется тем, что число атомов, покидающих кристалл в результате испарения, равно числу атомов, переходящих в кристалл из пара и присоединяющихся к решетке кристалла. Механизмы этих процессов подробно рассматриваются в работах [1, 2].



Фиг. 31. Гексагональная решетка, построенная из шаров.

В кристалле атомы не являются неподвижными, а находятся в колебательном тепловом движении. Амплитуды этих колебаний определяются величиной энергии, которой обладают атомы. Средняя величина этой энергии имеет определенное значение для каждой температуры и возрастает с увеличением последней. Отдельные атомы кристалла обладают различной энергией, причем энергия большинства атомов находится вблизи некоторого среднего значения. Вероятность больших или меньших значений уменьшается с ростом разности между значением энергии данного атома и средним значением энергии при определенной температуре.



Фиг. 32. Положения атомов на поверхности кристалла (по Странскому).

На поверхности кристалла всегда имеется некоторое число атомов, которые обладают настолько большой энергией, что могут покинуть кристаллическую решетку. Число таких атомов растет с повышением температуры соответственно увеличению упругости пара. Энергия, необходимая для того, чтобы атом покинул свое место в решетке, зависит от его положения в кристалле. Этот вопрос был систематически исследован Странским [3].

На фиг. 32 схематически изображены возможные местоположения атома в кристалле, причем этим положениям соответствуют различные величины энергии, необходимой для сублимации атома. В идеальном кристалле эта энергия является минимальной для атома (3), сидящего в углу, и максимальной для атома (1), находящегося не на поверхности, а в глубине кристалла. Атомы (4—20), расположенные в незаполненном до конца слое (или на нем), имеют особенно малую энергию сублимации. Рассмотрение таких процессов обмена мест, которые происходят на плоскостях фазовых границ, является весьма важным для вопросов диффузии, поскольку при диффузии также

существует обмен мест на неоднородностях, дислокациях и внутренних поверхностях. Такого рода процессы обмена мест могут происходить также между твердой и жидкой фазами, если, например, металлический кристалл находится в равновесии с его расплавом или с раствором, который содержит этот металл в виде ионов.

Процессы обмена мест должны происходить также и на границе между двумя твердыми фазами. Например, при процессах окисления атомы из металлической решетки переходят в решетку окисла. Это происходит по мере того, как избышек второй компоненты, большей частью кислорода или серы, может поддерживаться за счет диффузионных процессов. В чистых металлических системах при возникновении и исчезновении фаз в кристаллической структуре сплавов встречаются самые различные типы процессов обмена. Рекристаллизация и рост зерен относятся к таким же явлениям, так как при этом атомы переходят из структуры менее стабильного кристалла к более стабильным соседним кристаллам. Деформация кристалла, которая также связана с обменом мест громадного количества атомов, здесь рассматриваться не будет, поскольку в этом случае речь идет уже не об активации отдельного атома, а о скольжении друг относительно друга ограниченных участков решетки.

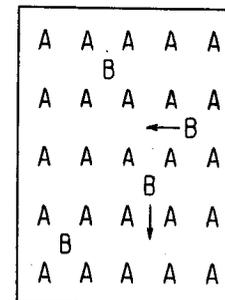
Из всех упомянутых выше процессов обмена мест процесс диффузии внутри совершенного кристалла является наиболее невыясненным.

Хотя уже в 1897 г. Ройстон [4] (см. также работу Адамса [5]) обнаружил, что если привести в соприкосновение кусок стали с куском железа, а затем нагреть их в вакууме, то один из них теряет в весе столько, насколько становится тяжелей другой, тем не менее многие авторы продолжали считать, что диффузия в твердых телах должна происходить только через газовую фазу [6—8].

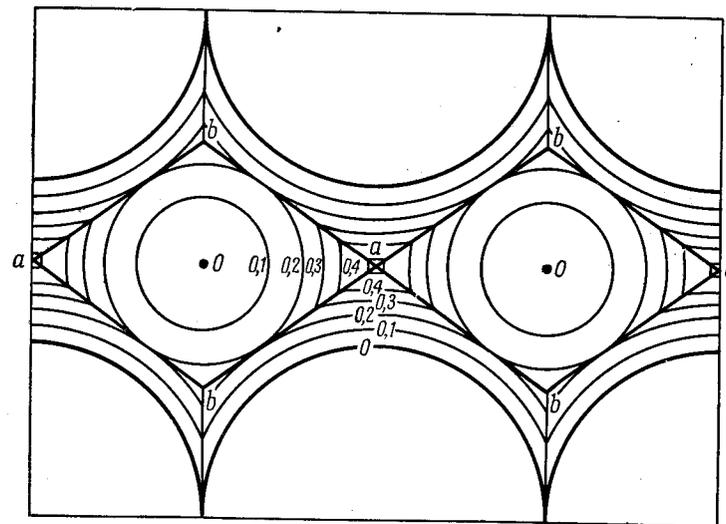
Два металла могут диффундировать один в другой в твердом состоянии только в том случае, если эти металлы образуют друг с другом твердый раствор. Это условие уже давно было отмечено Гийе и Бернардом [9]. Проще всего можно представить себе диффузию в твердых растворах внедрения. В таких растворах все узлы решетки могут быть заняты атомами основного металла. Атомы второй компоненты, имеющиеся обычно в значительно меньшем количестве, располагаются между атомами основного металла в междуузлиях решетки. Миграция атомов примесной компоненты происходит путем ряда последовательных элементарных процессов, заключающихся в том, что атом примеси переходит из одного междуузлия в другое (соседнее) междуузлие. На фиг. 33 представлена схема такого механизма обмена мест. При этих переходах необходимо совершить работу, равную по

величине энергии активации. От ее величины зависит частота отдельных переходов и, следовательно, коэффициент диффузии. Из работ Вестгрена [10] известно, как располагаются атомы углерода в решетке γ -железа.

На фиг. 34 показано размещение атомов углерода в железе. Шайль [11] рассчитал, какой величины должны быть шарообразные атомы углерода, чтобы они могли занять без затруднения междуузлия в решетке γ -железа. На фиг. 34 изображено сечение кубической гранецентрированной решетки γ -железа в направлении ромбододекаэдрической плоскости, причем контуры сечений атомов железа вычерчены жирными кривыми. В местах, обозначенных через 0, соприкасаются два шарообразных атома, расположенные сзади и спереди отмеченной плоскости. Линии, проведенные на фиг. 34, являются геометрическими местами точек, где, не искажая решетки, могут находиться шары с обозначенными радиусами, причем имеется два положения, в которых



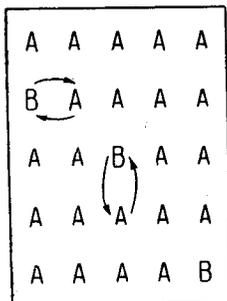
Фиг. 33. Схематическое изображение диффузии в твердом растворе внедрения.



Фиг. 34. Диффузионные пути атома углерода в железе (по Шайлю).

могут располагаться атомы с максимальными радиусами. В точке a могут располагаться атомы с радиусом до $0,52 \text{ \AA}$,

а в точке b — атомы с радиусом до $0,27 \text{ \AA}$. Поскольку радиус атома углерода имеет величину $0,77 \text{ \AA}$, то встраивание такого атома в решетку γ -железа должно вносить известное искажение, которое проявляется, как известно, в увеличении постоянной решетки. Атомы углерода могут находиться либо в положении a , либо в положении b , причем последнее менее вероятно. Если атом углерода переходит из положения a в положение b , то он выбирает путь, вдоль которого радиусы шаров имеют максимальную величину. На фиг. 34 это соответствует жирным прямым линиям. Из каждой точки a исходят восемь таких линий (в плоскости, изображенной на фиг. 34, имеется четыре линии). Переход происходит всегда через второе возможное положение b . Поскольку при незначительных концентрациях углерода в железе вероятность того, что соседние ячейки будут заняты, мала, вышеизложенное представление не встречает каких-либо возражений.



Фиг. 35. Диффузия, осуществляемая путем непосредственного обмена мест.

Значительно труднее представить себе механизм обмена мест в твердых растворах замещения. Здесь атомы обеих компонент расположены в узлах решетки. Если предположить, что заняты все узлы решетки, то возможен только непосредственный обмен мест между двумя соседними атомами (фиг. 35). Таким путем можно объяснить процессы самодиффузии и гетеродиффузии (диффузии с выравниванием концентраций). Непосредственный обмен мест требует для одного элементарного процесса одновременной активации двух атомов, что с энергетической точки зрения является маловероятным. Кроме того, имеется еще одно основание против такого представления. Дело заключается в том, что механизм процессов самодиффузии и гетеродиффузии в солях идентичен механизму ионной проводимости электролитов, однако последнюю нельзя объяснить непосредственным обменом мест частиц одного сорта.

Френкель [12] первым сделал попытку разделить эти элементарные процессы на две стадии. По его представлению атом или ион сперва уходит из своего обычного положения в узле решетки и занимает некоторое равновесное положение в междуузлии. Далее, из этого междуузлия атом может перейти либо в вакантный узел, который был освобожден таким же образом, либо в другое междуузлие. Следовательно, двум возможным положениям атома в решетке должны соответствовать две энергии активации.

Несколько позднее Вагнер и Шоттки [13] подробно рассмотрели процессы обмена мест в кристаллах и смогли объяснить ряд известных явлений, происходящих в солях. Затем Вагнер [14] исследовал возможность обмена мест в металлах при условии, что в разбавленном твердом растворе замещения большинство атомов находится в узлах решетки и значительно меньше их число — в междуузлиях, причем отношение числа атомов в узлах к числу атомов в междуузлиях должно определяться термодинамическим равновесием. Можно рассмотреть два наиболее общих случая. В первом — предполагается, что все узлы основной решетки заняты и что небольшая часть атомов основного вещества A и примесной компоненты B расположена в междуузлиях. При этом диффузия может осуществляться благодаря подвижности атомов в междуузлиях и их способности меняться местами с атомами, сидящими в узлах. Во втором случае предполагается, что небольшая часть узлов решетки не занята атомами, т. е. имеется некоторое число вакантных мест, которое точно так же находится в термодинамическом равновесии с числом занятых узлов. Благодаря переходу соседнего атома в вакантный узел (дырку) последний может мигрировать в кристалле, осуществляя тем самым процесс диффузии. В пользу соответствия таких представлений реальному механизму обмена мест свидетельствует то обстоятельство, что при их помощи получены выводы о температурной зависимости коэффициентов диффузии и о соотношении между скоростями диффузии примесных элементов и и самодиффузии основного металла, причем во многих случаях эти выводы находятся в согласии с экспериментальными данными.

В появившейся недавно работе Зинера [15] обсуждался механизм диффузии, заключающийся в том, что четыре соседних атома меняют одновременно свои места при кольцевом обмене (см. фиг. 45 и 46). Этот механизм, названный кольцевой диффузией, является особым случаем непосредственного обмена мест и не требует наличия дефектов в решетке. Такой обмен мест оказывается возможным и с энергетической точки зрения. Более подробно эти вопросы будут рассмотрены в следующем параграфе.

§ 2. Механизмы обмена мест и температурная зависимость коэффициента диффузии

Для правильного понимания диффузионных явлений и, в частности, для объяснения температурной зависимости диффузии необходимо знать, как при диффузии происходит обмен атомов местами. Этот вопрос уже частично обсуждался в предыдущем параграфе, однако следует еще раз остановиться на нем

подробнее и рассмотреть его с точки зрения, изложенной в работах Вагнера [14], а также Вагнера и Шоттки [13]. Вагнеру удалось объяснить явления, которые наблюдаются при электролитической проводимости твердых солей и при окислении металлов. Его теория представляет интерес и в применении к процессам диффузии в металлах.

Рассмотрим систему, состоящую из компонент A и B , образующих твердый раствор¹⁾. Предположим, что количество компоненты A значительно больше, чем B , т. е. $c_A \gg c_B$. Подавляющее число атомов в кристаллах расположено в узлах кристаллической решетки и только малая часть их, около $1/10^5$, находится в междуузлиях, причем такие атомы могут появляться и исчезать *только* на внешних поверхностях кристалла, поскольку *только* там атомы могут пристроиться к кристаллу или, наоборот, выйти из него, не образуя при этом дырки в решетке. Внутри кристалла отношение числа атомов каждого сорта, находящихся в узлах решетки, к числу атомов, сидящих в междуузлиях, должно быть постоянным, т. е. при переходе некоторого количества атомов из узлов в междуузлия такое же количество атомов должно переходить из междуузлий в узлы кристаллической решетки, причем это термодинамическое равновесие зависит от температуры. Диффузия внутри кристалла может происходить путем перемещения атомов по междуузлиям или путем обмена мест между атомами в узлах и междуузлиях.

Обозначим через g узлы, а через z — междуузлия. Равновесие между числом атомов $A(z)$ в междуузлиях и числом атомов $A(g)$ в узлах можно выразить следующим равенством:

$$\text{Атом } A(z) \rightleftharpoons \text{Атом } A(g). \quad (5.1)$$

Применяя закон действующих масс, запишем:

$$\frac{c_{A(z)}}{c_{A(g)}} = K_I. \quad (5.2)$$

Поскольку общая концентрация $c_{A(z)}$ атомов A (а также $c_{A(g)}$) практически постоянна, то

$$c_{A(z)} = c_{A(z)}^0, \quad (5.2a)$$

где $c_{A(z)}^0$ означает концентрацию атомов $A(z)$ в чистом металле A . На поверхности концентрация $c_{A(z)}$ должна всегда иметь такое же

¹⁾ В цитированной работе Вагнера для компонент твердого раствора принято обозначение I и II .

значение, как и в чистом металле A . Обмен местами внутри кристалла определяется следующими соотношениями:



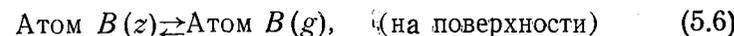
$$\frac{c_{B(g)}c_{A(z)}}{c_{B(z)}c_{A(g)}} = K_{II}. \quad (5.4)$$

Так как число атомов в узлах решетки практически совпадает с общим числом атомов, то можно написать

$$\frac{c_{B(z)}}{c_{A(z)}} = \frac{c_B}{c_A} \frac{1}{K_{II}}. \quad (5.5)$$

Вагнер особо указывает на то, что выражения (5.4) и (5.5) относятся ко всему кристаллу, в то время как формула (5.2) может выполняться только на поверхности кристалла. Этому обстоятельству он приписывал появление особых эффектов при повышенных концентрациях примесного металла.

Равновесие между числом атомов B в междуузлиях и числом атомов B в узлах определяется формулой, аналогичной формуле (5.1); эту формулу можно получить, вычитая из соотношения (5.3) соотношение (5.1); в результате находим



при этом

$$c_{B(z)} = c_B \frac{c_{A(z)}^0}{c_A} \frac{1}{K_{II}}, \quad (5.7)$$

или, если ввести новую постоянную

$$K_{III} = \frac{c_{A(z)}^0}{c_A} \frac{1}{K_{II}}, \quad (5.8)$$

то

$$c_{B(z)} = c_B K_{III}. \quad (5.7a)$$

Пользуясь формулами (5.5) и (5.8), Вагнер получает следующее соотношение:

$$\frac{c_{B(z)}}{c_{A(z)}} = \frac{c_B}{c_{A(z)}^0} K_{III}. \quad (5.9)$$

Теперь рассмотрим специальную диффузионную задачу, приблизительно соответствующую условиям эксперимента, часто встре-

чающимся на практике. Для линейной диффузионной системы должен быть справедливым второй закон Фика

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{i(z)} \frac{\partial^2 c_i(z)}{\partial \xi^2}, \quad (5.10)$$

где i может означать индексы A и B . Поскольку в течение всего диффузионного процесса сумма концентраций обеих компонент в каждом месте должна оставаться одинаковой, то можно написать

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \frac{\partial c_B}{\partial t} = D_{A(z)} \frac{\partial^2 c_A(z)}{\partial \xi^2} + D_{B(z)} \frac{\partial^2 c_B(z)}{\partial \xi^2} \approx 0. \quad (5.11)$$

Граничные условия для решения уравнения (5.11) выбираются следующим образом. Два диффузионных пространства (I и 2) соприкасаются друг с другом. При $t=0$ в пространстве I (слева) концентрация всюду равна $c_B = \gamma'_B$, а в пространстве 2 (справа) она соответствует $c_B = \gamma''_B$. На граничных поверхностях обоих пространств при выбранной продолжительности опыта не должно наблюдаться изменения концентрации. Однако там постоянно должно иметь место равновесие. Положительное направление координаты пути ξ выбрано слева направо. Начало координат совпадает с границей между диффузионными пространствами.

Приступая к решению уравнения (5.11), прежде всего исключаем из него величину $c_{A(z)}$, используя для этого формулу (5.5):

$$D_{A(z)} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \left(\frac{c_{B(z)}}{c_B} c_A K_{II} \right) + D_{B(z)} \frac{\partial^2 c_{B(z)}}{\partial \xi^2} = 0. \quad (5.12)$$

Если поделить это уравнение на $D_{B(z)}$ и ввести величину

$$\alpha = \frac{D_{A(z)}}{D_{B(z)}} c_A K_{II},$$

то получим

$$\alpha \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \left(\frac{c_{B(z)}}{c_B} \right) + \frac{\partial^2 c_{B(z)}}{\partial \xi^2} = 0. \quad (5.13)$$

Далее, в результате двукратного интегрирования уравнения (5.13) находим

$$\alpha \frac{c_{B(z)}}{c_B} + c_{B(z)} = I_1 + I_2 \xi. \quad (5.14)$$

Величины I_1 и I_2 являются постоянными интегрирования. Если ввести теперь граничные условия, выражающиеся в том, что для

$\xi = -a$ и $\xi = +a$ концентрация атомов B равна соответственно γ'_B и γ''_B , а для атомов $B(z)$ [по формуле (5.7a)] она равна $K_{III} \gamma'_B$ и $K_{III} \gamma''_B$,

то в результате получим

$$c_{B(z)} = K_{III} \left\{ \left[\frac{1}{2} (\gamma'_B + \gamma''_B) + \alpha \right] - \left[\frac{1}{2} (\gamma'_B - \gamma''_B) \right] \frac{\xi}{a} \right\} \frac{c_B}{c_B + \alpha} \quad (5.15)$$

и

$$c_{A(z)} = c_A^0(z) \left\{ \left[\frac{1}{2} (\gamma'_B + \gamma''_B) + \alpha \right] - \left[\frac{1}{2} (\gamma'_B - \gamma''_B) \right] \frac{\xi}{a} \right\} \frac{1}{c_B + \alpha}. \quad (5.16)$$

Подставив значения $c_{A(z)}$ или соответственно $c_{B(z)}$ в уравнение (5.10), имеем

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = D_{B(z)} K_{III} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \left[\left\{ \left[\frac{1}{2} (\gamma'_B + \gamma''_B) + \alpha \right] - \left[\frac{1}{2} (\gamma'_B - \gamma''_B) \right] \frac{\xi}{a} \right\} \frac{c_B}{c_B + \alpha} \right]. \quad (5.17)$$

Ниже на ряде простых примеров мы проиллюстрируем применение этого уравнения к решению некоторых диффузионных задач, воспользовавшись результатами работы Вагнера [14].

1. Первый предельный случай характеризуется тем, что концентрация примесного металла B является очень малой величиной по сравнению с a , т. е.

$$c_B \ll a. \quad (5.18)$$

При этом условии соотношение (5.15) принимает вид

$$c_{B(z)} \approx K_{III} c_B. \quad (5.19)$$

Подставляя это значение в уравнение (5.17), мы получаем уравнение для простейшей диффузионной задачи

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = D_{B(z)} K_{III} \frac{\partial^2 c_B}{\partial \xi^2}. \quad (5.20)$$

Из этого уравнения следует, что коэффициент гетеродиффузии D_{AB}^0 , определяемый нами в опытах обычным образом, равен произведению коэффициента диффузии атомов сорта B в междуузлиях на постоянную K_{III} , которая характеризует концентрацию этих атомов в междуузлиях

$$D_{AB}^0 = D_{B(z)} K_{III}. \quad (5.21)$$

Отношение $c_{A(z)}$ к $c_A^0(z)$, т. е. изменение числа атомов A в междуузлиях из-за наличия атомов B , определяется из

соотношения (5.16), которое также может быть упрощено. В первом приближении $c_{A(z)} = c_{A(z)}^0$. Во втором приближении ($\xi \approx 0$)

$$c_{A(z)} = c_{A(z)}^0 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\gamma'_B + \gamma''_B}{\alpha} - \frac{c_B}{\alpha} \right) \quad (5.22)$$

для $c_B \ll \alpha$. В приведенных выше выводах предполагалось, что градиент концентрации атомов A в междуузлиях, зависящий от отношения коэффициентов диффузии атомов обоих видов (A и B) в междуузлиях, устанавливается благодаря этой зависимости всегда таким образом, что число атомов B , проходящих через поперечное сечение справа налево, уравнивается таким же числом атомов A , перемещающихся в противоположном направлении. Это условие, выполняющееся отнюдь не всегда, приводит к своеобразному распределению атомов $A(z)$ и $B(z)$ вдоль диффузионного пути, поскольку такие атомы могут находиться в равновесии с атомами $A(g)$ и $B(g)$ только на поверхности.

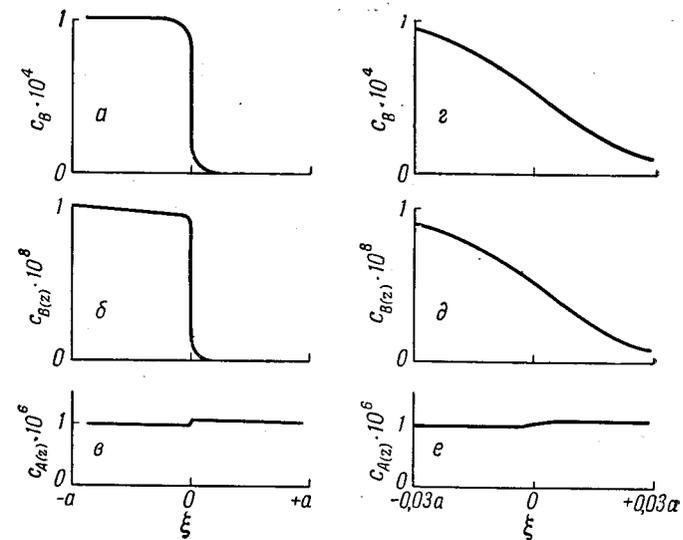
Таблица 2

Численные значения, использованные Вагнером для построения диффузионных кривых

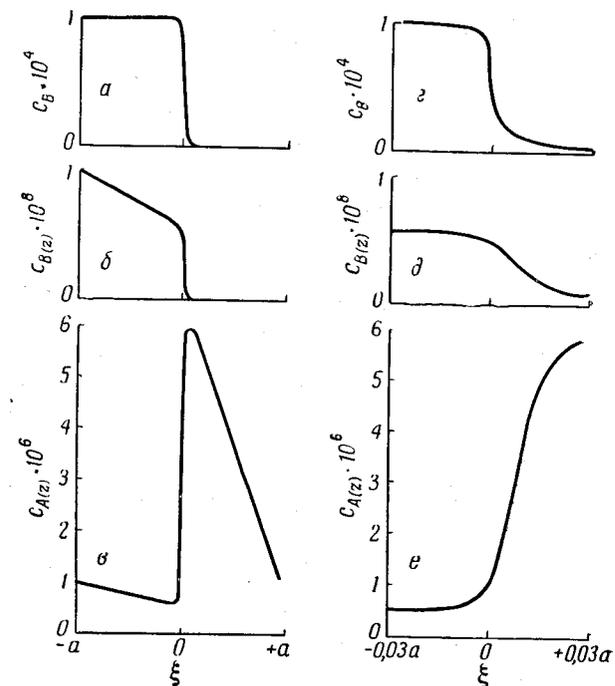
Параметры	Предельные случаи		
	1	2	3
	фиг. 36	фиг. 37	фиг. 38
$D_{A(z)}, \text{ см}^2/\text{сек}$	10^{-6}	10^{-8}	10^{-8}
$D_{B(z)}, \text{ см}^2/\text{сек}$	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}
$D_A^0, \text{ см}^2/\text{сек}$	10^{-11}	10^{-13}	10^{-13}
$D_{AB}^0, \text{ см}^2/\text{сек}$	10^{-9}	10^{-9}	10^{-9}
$\alpha, \text{ моль}/\text{см}^3$	10^{-3}	10^{-5}	10^{-5}
$\gamma'_B, \text{ моль}/\text{см}^3$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
$\gamma''_B, \text{ моль}/\text{см}^3$	0	0	$0,9 \cdot 10^{-4}$

$$c_A = 10^{-1}; c_{A(z)}^0 = 10^{-6}; K_I = 10^{-5}; K_{II} = 10^{-1}; K_{III} = 10^{-4}$$

В табл. 2 приводятся некоторые значения коэффициентов, использованные в расчетах Вагнера. Приведенные на фиг. 36—38 кривые, построенные по этим значениям, представляют собой распределение концентрации атомов B , $B(z)$ и $A(z)$ вдоль диффузионного пути. Первый из этих графиков соответствует описанному выше случаю. Справа на фиг. 36—38 изображены в увеличенном масштабе относительно ξ аналогичные кривые распределения концентрации непосредственно в области граничной плоскости.

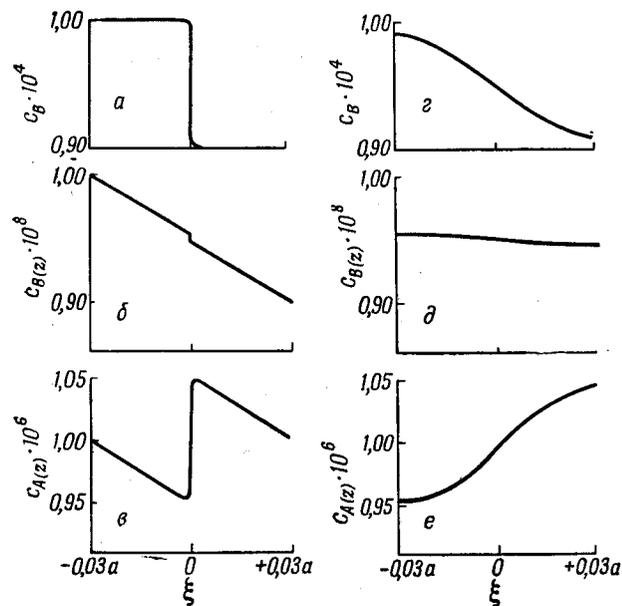


Фиг. 36. Распределение концентрации при диффузии (по Вагнеру).



Фиг. 37. Распределение концентрации при диффузии (по Вагнеру).

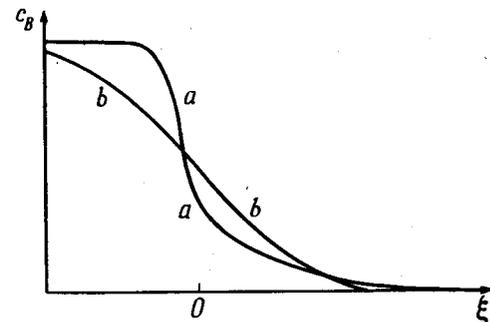
2. Во втором предельном случае предполагается, что $c_B \ll c_A$. При этом γ'_B должно быть значительно больше α , а $\gamma''_B = 0$. Последнее возможно только тогда, когда самодиффузия чистого вещества A мала по сравнению с гетеродиффузией для случая $c_B \rightarrow 0$. В этом случае диффузию уже нельзя определить с помощью второго закона Фика. На фиг. 37 представлены



Фиг. 38. Распределение концентрации при диффузии (по Вагнеру).

кривые $c = f(\xi)$ для некоторого момента времени, а данные, по которым эти кривые построены, приведены в табл. 2. Для второго предельного случая характерным является наличие исключительно большого числа атомов $A(z)$ в одном из диффузионных пространств (в данном случае в правом) вблизи плоскости раздела. Это необходимо для того, чтобы создать такой градиент концентрации, который при малых коэффициентах самодиффузии смог бы обеспечить перемещение влево достаточного количества атомов $A(z)$, соответствующего числу атомов $B(z)$, диффундирующих в противоположном направлении. В этом примере $c_{B(z)}$ не является более пропорциональным величине c_B , а $c_{A(z)}$ не равно c_A^0 . Следствием этого является зависимость $D_{A(z)}$ от концентрации. Распределение концентрации

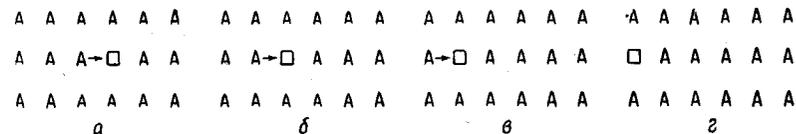
вдоль участка диффузионного пути также отличается от обычного. На фиг. 39 показаны две кривые, одна из которых (b) соответствует обычному распределению концентрации, а другая (a) относится к рассматриваемому случаю.



Фиг. 39. Распределение концентрации при диффузии (по Вагнеру).

3. В третьем предельном случае условия выбираются такие же, как и в предыдущем случае, только здесь необходимо еще, чтобы ко времени $t = 0$ концентрации в обоих диффузионных пространствах мало отличались друг от друга. При этом получается снова обычная диффузионная задача (фиг. 38).

Во всех предыдущих рассуждениях предполагалось, что в рассматриваемой кристаллической решетке не имеется вакантных узлов. Если же принять во внимание возможность их существования в решетке, то необходимо учитывать еще два способа обмена мест. На фиг. 40 дано схематическое объяснение того, как может осуществляться самодиффузия по вакантным узлам,

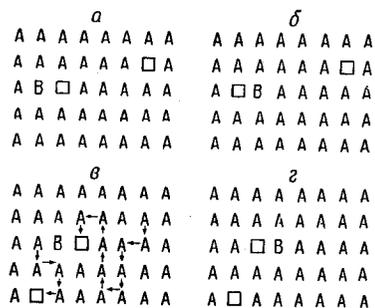


Фиг. 40. Схематическое изображение самодиффузии по вакантным узлам.

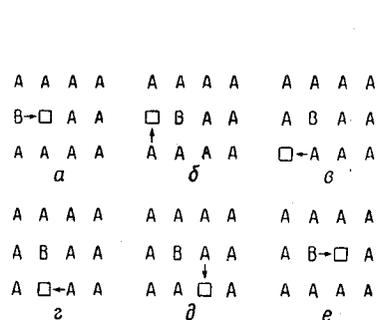
причем имеющееся колебательное движение не учитывается. Подобным образом может происходить и гетеродиффузия (фиг. 41).

Для движения атомов B в определенном направлении, как и при самодиффузии основного металла A , необходимо очень много отдельных перемещений вакантных узлов, с тем чтобы из положения, изображенного на фиг. 41, a , перейти вновь к аналогичному положению (фиг. 41, $в$), которое делает возможным следующий обмен мест в первоначальном направлении. В то время как обмен мест атомов A может происходить часто, для движения определенного атома B необходимо очень много

отдельных перемещений, как это можно увидеть из фиг. 41. При этом коэффициент диффузии состоит из двух частей: коэффициента диффузии по междуузлиям и коэффициента диффузии по вакантным узлам. Если оба коэффициента одинаковы, то общий коэффициент диффузии не зависит от концентрации. Если преобладает диффузия по междуузлиям, то это приблизительно соответствует уже рассмотренным нами случаям. Если же диффузия осуществляется в основном по вакантным узлам, то



Фиг. 41. Схематическое изображение гетеродиффузии по вакантным узлам.



Фиг. 42. Схематическое изображение гетеродиффузии по вакантным узлам.

следует ожидать, что коэффициент гетеродиффузии с уменьшением концентрации будет приближаться к коэффициенту самодиффузии.

Далее необходимо отметить, что хотя все эти рассуждения оказались пригодными для объяснения механизма проводимости солей, тем не менее непосредственное применение их к металлам не является достаточно оправданным, поскольку, с одной стороны, во многих случаях атомы перемещаются неодинаково по разным направлениям, а с другой — наблюдение микроскопических пор показывает, что сумму концентраций обеих компонент нельзя считать постоянной.

Если гетеродиффузия осуществляется перемещением атомов по вакантным узлам (фиг. 41), то энергия активации Q не может быть значительно меньше энергии активации при самодиффузии Q_0 . Джонсон [38] считает поэтому, что растворенные атомы обладают способностью объединяться с вакантными узлами в своеобразные «молекулы», которые затем посредством обмена мест и переориентировки мигрируют через кристалл (фиг. 42).

В гл. 4 уже было показано, что температурная зависимость коэффициентов диффузии в металлах может быть задана в общем случае формулой

$$D = D_0 e^{-Q/RT}. \quad (5.23)$$

Логарифмируя выражение (5.23), получаем

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{RT},$$

или

$$\lg D = \lg D_0 - 0,4343 \frac{Q}{RT} = \lg D_0 - \frac{1}{T} \frac{Q}{4,574},$$

где энергия активации Q выражена в калориях. Ее легко найти следующим путем. Дифференцируя последнее уравнение, имеем

$$\frac{d \lg D}{d 1/T} = - \frac{Q}{4,574}. \quad (5.24)$$

Если, пользуясь экспериментальными данными, построить график зависимости $\lg D$ от $1/T$, то получим прямую линию. Из этого графика можно вычислить энергию активации Q и постоянную D_0 . В качестве примера на фиг. 22 представлен такой график для диффузии золота в серебре. Этому графику соответствует формула

$$D = 5,3 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{29\,800}{1,987T}\right) \text{ см}^2/\text{сек}. \quad (5.25)$$

Для самодиффузии свинца таким же путем найдена следующая температурная зависимость:

$$D = 6,7 \exp\left(-\frac{27\,870}{1,987T}\right) \text{ см}^2/\text{сек}. \quad (5.26)$$

Ниже приводятся значения теплоты плавления, теплосодержания, энергии активации и теплоты испарения для свинца [16]:

Теплота плавления	1 300 кал/г-атом
Теплосодержание в точке плавления	3 500 кал/г-атом
Энергия активации ¹⁾	27 900 кал/г-атом
Теплота испарения	42 000 кал/г-атом

Для последующих выводов существенным является то обстоятельство, что энергия активации значительно превосходит по величине теплоту плавления, но меньше, чем теплота испарения. Делалось много попыток рассчитать энергию активации и постоянную D_0 , исходя при этом из какого-либо определенного механизма диффузии. Ниже излагаются некоторые из таких расчетов.

Дэшман [17] установил полуэмпирическую формулу для мономолекулярной реакции

$$K = \frac{Q}{N_h} e^{-Q/RT}, \quad (5.27)$$

¹⁾ Для энергии активации свинца в настоящее время получено более низкое значение (см. стр. 110—111).

где K — константа скорости реакции, N — число Авогадро и h — постоянная Планка. Эта формула была затем применена [18] к диффузионному процессу в предположении, что под диффузией можно понимать в этом случае мономолекулярную реакцию. Тогда коэффициент диффузии D можно определить, зная межатомное расстояние d , которое соответствует перемещению атома при элементарном переходе, и вероятность в единицу времени K , с которой осуществляется такой переход рассматриваемым атомом, т. е.

$$D = d^2 K. \quad (5.28)$$

Подставив в это выражение значение K из формулы (5.27), получим

$$D = \frac{Qd^2}{Nh} e^{-Q/RT}. \quad (5.29)$$

С помощью формулы (5.29) по одному измеренному значению коэффициента диффузии можно рассчитать изменение коэффициента диффузии с температурой, а также вычислить энергию активации Q . Из экспериментальных данных известно, что при $T = 573^\circ \text{K}$ коэффициент самодиффузии свинца $D = 1,9 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{сек}$. Подставляя в формулу (5.29) это значение, а также и значения остальных величин, а именно: $N = 6,025 \cdot 10^{23}$, $h = 1,58 \cdot 10^{-34} \text{ кал} \cdot \text{сек}$, $d = 4,93 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ (постоянная решетки), можно вычислить энергию активации Q . В результате расчета получаем $Q = 25\,000 \text{ кал/г-атом}$; это значение явно меньше, чем величина Q , вычисленная из наклона кривой $\lg D = f(1/T)$ и равная $27\,900 \text{ кал/г-атом}$. Во время подготовки настоящей книги к печати нам стала известна работа Нахтриба и Хандлера¹⁾, а также работа Оккерсе [39]. Для коэффициента самодиффузии свинца Нахтриб и Хандлер, используя RaD, получили

$$D = 0,28 \exp\left(-\frac{24\,210}{RT}\right),$$

а Оккерсе, используя ThB, нашел

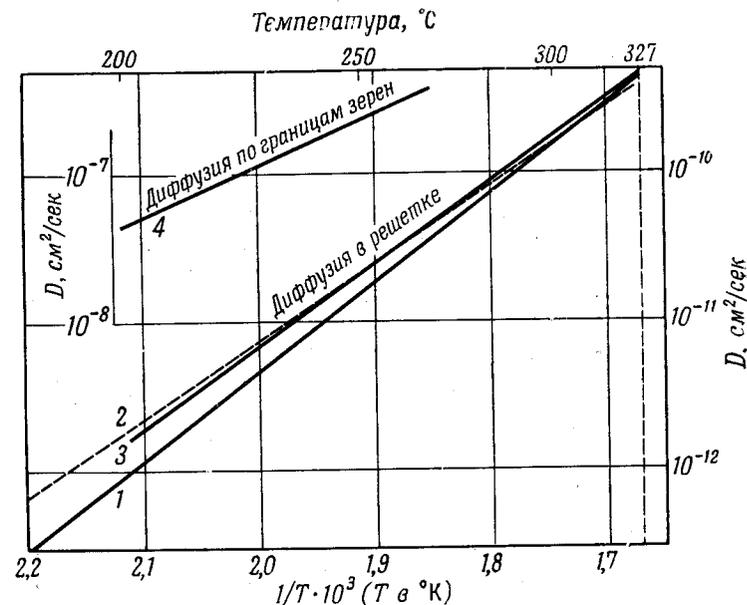
$$D = 1,17 \exp\left(-\frac{25\,700}{RT}\right).$$

Построенные по этим формулам кривые совпадают в области высоких температур с нашими прежними кривыми, полученными в результате измерений методом α -частиц, однако в области низких температур наши значения лежат гораздо ниже. Последнее можно, по-видимому, объяснить тем, что в нашем случае измерялась активность излучения частиц отдачи, длина пробега которых не могла быть измерена непосредственно, как это сделано

¹⁾ Nachtrieb, Handler, частное сообщение.

для α -частиц в свинце. Следовательно, погрешности в измерениях возникли из-за неточного знания длины пробега частиц отдачи.

При использовании уравнения Дэшмана следует рассматривать в качестве элементарного перемещения d не только ребро куба, но и половину диагонали грани как кратчайшее расстояние между узлами в кубической гранецентрированной решетке, а также, быть может, и пространственную диагональ куба. Если вместо d подставить эти величины, то для Q получается значение



Фиг. 43. Самодиффузия свинца.

1 — результат Хевеши, Зайта и Кайля; 2 — результат Нахтриба и Хандлера; 3 и 4 — результат Оккерсе.

$24\,200$ и соответственно $26\,300 \text{ кал/г-атом}$. Хотя эти новые экспериментальные данные лучше согласуются с теорией, чем наши результаты, полученные в 1931 г., однако пока еще неизвестно, можно ли сделать заключение о механизме диффузии из сравнения вычисленных и экспериментально найденных значений энергии активации.

На фиг. 43 приведены кривые $D = f(1/T)$, полученные различными исследователями. В верхней части графика в особом масштабе по оси ординат помещены данные, полученные Оккерсе, который изучал диффузию по границам зерен в свинце.

Интересным является то, что этот простой закон, вероятно, выполняется не только для самодиффузии и что даже исключи-

тельно большие диффузионные подвижности атомов золота и серебра в свинце соответствуют перемещениям, лежащим в пределах постоянных решетки свинца. Отсюда, по-видимому, можно сделать вывод, что столь быстрая диффузия происходит благодаря малой энергии активации и представлению об однократно активированном атоме, проходящем в решетке длинный путь, прежде чем вновь остановиться в устойчивом положении, не может в данном случае служить объяснением механизма диффузии. О применимости формулы (5.29), а также о наличии случайных отклонений можно судить по ряду примеров, приведенных в табл. 3.

Таблица 3

Значения энергии активации (по Мелу)

Основной металл	Примесь	Энергия активации, кал/г-атом		
		экспериментальное значение	вычисленное значение	
Cu	Zn (9,58%)	41 700	41 700	
	Zn (29,08%)	41 700	38 000	
	Sn (10%)	40 200	40 000	
Pb	Pb	25 000	25 000	
	Sn	24 000	23 200	
	Tl	21 000	22 380	
	Bi	18 600	21 900	
	Cd	18 000	19 970	
	Ag	15 200	15 700	
	Au	13 000	13 300	
Ag	Au	29 800	28 000	
	W	Th	94 000	96 700
W	Th	94 450	118 200	
	U	100 000	100 500	
	Ce	83 000	82 700	
	Zr	78 000	77 400	
	Y	68 000	70 100	
	Fe	N	34 600	38 100
		C	36 000	36 700

Брауне [19] сделал попытку вывести формулу для температурной зависимости коэффициента диффузии, основываясь на том, что при диффузии исключительно большое значение должны иметь тепловые колебания. При этом он исходил из предположения, что в процессе обмена мест могут участвовать только те атомы, которые обладают энергией, не меньшей некоторой мини-

мальной энергии E . Число таких атомов можно определить по формуле

$$\frac{dN}{N} = e^{-E/kT}. \quad (5.30)$$

Поскольку коэффициент диффузии должен быть пропорционален этой величине, мы получаем

$$D = D_0 e^{-E/kT} = D_0 e^{-Q/RT}. \quad (5.31)$$

Из теории процесса плавления Линдемана [20] известно, что плавление наступает в том случае, когда средняя амплитуда колебаний атомов достигает определенного значения r_s и, следовательно, решетка перестает быть стабильной. Амплитуда r_0 , соответствующая энергии, необходимой для обмена мест, связана с r_s следующим простым соотношением:

$$r_0 = b r_s. \quad (5.32)$$

Далее, можно написать

$$E = a^2 r_0^2. \quad (5.33)$$

В точке плавления справедливы следующие соотношения:

$$a^2 r_s^2 = 3kT_s, \quad (5.34)$$

$$a^2 = \frac{3kT_s}{r_s^2} = \frac{3b^2 kT_s}{r_0^2}, \quad (5.35)$$

$$\frac{E}{k} = \frac{Q}{R} = 3b^2 T_s, \quad (5.36)$$

$$D = D_0 e^{-3b^2 T_s / T}. \quad (5.37)$$

При этом считается, что величина b для различных веществ изменяется незначительно. Хотя вышеизложенным представлениям Брауне уделялось недостаточно внимания, тем не менее, они являются важными для дальнейшего развития теории диффузии. В табл. 4 приводятся экспериментальные данные, из которых можно видеть, что в некоторых случаях величина Q пропорциональна T_s , как это и следует по Брауне.

Исходя из аналогичных предположений, Ван-Лимпт [21] получил формулу

$$D = \frac{\pi d^{2\gamma}}{6} e^{-3b^2 T_s / T}. \quad (5.38)$$

В эту формулу входят следующие величины: атомное расстояние d , характеристическая частота колебаний атомов γ , постоянная b , которая уже имела в формуле (5.37), и температура плавления T_s , поскольку в этом случае также использовались представления Линдемана.

Таблица 4

Металл	Q_s ккал/г-атом	$\frac{Q}{L}$	$\frac{Q}{T_v}$	$\frac{Q}{T_s}$
Ag	46	0,73	19	37,6
Au	52	0,61	16	39,1
Co	64	0,73	18,5	36,3
Cu	50	0,66	17,5	36,9
Fe	74	0,84	24	40,0
Fe	60	0,68	20	33,2
Na	10,4	0,43	9	38,4
Pb	28	0,64	14	46,4
Zn \parallel оси c	20,4	0,70	17	29,5
Zn \perp оси c	31	1,06	26	44,8

L —теплота сублимации; T_v —температура кипения; T_s —температура плавления.

Из уравнения для мономолекулярной реакции Поляни и Вигнера [22] получается аналогичное по форме выражение

$$D = \frac{2\nu Q a^2}{RT} e^{-Q/RT}. \quad (5.39)$$

В это выражение вместо независимой от температуры постоянной D_0 входит множитель, зависящий от температуры. Однако при изменении температуры влияние этого множителя на величину D можно не учитывать, поскольку влияние T в экспоненте значительно сильнее.

Френкель [12] вводит в эти рассуждения новое представление: он считает, что атом в процессе обмена мест переходит вначале из узла в междуузлии, пребывает в этом менее устойчивом состоянии определенное время, а затем занимает вакантный узел решетки. Поэтому в формулу Френкеля входят две энергии активации (Q_g и Q_z) и две величины τ_g и τ_z , представляющие собой время пребывания атома соответственно в каждом из обоих состояний (в узле и в междуузлии):

$$D = \frac{a^2}{6V g \tau_g \tau_z} e^{-(Q_g+Q_z)/(2RT)}. \quad (5.40)$$

Позднее были проведены расчеты, в которых учитывались дефекты решетки, существующие в реальном кристалле. Так, Бэррер [23] на основании кинетической теории подсчитал число атомов m_1 на единицу площади решетки, которые обладают энергией, необходимой для обмена мест, и которые участвуют

в течение 1 сек в таком обменном процессе. Если на единице площади концентрация атомов, миграция которых должна наблюдаться, равна c , то

$$m_1 = \frac{1}{6} c d \nu e^{-Q/RT}, \quad (5.41)$$

при этом из шести равноценных направлений в кристалле выбрано одно определенное направление. Тогда для числа атомов m_2 соседней плоскости решетки мы получаем

$$m_2 = \frac{1}{6} \left(c - \frac{\partial c}{\partial x} d \right) d \nu e^{-Q/RT}, \quad (5.42)$$

где d —расстояние между плоскостями решетки. Эти выражения, умноженные на вероятность p , дают число атомов, принимающих участие в процессе обмена мест. Вероятность p показывает, сколько атомов, обладающих необходимыми значениями энергии активации, в действительности может перейти в соседнюю плоскость. Эта вероятность p равна степени неупорядоченности кристалла α . Величина α зависит от типа дефектов, т. е. от того, идет ли речь о дефектах по Шоттки—Вагнеру или о дефектах по Френкелю. Она растет экспоненциально с увеличением температуры. Вычитая из уравнения (5.41) уравнение (5.42), получаем при учете типа дефектов уравнение вида

$$\frac{1}{6} d^2 \nu \alpha e^{-Q/RT} \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (5.43)$$

Если имеется n степеней свободы для перехода в активированное состояние, то это уравнение необходимо еще умножить на выражение

$$\left(\frac{Q}{RT} \right)^{n-1} \frac{1}{(n-1)!}. \quad (5.44)$$

Однако для диффузии в металлах, по-видимому, можно считать, что $n = 1$ или в крайнем случае $n = 2$.

Приведенные выше уравнения получены для идеальных растворов, и поэтому они строго применимы только для самодиффузии.

Аналогичным образом, используя метод переходных состояний и теорию абсолютных скоростей реакций, Эйринг (см. работу [24]) вывел следующую формулу для коэффициента диффузии:

$$D = p d^2 \frac{F^* kT}{F h} e^{-Q/RT} = p d^2 \frac{kT}{h} e^{\Delta S/R} e^{-Q/RT}. \quad (5.45)$$

В этой формуле F^* равно сумме активированных промежуточных состояний, F равно сумме нормальных состояний, а ΔS представляет собой разность энтропий между этими обоими состояниями. Множитель $e^{\Delta S/R}$ появляется в формуле (5.45) в результате

введения свободной энергии. Формула (5.45) достаточно хорошо согласуется с опытными данными. Можно представить себе, что процесс обмена мест приводит к известному беспорядку и поэтому к возрастанию энтропии. Последнее будет тем больше, чем выше порядок в кристалле или чем меньше число дефектов в нем. Это можно согласовать с тем опытным фактом, что значения D_0 при диффузии в чистых металлах очень велики, а при диффузии в сильно неупорядоченных твердых растворах, напротив, как правило, имеют значительно меньшую величину. Тип дефектов учитывается множителем p .

Если известен механизм диффузии, то из формулы (5.45) по определенному экспериментально значению D_0 можно вычислить изменение энтропии ΔS . В частности, например, известен механизм диффузии углерода в железе. Для этого случая Верт и Зинер (см. работы [25, 26]) из своих измерений на α -Fe определили разность энтропий и получили значение $\Delta S \approx 5$ кал/моль. Формула, выведенная теоретически этими авторами и использованная ими для расчета диффузии углерода в железе, имеет следующий вид:

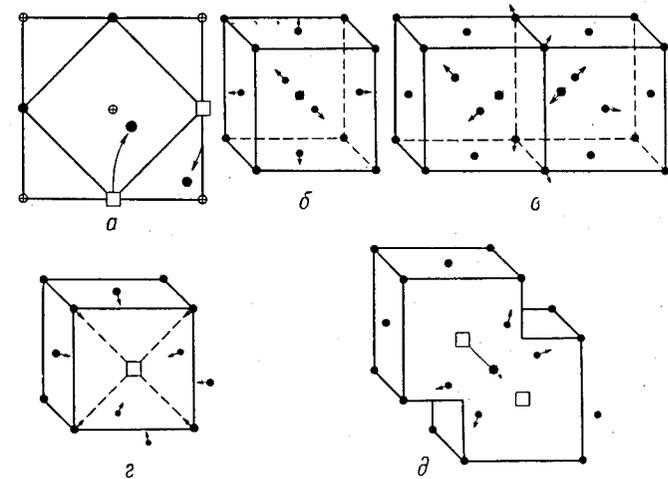
$$D = \beta d^2 \nu n e^{\Delta S/R} e^{-Q/RT} = D_0 e^{-Q/RT}, \quad (5.46)$$

где β является числовым множителем, зависящим от типа решетки и равным для кубической объемно-центрированной решетки α -железа $1/24$, а для кубической гранецентрированной решетки γ -железа $1/12$. Величина n учитывает число равноценных направлений в решетке при обмене мест. По Верту [25], формулы, выведенные Эйрингом (см. работу [24]), а также Вертом и Зинером [26] для среднего времени пребывания атома в узле решетки τ , приводящие к формулам (5.45) и (5.46), являются идентичными.

Дайнес [27] отмечает, что значение D_0 зависит главным образом от величины e^{Q/T_s} . Исходя из предыдущих рассуждений, отношение Q/T_s представляет собой энтропию активации и рассматривается Дайнесом как энтропия плавления. В основе этого лежит представление о том, что атом, меняющий место, создает такой беспорядок, какой получается при местном плавлении [28].

Почти все теоретические выводы относятся к расчету постоянной D_0 . Как следует из предыдущих рассуждений, эта величина непосредственно связана с типом дефектов и механизмом диффузии. Теория [28] позволяет объяснить тот факт, что измеренные значения D_0 охватывают очень широкую область порядка 10^8 . Однако из совпадения теоретических и экспериментальных значений еще нельзя с уверенностью сделать вывод, что тот механизм, который был положен в основу расчета, в действительности имеет место.

Попытки определить, исходя из теоретических соображений, также и энергии активации Q окончились безрезультатно, потому что в настоящее время еще не удастся точно рассчитать энергию решетки металла. Исключение составляют щелочные металлы, для которых легче вычислить энергию решетки. Выражение для потенциала решетки меди, выведенное Фуксом [29], дает сравнительно хорошее совпадение с опытом для постоянной решетки и упругих постоянных. Этот расчет был использован Хантингтоном и Зейтцем [30—32] для вычисления



Фиг. 44. Возможные механизмы обмена мест (по Хантингтону и Зейтцу).

энергии активации при различных механизмах обмена мест. На фиг. 44 изображены три типа таких механизмов. На фиг. 44,а представлен непосредственный обмен мест, на фиг. 44,б и в показана диффузия по междуузлиям, а на фиг. 44,г и д — диффузия по вакантным узлам в решетке. Вводятся три параметра, которые дают возможность рассчитать смещение соседних атомов во время обмена мест (на фиг. 44 обозначены стрелками), и подбираются такие значения этих параметров, чтобы энергия активации была минимальной.

В табл. 5 даны значения энергии активации, полученные Хантингтоном и Зейтцем. Согласно этим значениям, диффузия в металлах с кубической гранецентрированной решеткой должна происходить только по вакантным узлам. Это становится понятным, если учесть, что для встраивания атомов в междуузлие при очень плотной шаровой упаковке не хватает места. Измеренная

экспериментально теплота активации для самодиффузии меди составляет приблизительно 46 ккал/г-атом.

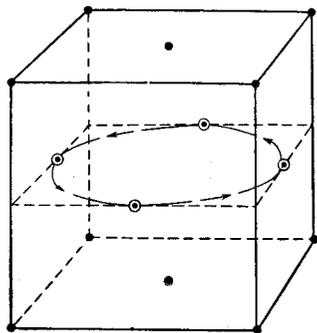
Таблица 5

Вычисленные значения энергии активации для различных механизмов диффузии

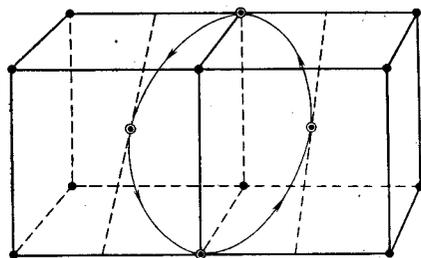
Механизм диффузии	Q , ккал/г-атом
Непосредственный обмен мест	253 000
Диффузия по междуузлиям . . .	230 000
Диффузия по вакантным узлам	64 000
Кольцевая диффузия (по Зинеру)	91 000

Экспериментальное значение $Q = \sim 46\,000$ ккал/г-атом.

Непосредственный обмен мест между двумя соседними атомами (см. фиг. 35) должен быть исключен из числа реальных механизмов обмена по энергетическим соображениям, однако в видоизмененной форме такой механизм может существовать. Речь идет о рассмотренной Зинером [15] кольцевой диффузии. На фиг. 45—47 изображены некоторые случаи



Фиг. 45. Кольцевой обмен мест четырех атомов в кубической гранцентрированной решетке (по Зинеру).



Фиг. 46. Кольцевой обмен мест четырех атомов в кубической объемно-центрированной решетке (по Зинеру).

такой диффузии в кубической гранцентрированной и кубической объемно-центрированной решетках. На фиг. 47 представлена кольцевая диффузия с участием трех атомов, на фиг. 45 и 46 — кольцевая диффузия с участием четырех атомов. Последний случай Зинер рассчитал для меди и определил энергию активации. При этом он использовал метод, аналогичный тому, который применяли в своих расчетах Хантингтон и Зейтц [30, 31]. Найденное Зинером значение для энергии активации при кольцевой диффу-

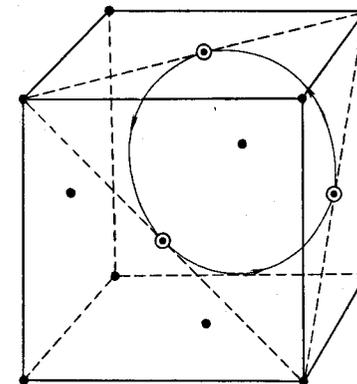
зии с участием четырех атомов, равное 91 ккал/г-атом, лежит гораздо ниже, чем значение, полученное для энергии активации при кольцевом обмене двух атомов, и приближается по порядку величины к экспериментальному значению. Механизм непосредственного обмена мест не допускает, чтобы компоненты твердого раствора имели различные подвижности. Более поздние исследования [33—35] показали, что в общем случае необходимо учитывать различные коэффициенты диффузии. Таким образом, не исключено, что кольцевая диффузия, по Зинеру, играет некоторую роль и при самодиффузии в чистых металлах.

Ле Клэр [40] в своих расчетах учел упругую энергию, связанную с обменом мест, и показал, что в металле с кубической объемно-центрированной решеткой кольцевая диффузия является наиболее вероятной. По аналогичным расчетам в металле с кубической гранцентрированной решеткой должен осуществляться дырочный механизм диффузии.

В работе Пэнса [41] обсуждается еще один механизм диффузии, который должен иметь место в щелочных металлах. Согласно Пэнсу, диффузия происходит в направлении пространственных диагоналей решетки, на которых, несмотря на очень плотную упаковку, располагаются дислоцированные атомы. Группировка дислоцированных атомов осуществляется таким образом, что на 8 мест в решетке приходится 9 атомов металла.

Хотя высказанные предположения являются в большей степени умозрительными, они все же дают приблизительную картину механизма диффузии. Следует считать, что в общем случае диффузия происходит по дефектам в решетке, а именно по междуузлиям и вакантным местам. Чтобы получить представление о числе дефектов в кристалле, можно воспользоваться расчетом, сделанным Вагнером и Шоттки [13]. Если общее число атомов равно N и малая часть атомов n находится в метастабильном состоянии в междуузлиях, благодаря чему в решетке имеется n_1 вакантных мест, то тогда, по Вагнеру и Шоттки, n_2 определяется следующим выражением:

$$n_2 = Ne^{-Q/2RT}. \quad (5.47)$$



Фиг. 47. Кольцевой обмен мест трех атомов в кубической гранцентрированной решетке (по Зинеру).

Если n_z равно n_l (что, однако, не обязательно), то произведение их дает

$$n_z n_l \approx Ne^{-Q/RT}.$$

Степень неупорядоченности кристалла определяется аналогично степени диссоциации

$$\alpha = \frac{n_z}{N}.$$

Эту величину можно легко рассчитать. Табл. 6 дает представление о степени неупорядоченности при различных энергиях активации и разных температурах.

Таблица 6

Степень неупорядоченности

Энергия активации Q , кал/г-атом	Температура T , °К		
	400	800	1200
10 000	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
25 000	$2 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$
40 000	$1 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Ниже мы увидим, что механизм диффузии, особенно в твердых растворах, может быть весьма сложным. Однако можно надеяться, что дальнейшее развитие идей, которые были кратко изложены здесь, позволит, наконец, найти общее выражение для коэффициентов диффузии и их температурной зависимости. Подробные теоретические исследования этого вопроса приведены также в монографиях Ле Клэра [28], Бэррера [36] и Юоста [37].

ЛИТЕРАТУРА

- Kossel W., Naturwiss., 18, 901 (1930).
- Straumanis, Zs. Phys. Chem., 13B, 316 (1931); 19, 63 (1932).
- Stranski J., Zs. Phys. Chem., 136, 259 (1928).
- Royston G. P., Journ. Iron Steel Inst., 1, 166 (1897).
- Adams F. W., Journ. Iron Steel Inst., 91, 255 (1915).
- Desh C. H., Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 75, 527 (1927).
- Bardenheuer P., Müller R., Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., 295 (1932).
- Specht, Metallbörse, 23, 447 (1933).
- Guillet L., Bernard V., Rev. Met. Mem., 11, 752 (1914).
- Westgreen A., Phragmén G., Zs. Metallkunde, 18, 279 (1926).

- Scheil E., Zs. anorg. Chem., 211, 249 (1935).
- Френкель Я. И., Zs. Phys., 35, 652 (1926).
- Wagner C., Schottky W., Zs. Phys. Chem., 11B, 163 (1930).
- Wagner C., Zs. Phys. Chem., 38B, 325 (1938).
- Zener C., Acta Cryst., 3 (5), 346 (1950).
- Hevesy G., Seith W., Keil A., Zs. Phys., 79, 197 (1932).
- Dushman S., Journ. Amer. Chem. Soc., 43, 397 (1921).
- Dushman S., Phys. Rev., 20, 113 (1922).
- Braune H., Zs. Phys. Chem., 110, 147 (1924).
- Lindemann, Phys. Zs., 11, 609 (1910).
- Van Liempt I. A. M., Zs. anorg. Chem., 195, 366 (1931).
- Polanyi M., Wigner E., Zs. Phys. Chem., 139A, 439 (1928).
- Barrer D. M., Trans. Farad. Soc., 37, 590 (1941).
- Glasstone, Raidler K. J., Eyring H., The Theory of Rate Process, 1941. (Имеется перевод: Глестон, К. Рейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, 1948.)
- Wert C., Phys. Rev., 79, 601 (1950).
- Wert C., Zener C., Phys. Rev., 76, 1169 (1949).
- Dienes G. J., Phys. Rev., 79, 123 (1950); Journ. Appl. Phys., 21, 1189 (1950).
- Le Claire A. D., Progr. Metal Phys., 1, 336 (1949); 4, 265 (1953).
- Fuchs K., Proc. Roy. Soc., 151A, 585 (1935); 153, 622 (1936); 157, 444 (1937).
- Huntington H. B., Seitz F., Phys. Rev., 61, 315 (1942).
- Huntington H. B., Seitz F., Phys. Rev., 76, 1728 (1949).
- Seitz F., Acta Cryst., 3, 355 (1950).
- Da Silva L. C. C., Mehl R. F., Journ. Metals, 3, 155 (1951).
- Seith W., Kottmann A., Angew. Chem., 64, 379 (1952).
- Neumann Th., Kottmann A., Zs. Metallkunde, 44, 139 (1953).
- Barrer R. M., Diffusion in and through Solids, Cambridge, 1951. (Имеется перевод первого издания: Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, М., 1948.)
- Jost W., Diffusion in Solids, Liquids and Gases, New York, 1952.
- Johnson R. P., Phys. Ber., 56, 814 (1939).
- Okkerse B., Acta Metall., 2, 551 (1954).
- Le Claire A. D., Acta Metall., 1, 438 (1953).
- Paneth H., Phys. Rev., 80, 708 (1950).

Глава 6

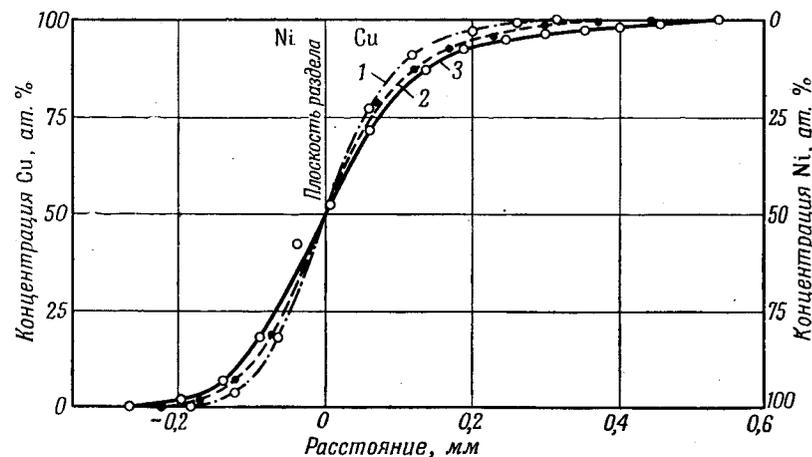
ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФфуЗИИ
ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

§ 1. Метод Матано

При обработке результатов диффузионных опытов в большинстве случаев не учитывалась зависимость коэффициента диффузии от концентрации, так как только при этом условии можно было решить уравнение Фика в том виде, в каком это было изложено в гл. 2. Такое упрощение было вполне допустимым, поскольку необходимо было определять только приближенные значения скоростей диффузии. Кроме того, в ранних измерениях имели место погрешности, которые могли исказить результаты в не меньшей степени, чем предполагаемая концентрационная зависимость коэффициента диффузии. В ряде примеров коэффициенты диффузии определялись при малых концентрациях диффундирующих примесей, для того чтобы иметь дело с малой зависимостью от концентрации.

Для расчета концентрационной зависимости коэффициента диффузии необходимо определить с очень высокой точностью распределение концентрации диффундирующей компоненты $c = f(x)$ в образце. Впервые такие опыты были проведены Грубе и Еделе [1] при исследовании взаимодиффузии двух металлов. Одним из описанных ими примеров является взаимодиффузия меди и никеля, которую мы рассмотрим ниже. Некоторые кривые $c = f(x)$ для этого случая изображены на фиг. 48, откуда видно, что диффузия Ni в Cu происходит быстрее, чем диффузия Cu в Ni. При определении отдельных значений коэффициента диффузии граничной плоскостью для обоих диффузионных пространств служила перпендикулярная к направлению диффузии плоскость, в которой концентрация обеих компонент составляла 50 ат. %. При вычислении коэффициента диффузии по экспериментальным точкам обеих ветвей кривой Грубе и Еделе использовали уравнение (2.18). Для опыта продолжительностью 5 дней при температуре диффузионного отжига 1025°C они получили значения коэффициента диффузии, которые приведены в табл. 7. Как видно из табл. 7, коэффициенты диффузии весьма заметно зависят от глубины проникновения, т. е. от концентрации. Аналогичные явления наблюдаются также при взаимодиффузии золота и платины, золота и палладия, золота и никеля [2] (фиг. 49). Коэффициент диффузии определялся в этом случае таким же образом,

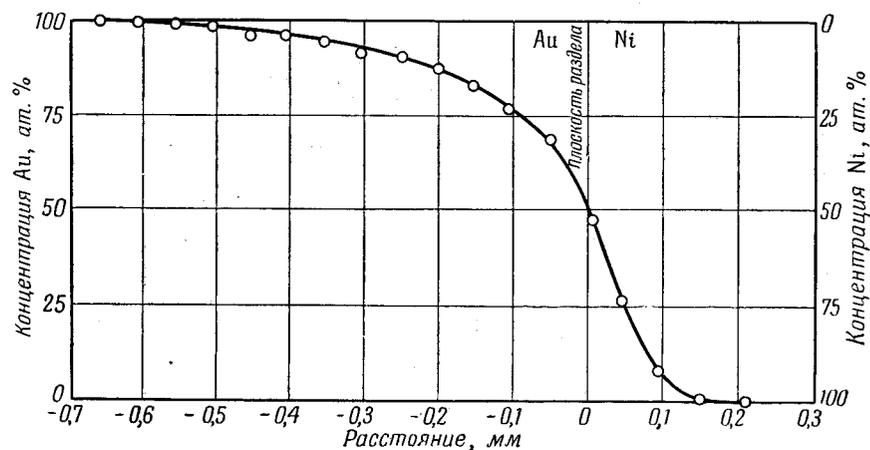
как и раньше. Для взаимодиффузии никеля и золота коэффициент диффузии составляет при малых концентрациях никеля



Фиг. 48. Взаимодиффузия меди и никеля (по Грубе и Еделе).

Кривая 1 — 40 час; кривая 2 — 72 час; кривая 3 — 120 час; $T = 1025^\circ\text{C}$.

$6 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{сек}$, при 50 ат. % Ni он равен $1,2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{сек}$ для обоих металлов, а затем коэффициент диффузии золота в никеле



Фиг. 49. Взаимодиффузия золота и никеля (по Грубе и Еделе).

падает до $0,35 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{сек}$ для малых концентраций золота. Описанный выше метод позволяет обнаружить зависимость

коэффициента диффузии от концентрации, однако полученные таким образом значения не являются очень точными.

Таблица 7

Взаимодиффузия меди и никеля
(по Грубе и Еделе [1])

$x, \text{ см}$	$c, \%$	$D \cdot 10^{10}, \text{ см}^2/\text{сек}$	$x, \text{ см}$	$c, \%$	$D \cdot 10^{10}, \text{ см}^2/\text{сек}$
Никель в меди			Медь в никеле		
0,005	30,6	1,1	0,005	31,0	1,2
0,010	18,7	1,5	0,010	14,8	1,05
0,015	11,3	1,7	0,015	4,8	0,95
0,020	6,9	2,1	0,020	1,4	0,96
0,025	4,5	2,5	0,025	0,2	0,91
0,030	3,5	3,1			
0,035	2,7	3,8			
0,040	1,9	4,3			
0,045	1,1	4,4			
0,050	0,4	4,1			

Для вычисления коэффициента диффузии при определенной концентрации следует выбрать другой метод обработки результатов. Такой метод впервые был указан Матано [3]. Сущность этого метода заключается в следующем. Используя подстановку Больцмана (стр. 15), находим решение второго уравнения Фика

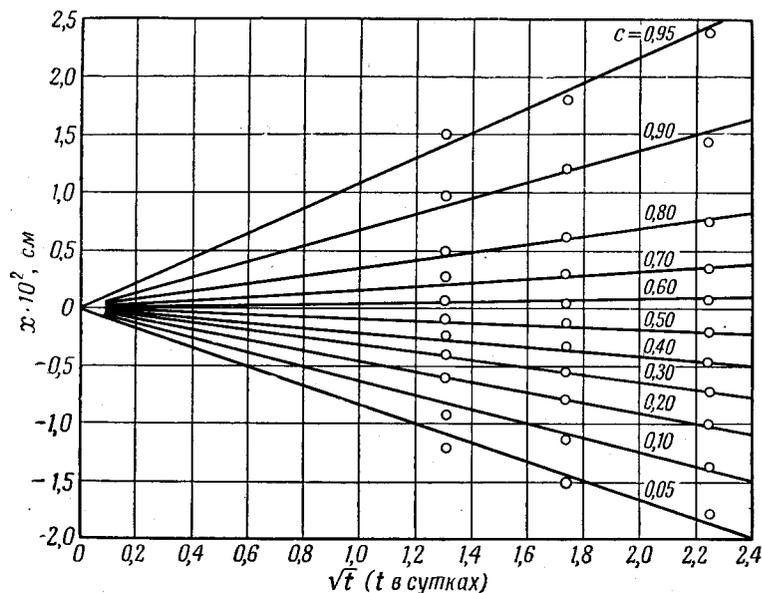
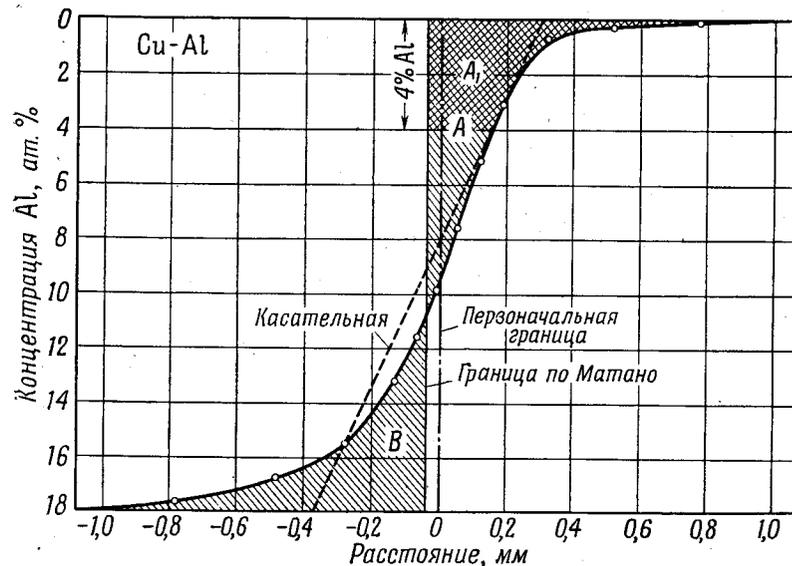
$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (6.1)$$

при соответствующих эксперименту начальных и граничных условиях, которые могут быть выражены таким образом:

для $t=0$ $c=1$ в области $x < 0$ и $c=0$ в области $x > 0$, а $dc/dx = 0$ при $x = \pm \infty$.

Эти условия аналогичны уже описанным ранее. Далее вводится, по Больцману, в качестве новой переменной величина $\lambda = x/\sqrt{t}$ и при этом принимается, что x является линейной функцией от \sqrt{t} (см. стр. 15). Выполнение этой линейной зависимости свидетельствует о беспрепятственном протекании диффузионного процесса.

На фиг. 50 графически изображаются функции $x/\sqrt{t} = \text{const}$ для различных концентраций, причем с достаточной точностью они представляют собой прямые линии, проходящие через начало координат. Тем самым выполняется требуемое выше условие.

Фиг. 50. Функция $x/\sqrt{t} = \text{const}$ (по Матано).

Фиг. 51. Расчет для случая зависимости коэффициента диффузии от концентрации (по Мелу).

$t = 38,4$ суток; $T = 700^\circ \text{C}$.

Теперь уравнение (6.1) можно записать следующим образом:

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dc}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left(D \frac{dc}{d\lambda} \right). \quad (6.2)$$

Решение уравнения (6.2) при заданных граничных условиях имеет вид

$$D = -\frac{1}{2} \frac{d\lambda}{dc} \int_0^c \lambda dc. \quad (6.3)$$

Поскольку время опыта $t = \text{const}$, то можно написать

$$D = -\frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \int_0^c x dc \quad (6.4)$$

при условии, что

$$\int_0^1 x dc = 0. \quad (6.5)$$

Последнее условие практически соответствует тому, что плоскость, являющаяся границей между обоими диффузионными пространствами, должна быть расположена в образце таким образом, чтобы количество диффундирующего вещества, подходящего с одной стороны к этой плоскости, равнялось количеству вещества, уходящему с другой стороны. На фиг. 51 площади A и B должны быть равны по величине, т. е.

$$\int_0^{c_M} x dc = - \int_{c_M}^1 x dc.$$

Определенная таким образом граничная плоскость между обоими диффузионными пространствами с концентрацией c_M не находится больше в том месте, где концентрация равна половине исходной. Она не совпадает также и с первоначальной плоскостью раздела.

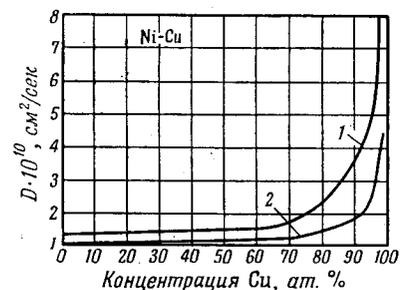
Для решения уравнения следует построить графическим путем значения dx/dc и $\int_0^1 x dc$ или $\int_0^c x dc$. Для определения dx/dc

на кривой $c = f(x)$ строят касательную в точке, соответствующей искомому значению концентрации, и измеряют ее наклон. Чтобы получить значение интеграла, определяют площадь дважды заштрихованного участка A_1 (см. фиг. 51) и выражают ее в единицах cx . Полученные таким образом значения подставляют в уравнение (6.4) и затем определяют величину коэффициента диффузии, соответствующего той концентрации, которой характеризуется точка касания на кривой $c = f(x)$. Используя

этот метод, следует обратить внимание на то, чтобы кривая $c = f(x)$ была известна с очень большой точностью — условие, которое, в частности вблизи начальной концентрации, весьма трудно задать аналитически. Кроме того, необходимо учитывать, что проведение касательной также связано с определенной погрешностью¹⁾.

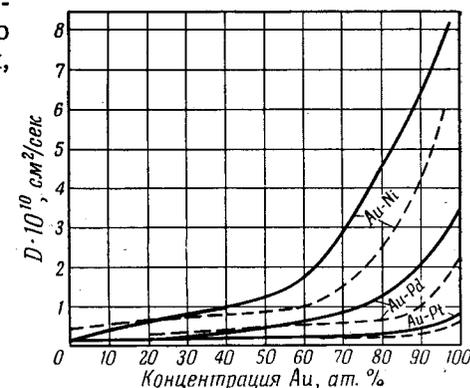
§ 2. Экспериментальные результаты

Опытные данные Грубе и Еделе [1] были вновь пересчитаны Матано с помощью описанной выше методики. Как видно из фиг. 52, оба метода дают хорошее совпадение значений в сплавах с большим содержанием никеля и значительное различие в сплавах с большим содержанием меди. Это обусловлено тем, что, очевидно, в сплавах,



Фиг. 52. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации в системе Ni—Cu.

Кривая 1 получена Матано; кривая 2 — Грубе и Еделе.



Фиг. 53. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации в системах Au—Ni, Au—Pd и Au—Pt.

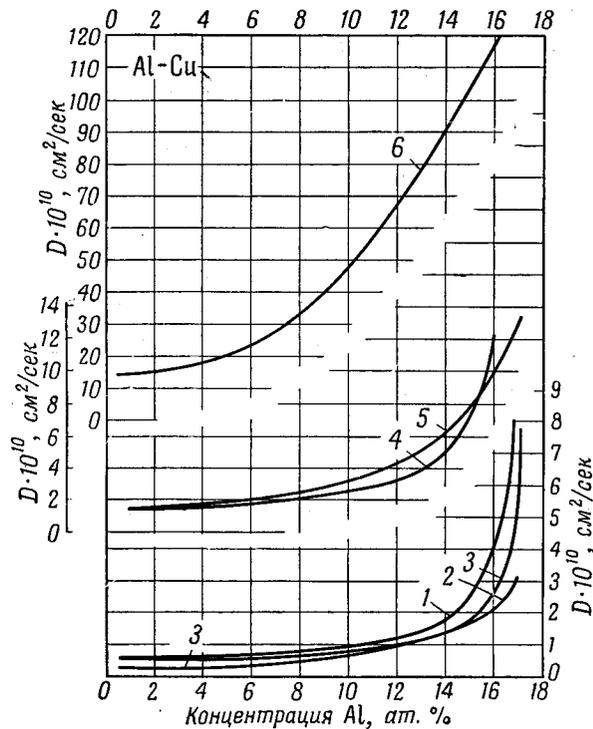
Сплошные кривые получены Матано; пунктирные — Еделе.

богатых никелем, концентрационная зависимость является малой. Обращает на себя внимание тот факт, что коэффициент диффузии меняется совсем незначительно в области концентраций от 0 до 60% меди, а в области от 60 до 100% меди он очень резко возрастает. Аналогичное явление (фиг. 53) наблюдается и при взаимодиффузии золота и платины, золота и палладия, золота и никеля; оно было исследовано Еделе [2] и точно так же пересчитано Матано [4].

Райнес и Мел [5] исследовали диффузию алюминия, бериллия, кадмия, кремния, олова и цинка в меди, причем коэффициенты

¹⁾ Холл [23] предложил аналитический метод вычисления коэффициентов диффузии, позволяющий выявить концентрационную зависимость также и в области малых концентраций. Метод Холла свободен от ряда недостатков, присущих методу Матано. — Прим. ред.

диффузии определялись ими по методу Матано. В ряде случаев была обнаружена резкая зависимость коэффициента диффузии от концентрации сплава. В отдельных опытах, например при диффузии алюминия и цинка, значения коэффициента диффузии, полученные при различной продолжительности опыта, воспроизводятся достаточно хорошо (фиг. 54). В опытах с кремнием и

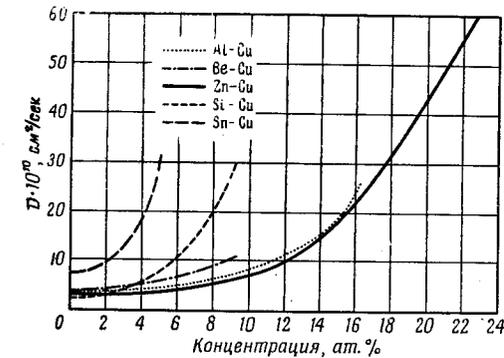


Фиг. 54. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации в системе Al—Cu (по Мелу).

Кривая 1—22,42 суток, $T=700^\circ\text{C}$; кривая 2—38,40 суток, $T=700^\circ\text{C}$; кривая 3—86,96 суток, $T=699^\circ\text{C}$; кривая 4—7,13 суток, $T=755^\circ\text{C}$; кривая 5—14 суток, $T=750^\circ\text{C}$; кривая 6—108 суток, $T=903^\circ\text{C}$.

оловом значения коэффициента диффузии при разных продолжительностях опыта повторяются только для наиболее низкой температуры (700°C), при более высоких температурах наблюдается весьма значительный разброс данных. Для всех приведенных примеров характерным является то, что коэффициент диффузии с уменьшением концентрации стремится к предельному значению (фиг. 54 и 55).

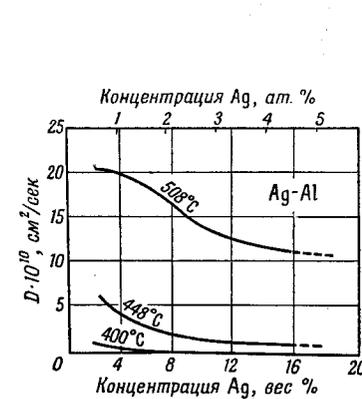
Зависимость коэффициента диффузии от концентрации наблюдалась также при диффузии различных металлов в алюминии.



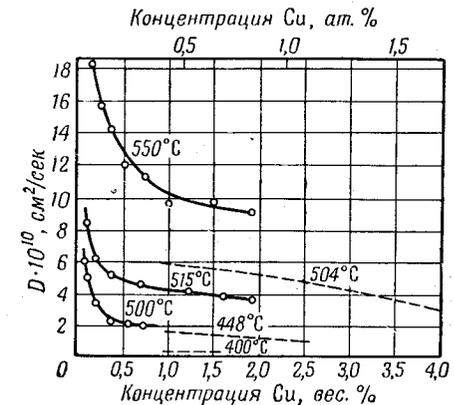
Фиг. 55. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации в различных системах с медью в качестве основного металла (по Мелу).

$T=800^\circ\text{C}$.

Результаты исследований Мела, Райнеса, Стайна [6] и Бюкле [7] представлены на фиг. 56—61. Следует отметить, что



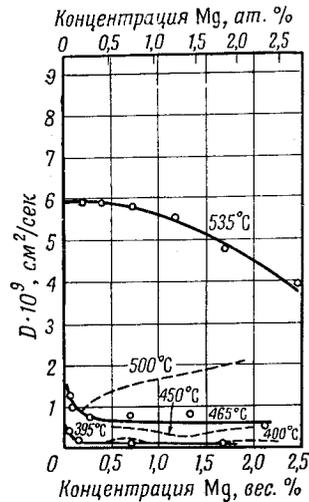
Фиг. 56. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации в системе Ag—Al (по Мелу).



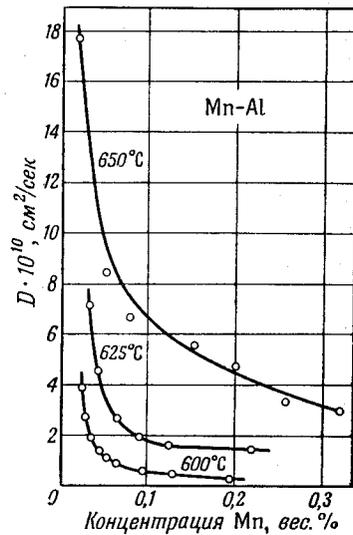
Фиг. 57. Зависимость коэффициента диффузии меди в алюминии от концентрации.

Сплошные кривые получены Бюкле; пунктирные — Мелом и сотр.

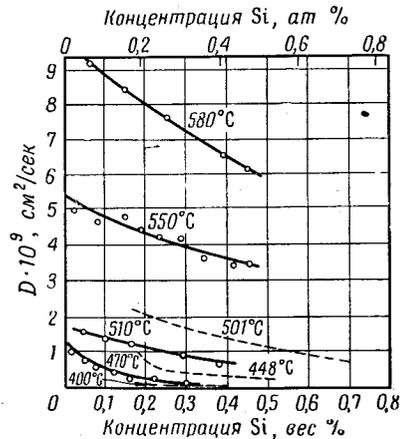
коэффициенты диффузии в этих опытах, за исключением коэффициента диффузии Zn, уменьшаются с возрастанием процентного содержания легирующей компоненты.



Фиг. 58. Зависимость коэффициента диффузии магния в алюминии от концентрации. Сплошные кривые получены Бюкелем; пунктирные — Мелом и сотр.

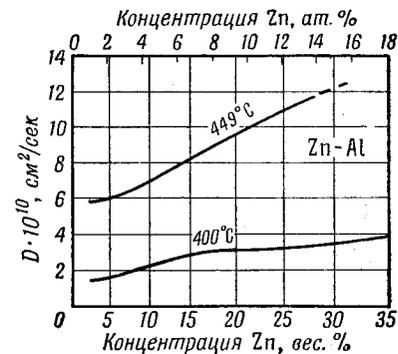


Фиг. 59. Зависимость коэффициента диффузии в системе Mn—Al от концентрации (по Мелу и сотр.).



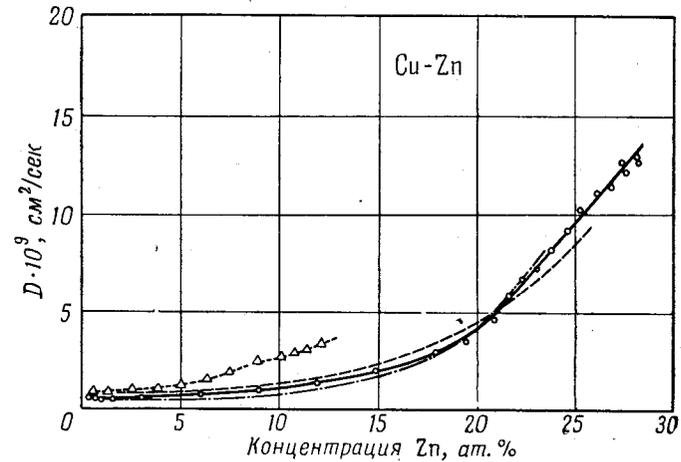
Фиг. 60. Зависимость коэффициента диффузии кремния в алюминии от концентрации.

Сплошные кривые получены Бюкелем; пунктирные — Мелом и сотр.



Фиг. 61. Зависимость коэффициента диффузии в системе Zn—Al от концентрации (по Мелу и сотр.).

Более поздние исследования Да Сильва и Мела [8] на системах Zn—Cu, Al—Cu, Sn—Cu подтвердили результаты Райнеса и Мела [5] (фиг. 62). Да Сильва и Мел, а также Джонсон [9] и Томас и Бирченолл [14] определили коэффициенты диффузии в сплавах Ni—Cu (фиг. 63). Из данных измерений коэффициента диффузии в этих системах были вычислены также энергии активации Q и значения D_0 в зависимости от концентрации. Как

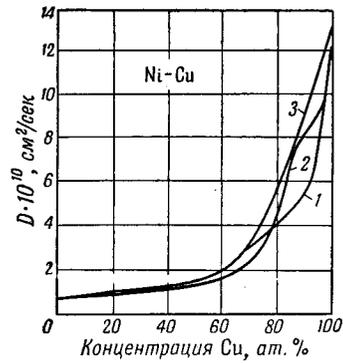


Фиг. 62. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации в системе Cu—Zn для различных образцов (по Мелу и сотр.). $T=840^\circ\text{C}$.

видно из фиг. 64 и 65, энергия активации для Zn и Sn уменьшается, а для Al и Ni (фиг. 66 и 67) возрастает с увеличением концентрации. Обращает на себя внимание наличие максимума энергии активации в системе Cu—Ni вблизи 80 ат. % Cu. Менее резко выраженная, но все же отчетливо наблюдаемая зависимость коэффициента диффузии от концентрации была обнаружена Зайтом и Котгманом [10] в сплаве Ag—Au в области от 0 до 100% Au (фиг. 68). Еще меньшая концентрационная зависимость наблюдается в системе Co—Ni [11].

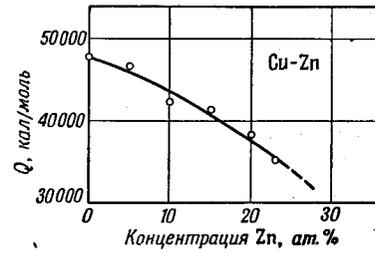
Скорость диффузии углерода в аустените, являющемся твердым раствором внедрения, также значительно изменяется с концентрацией, причем, по Уэллсу, Батцу и Мелу [12], коэффициент диффузии меняет свое значение от $12 \cdot 10^{-7}$ до $49 \cdot 10^{-7}$ $\text{cm}^2/\text{сек}$ в интервале концентраций от 0 до 7,5 ат. % C (1,7 вес. % C) при температуре 1127°C . В области концентраций от 0 до 3 ат. % C коэффициент диффузии растет незначительно, а в области от 3 до 7,7 ат. % C резко возрастает (фиг. 69). Изменения

соответствующей энергии активации и значения D_0 с концентрацией представлены на фиг. 70. Обе величины уменьшаются с возрастанием концентрации С.

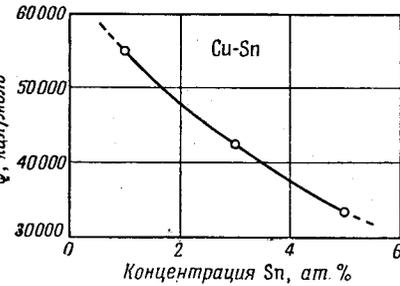


Фиг. 63. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации в системе Ni—Cu.

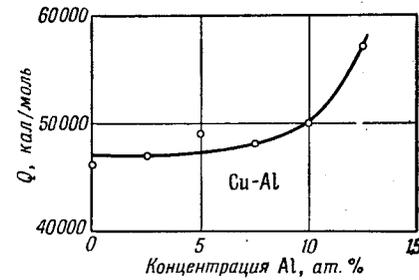
Кривая 1 получена Томасом и Бирчеллом при $T=1049^\circ\text{C}$; кривая 2 — Джонсоном при $T=1052^\circ\text{C}$; кривая 3 — Да Сильва и Мелом при $T=1054^\circ\text{C}$.



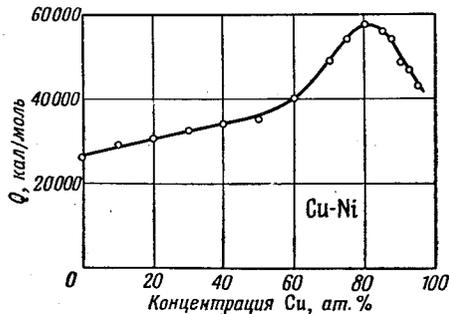
Фиг. 64. Зависимость энергии активации от концентрации в системе Cu—Zn (по Мелу и сотр.).



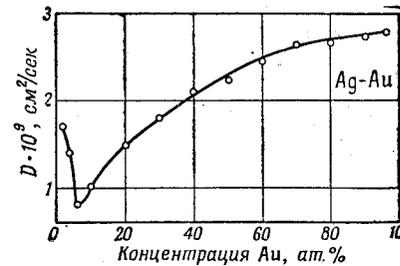
Фиг. 65. Зависимость энергии активации от концентрации в системе Cu—Sn (по Мелу и сотр.).



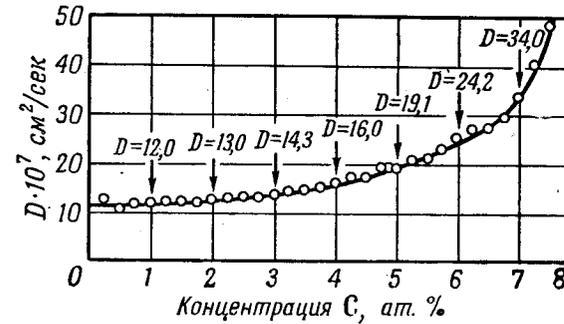
Фиг. 66. Зависимость энергии активации от концентрации в системе Cu—Al (по Мелу и сотр.).



Фиг. 67. Зависимость энергии активации от концентрации в системе Cu—Ni (по Мелу и сотр.).

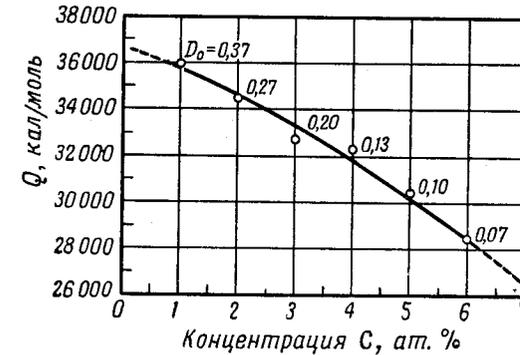


Фиг. 68. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации в системе Ag—Au.
 $T=900^\circ\text{C}$.



Фиг. 69. Зависимость коэффициента диффузии углерода в аустените от концентрации.
 $T=1127^\circ\text{C}$.

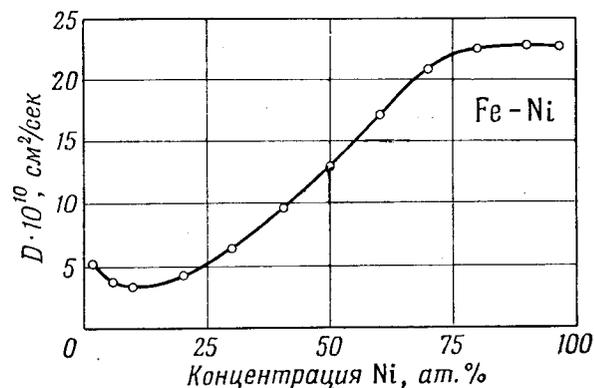
Для взаимодиффузии двух металлов, образующих непрерывный ряд твердых растворов, также получены кривые зависимости коэффициента диффузии от концентрации, имеющие S-образную



Фиг. 70. Зависимость энергии активации Q и коэффициента D_0 от концентрации углерода в аустените.

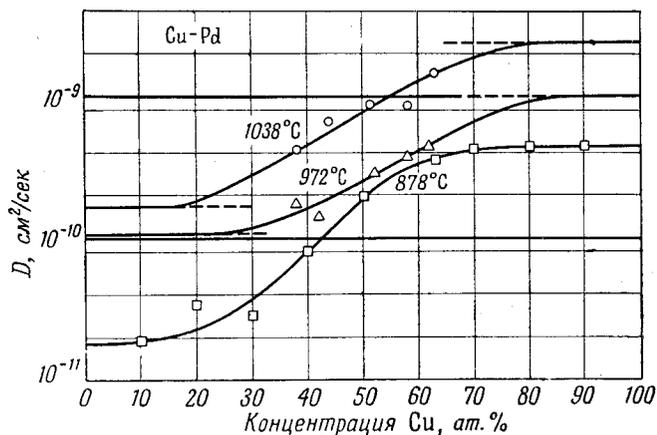
форму. Такая зависимость найдена в системах Fe—Ni [10, 13] и Cu—Pd [14]. Результаты этих исследований приведены на фиг. 71 и 72. Система Cu—Au [15] занимает несколько особое место. Приблизительно при 60 ат. % Au коэффициент диффузии проходит через максимум (фиг. 73). Ниже мы рассмотрим это более подробно.

В интерметаллических фазах можно также обнаружить и вычислить более или менее резко выраженную зависимость коэффициента диффузии от состава. Существование этой зависимости



Фиг. 71. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации в системе Fe—Ni.

$T = 1310^\circ \text{C}$.



Фиг. 72. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации в системе Cu—Pd.

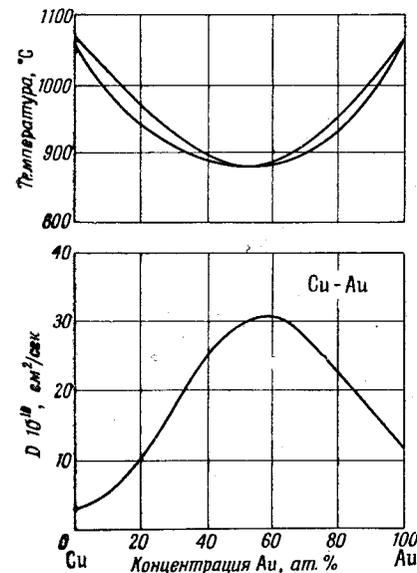
доказано при исследовании β -фаз систем Cu—Zn¹⁾, Ag—Zn [19] и в δ -фазе [21]. Косвенным путем можно было установить такую зависимость и в ϵ - и γ -фазах латуни²⁾.

¹⁾ Landergren L. S., Mehl R. F., частное сообщение.

²⁾ Neumann Th., не опубликовано.

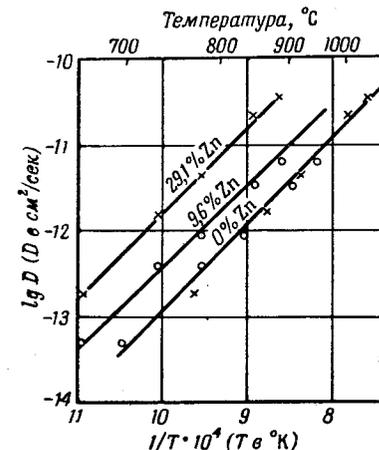
Следует заметить, что в общем случае концентрационная зависимость коэффициента диффузии выражена слабо, если диффундирующие металлы близки по свойствам друг к другу, и, напротив, выражена достаточно резко, если металлы обнаруживают малое сродство. Зайт и Герман [16] нашли, например, что при диффузии Ti в Pb зависимость от концентрации либо вообще не существует, либо она является весьма малой, в то время как

при диффузии Mg в Pb эта зависимость выражена достаточно отчетливо. Обобщая результаты новейших исследований,



Фиг. 73. Диаграмма состояний и диффузия в системе Cu—Au.

$T = 839^\circ \text{C}$.

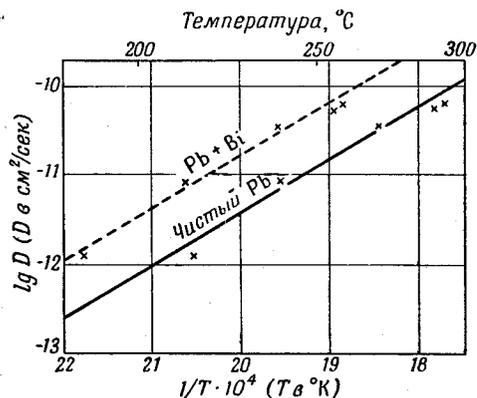


Фиг. 74. Коэффициенты диффузии цинка в α -латуни, пересчитанные к соответствующим приведенным температурам.

можно сделать вывод, что, строго говоря, вообще не существует (не говоря о самодиффузии) коэффициентов диффузии, которые бы не зависели от концентрации.

Так как температура сплава в общем случае изменяется с концентрацией, то можно предположить, что зависимость коэффициента диффузии от концентрации обуславливается тем, что сплавы различной концентрации, рассматриваемые при одной и той же температуре, имеют разные приведенные температуры (относительно их точки плавления). Это пытались учесть Зайт и Кайль [17], однако в то время зависимость коэффициента диффузии от концентрации еще не была точно рассчитана. Были измерены средние значения коэффициента диффузии цинка в α -латуни, содержащей в одном случае 29,1% Zn, а в другом — 9,6% Zn. При интерпретации данных поступали следующим

образом. Вычислялось отношение температуры опыта к температуре плавления T/T_s ; оно использовалось в качестве приведенной температуры. Затем результаты опыта экстраполировались к концентрации 0% Zn путем вычисления температуры, находящейся в таком отношении к температуре плавления чистой меди, как T/T_s . Полученные таким образом данные лежат на одной прямой (фиг. 74). Этот метод является весьма грубым, и в настоящее время есть более точные методы, однако все же при его помощи можно качественно показать связь коэффициента диффузии с температурой плавления.



Фиг. 75. Коэффициенты самодиффузии свинца в сплаве Pb—Bi, пересчитанные к соответствующим приведенным температурам.

ним данным построить график зависимости $\lg D$ от $1/T$, то, как это видно из фиг. 75, все точки расположатся вблизи прямой линии для самодиффузии свинца. Этот результат является вполне естественным, поскольку исследованный сплав по своему строению мало отличается от чистого свинца, так что в этом случае играет роль только температура плавления.

Характерным примером, в котором особенно отчетливо можно обнаружить такую связь, является исследование диффузии в системе Cu—Au (см. фиг. 73). Существующий в этой системе минимум точки плавления обуславливает наличие максимума коэффициента диффузии в соответствующей области концентраций.

Если рассмотреть с этой точки зрения все до сих пор исследованные системы, где имеется зависимость коэффициента диффузии от концентрации, то можно сделать вывод, что изменение коэффициента диффузии с концентрацией не всегда происходит так, как это описано выше. В системах Ag—Au, Al—Cu, Al—Ag, Al—Mg и Al—Bi коэффициент диффузии уменьшается с ростом

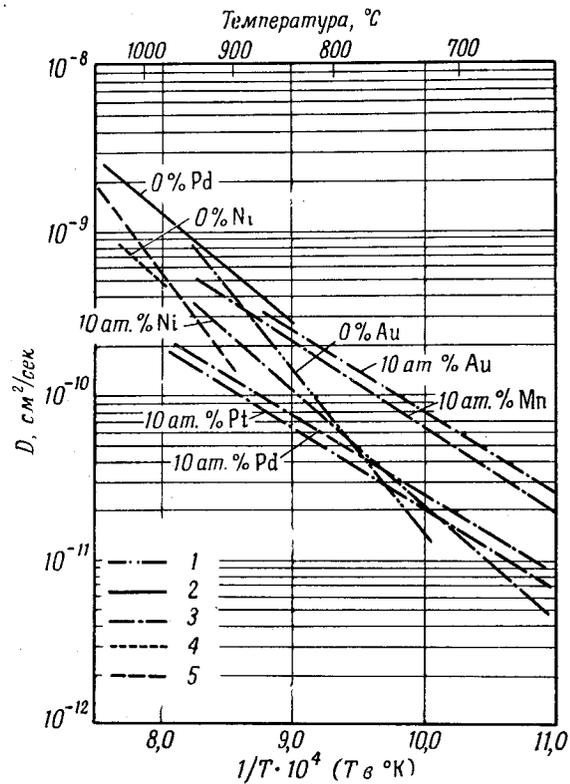
концентрации компонент сплава, несмотря на уменьшение температуры плавления. В других системах он остается приблизительно постоянным.

Если полагать, что обмен мест и вместе с этим диффузия являются процессами, которые определяются величиной и характером энергии связи, а также наличием дефектов, и если, далее, учесть, что наши знания о связи в сплавах еще недостаточны, то не следует ожидать, что возрастание коэффициента диффузии с понижением температуры плавления является общим правилом. Более глубокое представление об этих вопросах можно получить, если рассмотреть отдельно концентрационную зависимость энергии активации и значения D_0 . Однако поскольку зависимость между скоростью обмена мест, с одной стороны, и силами связи атомов — с другой, в настоящее время еще не может быть количественно точно задана, то приходится ограничиться выводом более качественного характера, заключающимся в том, что в случае одинакового механизма диффузии более высокая энергия активации обусловлена большей энергией связи.

Исследуя зависимость коэффициента диффузии от концентрации, различные авторы [5, 14, 18] высказали предположение о том, что если экстраполировать значения коэффициентов гетеродиффузии к 0%, то можно получить величину коэффициента самодиффузии основного металла. Дискуссия по этому вопросу возникла в связи с появлением работы Зайта и Кайля [17], в которой они на основании исследований диффузии в свинце установили правило, заключающееся в том, что скорость диффузии металлов Tl, Hg, Au и Sn, In, Cd и Ag возрастает в указанной последовательности элементов, соответствующей все большему удалению в периодической системе от основного металла — свинца. Уже тогда обращалось внимание на то, что в такой же последовательности уменьшается и растворимость этих металлов в свинце. Однако Мел считал, что указанное выше правило является ошибочным, поскольку исходная концентрация перечисленных выше металлов, одинаковая во всех опытах, составляет различные доли от предельной растворимости каждого из металлов в Pb, а это благодаря концентрационной зависимости коэффициента диффузии и приводит к указанному правилу. Однако почти невероятно, чтобы в узкой области концентраций, например 0,12 ат. % Ag или несколько тысячных процента Au, которые соответствуют пределу растворимости Ag или Au в свинце, коэффициент диффузии мог изменяться в 10^3 — 10^4 раз до значения коэффициента самодиффузии свинца.

Из имеющихся до настоящего времени экспериментальных данных следует, что значения коэффициентов диффузии, экстраполированных к 0%, только в нескольких случаях приблизительно согласуются с коэффициентами самодиффузии. На фиг. 76 и 77

приведены данные измерений Томаса и Бирчелла [14], которые изучали диффузию в сплавах меди. В твердом растворе Ag—Au коэффициент диффузии для 100% Au имеет значительно большую величину, чем коэффициент самодиффузии чистого золота.

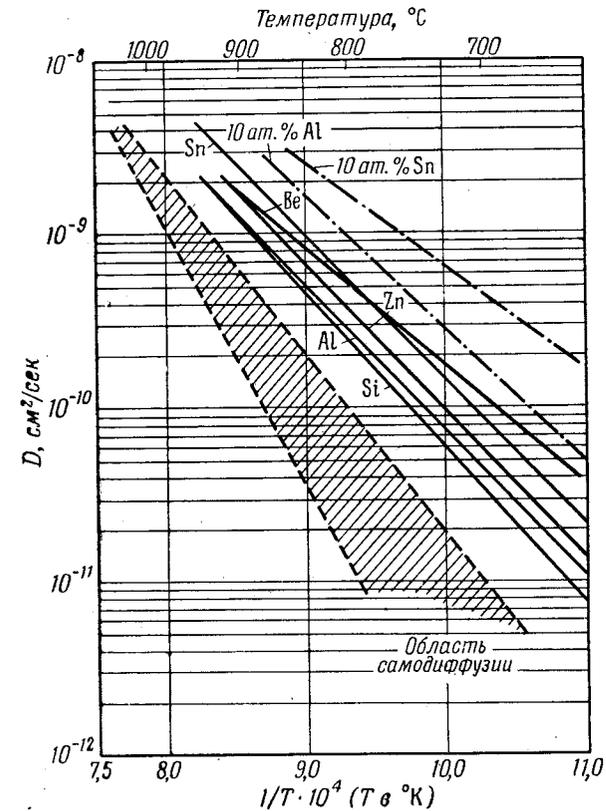


Фиг. 76. Температурная зависимость коэффициентов диффузии различных металлов в меди.

1—данные Мартина и Азаро; 2—данные для системы Cu—Pd, экстраполированные к 0% Pd; 3—данные Матано; 4—данные Грубе и Еделе для системы Cu—Ni, экстраполированные к 0% Ni; 5—данные Томаса и Бирчелла для системы Cu—Ni.

Хотя в системе Ag—Au температура плавления растет от Ag к Au и коэффициент самодиффузии серебра больше, чем коэффициент самодиффузии золота, коэффициент диффузии в сплаве вопреки ожиданию возрастает в направлении к чистому золоту. Совпадение значений коэффициентов самодиффузии и экстраполированных к 0% коэффициентов гетеродиффузии может иметь место, по-видимому, только в идеальных твердых растворах. Так как радиусы и энергии связи примесных атомов отличаются от

соответствующих величин атомов основной решетки, то это в большей или меньшей степени приводит к искажению кристаллической решетки, а тем самым и к понижению энергии активации. Вследствие этого гетеродиффузия даже при самых малых концентрациях должна происходить быстрее, чем самодиффузия.



Фиг. 77. Температурная зависимость коэффициента диффузии различных металлов в меди.

Это, по-видимому, подтверждается данными работы [22], в которой был определен коэффициент самодиффузии Sb в Ag при предельно малых концентрациях. Вместо экстраполяции к концентрации, равной нулю, можно ввести представление, что каждый примесный атом окружен в решетке только атомами основного металла. Если же по соседству с примесным атомом находится вакантный узел, то всегда можно ожидать увеличения подвижности такого атома. При этом возрастает подвижность также у небольшого числа основных атомов, но обнаружить это

непосредственными измерениями не удается, поскольку влияние такого эффекта на процессы самодиффузии слишком мало. Однако при больших концентрациях этот эффект может быть обнаружен. Как мы увидим ниже, по исследованиям Зайта и Кайля [17] коэффициент самодиффузии свинца в сплаве Pb—Bi имеет большее значение, чем этого следовало бы ожидать, исходя из величины коэффициента диффузии висмута.

§ 3. Расчет распределения концентрации в случае концентрационной зависимости коэффициента диффузии

Для определения глубины проникновения диффундирующей компоненты часто бывает необходимо найти распределение концентрации в образце, соответствующее заданному коэффициенту диффузии D и времени диффузии t . Если коэффициент диффузии является постоянной величиной, то вычисления проводятся с помощью описанной выше методики (см. гл. 3). Если же коэффициент диффузии зависит от концентрации, то, чтобы найти кривую распределения концентрации, приходится применять специальные методы расчета и вводить некоторые вспомогательные функции. Ниже излагается один из таких методов, который был предложен Вагнером [20].

Предполагается, что в рассматриваемой области концентрации коэффициент диффузии известен и может быть представлен в следующей форме:

$$D = D_a e^{\beta [c - 1/2(c_1 + c_2)]}; \quad (6.6)$$

здесь c_1 и c_2 — исходные концентрации. Начальные и граничные условия таковы:

$$c = c_1 \text{ для } x < 0 \text{ и } t = 0,$$

$$c = c_2 \text{ для } x > 0 \text{ и } t = 0.$$

Величина D_a в формуле (6.6) является коэффициентом диффузии для средней концентрации $1/2(c_1 + c_2)$. Экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии от концентрации (6.6) наблюдается во многих случаях. При наличии отклонений от экспоненциальной зависимости кривую $c = f(x)$ можно построить с достаточной точностью с помощью приведенного выше выражения. На фиг. 78 изображено несколько кривых $D = f(c)$, которые одновременно дают представление о величине отклонений. По наклону таких кривых определяется прежде всего численное значение для величины β по формуле

$$\beta = \frac{d \ln D}{dc}. \quad (6.7)$$

Из соотношения

$$\gamma_2 - \gamma_1 = \beta (c_2 - c_1) \quad (6.8)$$

находят разность между величинами γ_2 и γ_1 , которые являются граничными значениями новой переменной γ и соответствуют граничным условиям. Эти граничные значения определяются вспомогательной функцией g

$$g = \left(\frac{d\gamma}{dz} \right)_{z=0}.$$

Связь между γ_1 , γ_2 и g можно получить из решений дифференциального уравнения

$$\frac{d}{dz} \left(e^{\gamma} \frac{d\gamma}{dz} \right) + 2z \frac{d\gamma}{dz} = 0. \quad (6.9)$$

Это уравнение получается путем подстановки во второе уравнение Фика концентрации c и координаты x в виде

$$\gamma = \beta (c - c_0) \quad (6.10)$$

и

$$z = \frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}, \quad (6.11)$$

где c_0 и D_0 — величины, соответствующие плоскости Матано, значения которых пока не известны. Коэффициент диффузии D_0 рассчитывается по формуле

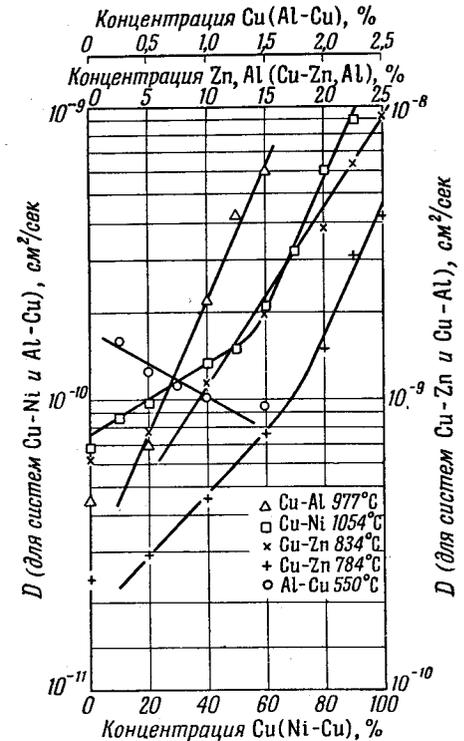
$$D_0 = D_a e^{-1/2(\gamma_1 + \gamma_2)}, \quad (6.12)$$

которая получается в результате подстановки выражения (6.10) в основную формулу (6.6). Величина $-1/2(\gamma_1 + \gamma_2)$ определяется следующим образом: вначале из соотношения (6.8) вычисляется разность $\gamma_2 - \gamma_1$, затем из графической зависимости определяется параметр g (фиг. 79) и, наконец, из фиг. 80 находится величина $-1/2(\gamma_1 + \gamma_2)$.

Чтобы найти значения величины γ из дифференциального уравнения (6.9), вводится вспомогательная функция ψ , которая связана с величинами c и γ следующим образом:

$$c = \frac{1}{2}(c_1 + c_2) + \frac{1}{2}(c_2 - c_1)\psi, \quad (6.13)$$

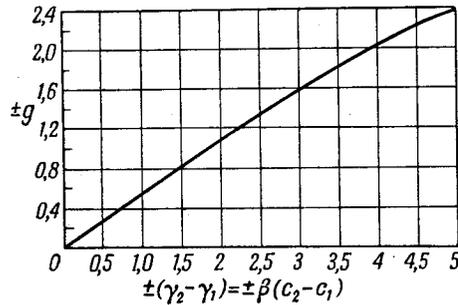
$$\psi = \frac{\gamma - 1/2(\gamma_1 + \gamma_2)}{1/2(\gamma_2 - \gamma_1)}. \quad (6.14)$$



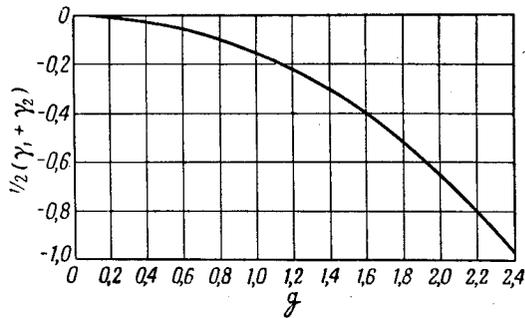
Фиг. 78. Различные виды зависимости коэффициента диффузии от концентрации.

В табл. 38 на стр. 361 даны значения 1000ψ в функции от g и z , по Вагнеру. Значения g заданы в интервале от 0,0 до 2,4 через 0,2. Чтобы найти промежуточные значения, следует интерполировать значения ψ . Для коэффициентов диффузии, не зависящих от концентрации, g равно 0. Чем больше величина g , тем больше изменяется коэффициент диффузии с изменением концентрации. Для $g = 2,4$ отношение $D(c_2)/D(c_1) = 150$. Взятые из табл. 38 значения z и ψ для определенного значения g подставляются в выражения (6.11) и (6.13), что дает возможность построить кривую $c = f(x)$.

Фиг. 79. График для расчета кривых $c = f(x)$.



Фиг. 79. График для расчета кривых $c = f(x)$.



Фиг. 80. Зависимость функции $1/2(\gamma_1 + \gamma_2)$ от g . К расчету кривой $c = f(x)$ в случае зависимости коэффициента диффузии от концентрации.

Вместо графического определения g и $1/2(\gamma_1 + \gamma_2)$ (фиг. 79 и 80) можно воспользоваться следующими эмпирическими интерполяционными формулами:

$$g = 0,564(\gamma_2 - \gamma_1) - 5 \cdot 10^{-3}(\gamma_2 - \gamma_1)^3 + 6,4 \cdot 10^{-5}(\gamma_2 - \gamma_1)^5, \quad (6.15)$$

$$\frac{1}{2}(\gamma_1 + \gamma_2) = -0,144 g^2 - 0,0038 g^4. \quad (6.16)$$

Если зависимость коэффициента диффузии от концентрации не является строго экспоненциальной, то без большой погрешности

можно применить следующие формулы для нахождения β и D_a :

$$\beta = \frac{1}{1/2(c_2 - c_1)} \ln \frac{D(c')}{D(c'')}, \quad (6.17)$$

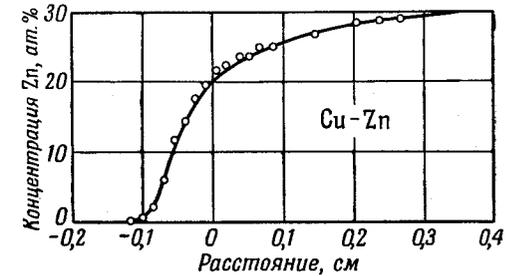
$$D_a = \sqrt{D(c')D(c'')}, \quad (6.18)$$

где

$$c' = \frac{1}{2}(c_1 + c_2) + \frac{1}{4}(c_2 - c_1),$$

$$c'' = \frac{1}{2}(c_1 + c_2) - \frac{1}{4}(c_2 - c_1).$$

В качестве практического примера, который позволит лучше уяснить изложенный метод, рассмотрим измеренные Да Сильва и Мелом [8] коэффициенты диффузии в α -латуни при 784°C . Соответствующие значения, представленные на фиг. 78, не обнаруживают строгой экспоненциальной зависимости от концентрации. Поэтому для расчета β и D_a мы используем формулы (6.17) и (6.18). Исходные концентрации должны быть таковы: $c_1 = 0$ и $c_2 = 0,3$. Зная величины $c' = 0,225$ и $c'' = 0,075$ или $D(c') = 3,1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$ и $D(c'') = 0,37 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$ (последние значения взяты из фиг. 78), находим, что $\beta = 14,2$ и $D_a = 1,07 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$. Далее из соотношения (6.8) определяем $\gamma_2 - \gamma_1 = 4,25$. Эта величина соответствует значению $g = 2,12$ (из фиг. 79). Из табл. 38 (в Приложении) интерполированием легко найти значения функции $\psi(z, g)$, лежащие в интервале $+1,0$; $-1,0$. Эти значения даны в табл. 8 в зависимости от z . Затем, чтобы получить из выражения (6.11) координату x , необходимо вычислить еще коэффициент диффузии D_0 , воспользовавшись формулой (6.12). Величину $1/2(\gamma_1 + \gamma_2)$ находим из фиг. 80, причем в нашем примере для $g = 2,12$ эта величина равна $-0,731$; следовательно, $D_0 = D_a e^{0,731} = 2,23 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$. Чтобы сравнить наши вычисления с экспериментальными данными Да Сильва и Мела, выберем использованное ими время диффузии $t = 691 \text{ час}$. Концентрацию c (в молях) определяем из выражения (6.13): $c = 0,15 + 0,15 \psi$. Вычисленные таким образом значения c и x приводятся в табл. 8. Соответствующая этим значениям кривая $c = f(x)$ изображена на фиг. 81, причем для сравнения на графике одновременно нанесены экспериментальные точки,



Фиг. 81. Кривая $c = f(x)$, рассчитанная для диффузии в системе Cu-Zn.

$t = 691 \text{ час}$; $T = 784^\circ \text{C}$.

полученные Да Сильва и Мелом. Как можно видеть из фиг. 81, совпадение получилось очень хорошим, хотя лежащая в основе метода экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии от концентрации в действительности не имеет места.

Таблица 8

z	ψ	$x, \text{мм}$	c	z	ψ	$x, \text{мм}$	c
2	0,951	2,98	0,2925	0,0	0,3374	0,0	0,201
1,6	0,916	2,38	0,287	-0,2	0,0874	-0,3	0,163
1,2	0,8585	1,79	0,279	-0,4	-0,3462	-0,6	0,098
0,8	0,768	1,19	0,265	-0,6	-0,914	-0,89	0,013
0,4	0,6172	0,59	0,2426	-0,8	-0,9987	-1,19	0,0
0,2	0,5074	0,3	0,226				

ЛИТЕРАТУРА

1. Grube G., Jedele A., Zs. Elektrochem., 38, 799 (1932).
2. Jedele A., Zs. Elektrochem., 39, 691 (1933).
3. Matano, Japan. Journ. Phys., 8, 109 (1933).
4. Matano, Proc. Phys. Math. Soc. Japan., 15, 405 (1933).
5. Rhines F. N., Mehl R. F., Trans. AIME, 128, 185 (1938).
6. Mehl R. F., Rhines F. N., Steinen K. A., Metals and Alloys, 13, 41 (1941).
7. Bückle H., Zs. Elektrochem., 49, 328 (1943).
8. Da Silva L. C. C., Mehl R. H., Journ. Metals, 3, 155 (1951).
9. Johnson R. P., Trans. AIME, 166, 114 (1946).
10. Seith W., Kottmann A., Angew. Chem., 64, 379 (1952).
11. Heumann Th., Kottmann A., Zs. Metallkunde, 44, 139 (1953).
12. Wells C., Batz W., Mehl R. F., Trans. AIME, 188, 553 (1950).
13. Wells C., Mehl R. F., Trans. AIME, 145, 329 (1941).
14. Thomas D. E., Birchenall C. E., Journ. Metals, 4, 867 (1952).
15. Batz W., Birchenall C. E., Atom Movements. Publ. Amer. Soc. Metals, Cleveland, 1951, p. 122.
16. Seith W., Herrmann J., Zs. Elektrochem., 46, 213 (1940).
17. Seith W., Keil A., Zs. Metallkunde, 27, 213 (1935).
18. Van Liempt I. A. M., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 64, 239 (1945).
19. Heumann Th., Lohmann P., в печати.
20. Wagner C., Journ. Metals, 4, 91 (1952).
21. Himmel L., Mehl R. F., Birchenall C. E., Journ. Metals, 5, 827 (1953).
22. Slifkin L., Lazarus D., Tomizuka, T., Journ. Appl. Phys., 23, 1405 (1952).
23. Hall L. D., Journ. Chem. Phys., 21, 1, 87 (1953).

Глава 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФфуЗИИ
В СЛУЧАЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОБЪЕМА

При выводе второго уравнения Фика уже упоминалось (см. гл. 2), что плоскости внутри диффузионной зоны, перпендикулярные к направлению диффузии, должны иметь постоянное поперечное сечение. Для твердого раствора замещения часто требуется еще одно условие, заключающееся в том, что общее число атомов или молей в единице объема не должно изменяться в диффузионной зоне. Если диффузия протекает в узкой области концентраций, то эти условия, как правило, выполняются достаточно хорошо. Однако современные исследования часто охватывают значительные области концентраций, в большинстве случаев даже всю область концентраций твердого раствора от 0 до 100%. В таких случаях приходится считаться с более или менее значительными отклонениями, которые появляются благодаря тому, что параметры решетки изменяются с составом.

Если изменения поперечного сечения пренебрежимо малы, т. е. величину поперечного сечения можно считать практически постоянной, то для случая, когда общее число молекул в единице объема в диффузионной зоне меняется, можно вывести второе уравнение Фика, используя для этого вместо концентрации c и координаты x другие величины. Хартли и Крэнк [1], а также Вагнер [2] заменили концентрацию c числом молей γ , а координату x — величиной ξ , которая определялась следующим образом:

$$\xi = \int_0^x \frac{V_r}{V} dx, \quad (7.1)$$

или в дифференциальном виде

$$d\xi = \frac{V_r}{V} dx. \quad (7.2)$$

Величина V представляет собой объем 1 моля твердого раствора в точке x , а величина V_r (соответствующим образом выбранный относительный объем) вводится для того, чтобы переменная ξ имела ту же размерность, что и x . При этом второе уравнение Фика получается в следующем виде:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(D \frac{\partial \gamma}{\partial \xi} \right). \quad (7.3)$$

Для твердого раствора с кубической структурой уравнение (7.2) можно представить в форме

$$d\xi = \left(\frac{ar}{a}\right)^3 dx. \quad (7.4)$$

Чтобы можно было применить уравнение (7.3) к решению конкретных диффузионных задач, необходимо знать объем моля V или постоянную решетки a в исследуемой области концентраций. Для каждой концентрации c , которой соответствует определенное x , из уравнения (7.1) получают искомые значения ξ , по которым можно построить кривую $\xi = f(x)$. Определенный таким образом коэффициент диффузии также имеет размерность $\text{см}^2/\text{сек}$.

В недавно опубликованной работе Коэна, Вагнера и Рейнольдса [3] этот метод расчета несколько видоизменен. Величина ξ вводится без привлечения относительного объема V_r , и уравнение (7.2) определяется следующим образом:

$$d\xi = \frac{dx}{V}. \quad (7.5)$$

Полученный с помощью этой величины коэффициент диффузии D_ξ имеет другую размерность. Для перехода к обычному коэффициенту диффузии в первом приближении можно использовать соотношение

$$D = D_\xi V^2, \quad (7.6)$$

где D — обычный коэффициент диффузии.

Да Сильва и Мел [4] выразили координату пути x через постоянную решетки a , т. е.

$$d\xi = \frac{1}{a} dx \quad \text{и} \quad \xi = \int_0^x \frac{dx}{a}; \quad (7.7)$$

здесь ξ является уже безразмерным числом.

Введение такого рода преобразования во второе уравнение Фика допустимо только в том случае, если внутри диффузионной области число элементарных ячеек в плоскости поперечного сечения остается неизменным, в то время как само поперечное сечение, измеряемое в см^2 , изменяется по величине. Если мы обозначим число частиц одной из компонент в элементарной ячейке через z , то в результате расчета получим

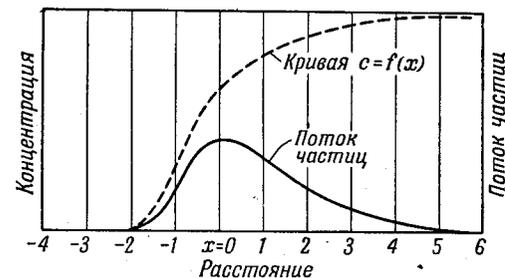
$$\frac{\partial z}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(D_a \frac{\partial z}{\partial \xi} \right). \quad (7.8)$$

Коэффициент диффузии D_a связан с обычным коэффициентом диффузии следующим соотношением:

$$D_a = \frac{D}{a^2}. \quad (7.9)$$

Да Сильва и Мел [4] измерили таким путем коэффициенты диффузии в α -латуни и в системе Cu-Ni . Величины, пересчитанные ими по формуле (7.9), лишь незначительно отличаются от значений коэффициентов диффузии, полученных другими авторами из кривой $c = f(x)$. Отклонения лежат в пределах точности опытов.

Трудность, с которой приходится сталкиваться в этом методе, состоит в том, что для выполнения условия равенства числа элементарных ячеек исходные образцы с различными постоянными решетки должны иметь строго определенные и неодинаковые по величине поперечные сечения.



Фиг. 82. Распределение концентрации и потока частиц вдоль диффузионного пути.

Использование изложенных выше методов может привести к ошибкам при вычислении коэффициента диффузии, если внутри диффузионной области происходит изменение формы образца и образование пор. Таким явлениям в последнее время уделяется все больше внимания. Зайт и Коттман [5] обнаружили, что при образовании пор наблюдается кажущееся возрастание коэффициента диффузии. Указанные явления подробно рассматриваются в одной из следующих глав.

В том случае, когда необходимые условия, которые должны выполняться для второго уравнения Фика, не имеют места, коэффициент диффузии можно рассчитать более общим методом, используя первое уравнение Фика. Этот метод [6], излагаемый ниже, ограничивается во всяком случае определением коэффициента диффузии в плоскости раздела диффузионных образцов. Однако, как мы увидим далее, это ограничение не является существенным.

Исходным пунктом расчета является то обстоятельство, что внутри диффузионной зоны есть место, где поток диффундирующих частиц имеет максимум. На фиг. 82 схематически изображено изменение потока частиц в зависимости от координаты для некоторого заданного момента времени. Для постоянного коэф-

коэффициента диффузии максимум потока совпадает с точкой перегиба кривой $c = f(x)$. Положение максимума должно одновременно совпадать с началом координат и нулевой плоскостью. Так как поток диффундирующих частиц имеет максимум, то в точке $x = 0$ концентрация все время остается постоянной. Вследствие этого количество атомов, диффундирующих в бесконечно узкий элемент объема в плоскости $x = 0$, равно количеству атомов, выходящих из этого элемента объема. Постоянство концентрации и максимум потока частиц соответствуют друг другу. Если выполняются приведенные выше условия, необходимые для вывода второго закона Фика, то можно использовать общие положения этого закона. А именно, если m — поток частиц, диффундирующих сквозь единицу поверхности за 1 сек, то

$$\frac{\partial m}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) = \frac{\partial c}{\partial t} = 0. \quad (7.10)$$

Таким особым местом, где выполняется соотношение (7.10), может быть только первоначальная плоскость раздела диффузионных образцов, так как для нее в момент времени $t = 0$ все концентрации известны, а значит, и концентрация c_0 , остающаяся постоянной для любого времени t .

Общее количество одной компоненты, которая диффундирует из одного диффузионного образца в другой и распределение которой устанавливается кривой $c = f(x)$, должно проходить через первоначальную плоскость раздела. Предположим, что это количество равно M , тогда для времени диффузии t следует:

$$M = \int_0^t D \frac{\partial c}{\partial x} q dt = D q_0 \int_0^t \frac{\partial c}{\partial x} dt. \quad (7.11)$$

Так как в плоскости раздела величина $c = c_0$ постоянна, то коэффициент диффузии и поперечное сечение q (здесь $q = q_0$) остаются также постоянными, если исключены другие процессы, не связанные с диффузией. Градиент концентрации в плоскости раздела изменяется со временем по параболическому закону роста, т. е.

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{b}{\sqrt{t}},$$

где $b = \text{const}$. Подставляя это выражение в уравнение (7.11), получаем

$$M = D q_0 \int_0^t \frac{b}{\sqrt{t}} dt = D q_0 b \cdot 2\sqrt{t} = D q_0 \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_t 2t, \quad (7.12)$$

так как $M = 0$ для $t = 0$.

Величину M можно определить несколькими способами, например из найденных экспериментально хода концентрации и поперечного сечения q

$$M = \int_0^{\infty} (c_2 - c) q dx = \int_{-\infty}^0 (c - c_1) dx, \quad (7.13)$$

где c_1 и c_2 являются исходными концентрациями диффузионных образцов.

Диффузионные потоки обеих компонент, которые направлены навстречу друг другу и проходят сквозь плоскость раздела, равны. Поэтому мы получаем

$$D = \frac{1}{2t} \frac{\partial x}{\partial c} \frac{1}{q_0} \int_0^{\infty} (c_2 - c) q dx. \quad (7.14)$$

Если q постоянно во всей диффузионной области, т. е. $q = q_0$, то формула (7.14) приводит к известному соотношению Матано.

Коэффициент диффузии можно рассчитать по уравнению (7.12). Для этого необходимо определить экспериментально градиент концентрации и поперечное сечение в первоначальной плоскости раздела, а также общее количество вещества M , продиффундировавшее сквозь эту плоскость. Следовательно, определять всю кривую $c = f(x)$ не требуется. Изменения поперечного сечения с обеих сторон первоначальной плоскости раздела, которые могут появиться вследствие изменения постоянных решетки, образования пор и выпуклостей, а также вследствие сужения, учитываются благодаря непосредственному измерению величины M . Предполагается, что градиент концентрации в плоскости раздела изменяется (соответственно параболическому закону роста) обратно пропорционально корню из времени; это, как правило, имеет место, несмотря на упомянутые выше отклонения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hartley G. S., Crank J., Trans. Farad. Soc., 45, 801 (1949).
2. Wagner C., Journ. Metals, 4, 91 (1952).
3. Cohen M., Wagner C., Reynolds J. E., Journ. Metals, 5, 1534 (1953).
4. Da Silva L. C. C., Mehl R. F., Journ. Metals, 3, 155 (1951).
5. Seith W., Kottmann A., Angew. Chem., 64, 379 (1952).
6. Neumann Th., Zs. Phys. Chem., 201, 168 (1952).

Глава 8

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ КОЭФФИЦИЕНТАМИ
САМОДИФФУЗИИ И ГЕТЕРОДИФФУЗИИ
В БИНАРНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

В предыдущих главах неоднократно шла речь о самодиффузии. Под этим почти всюду понималась скорость обмена местами атомов в чистом металле. Методика определения коэффициента диффузии с помощью радиоактивных изотопов уже описывалась выше (см. гл. 3). Предполагается, что миграция изотопов в гомогенном веществе является идеальным случаем диффузии. Второй закон Фика при этом строго выполняется, и коэффициент диффузии является постоянной величиной. Поэтому коэффициенты диффузии, определенные с помощью радиоактивных изотопов, можно отождествить с истинными значениями коэффициентов самодиффузии. Однако справедливость этого положения требует еще детальной проверки, поскольку, согласно исследованиям Джонсона [1], масса изотопа, по всей вероятности, влияет на коэффициент диффузии. Так, при изучении диффузии Ni в Cu Джонсон установил, что легкие изотопы никеля диффундируют быстрее, чем тяжелые. Результаты его измерений указывают на то, что коэффициент диффузии обратно пропорционален корню квадратному из массы изотопа. Влияние массы, естественно, проявляется более резко у легких элементов, чем у тяжелых. Чтобы исследовать такие эффекты, необходимо создать методы измерения, точность которых значительно превышала бы точность методов, использовавшихся до настоящего времени. Поэтому влиянием массы на значения коэффициентов самодиффузии можно пока пренебречь.

С помощью тех же методов, посредством которых измеряют коэффициенты самодиффузии в чистых металлах, можно определить также коэффициенты самодиффузии каждой компоненты сплава, изучая диффузию радиоактивного изотопа данного сорта атомов в гомогенном сплаве. Знание коэффициентов самодиффузии компонент в сплавах представляет большой интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. Однако число таких измерений до настоящего времени еще весьма ограничено. Имеющиеся результаты обсуждаются в следующей главе (см. табл. 9).

Понятие коэффициента самодиффузии справедливо только для гомогенного сплава. Если же в сплаве существует градиент

концентрации, то приходится иметь дело с другим коэффициентом, называемым химическим коэффициентом диффузии. Между обоими коэффициентами существует определенное соотношение, вывод которого приводится ниже. Только в случае идеального раствора оба коэффициента диффузии идентичны.

В основе этого соотношения лежит принцип, который заключается в том, что диффузия, как и все физические и химические явления, протекает таким образом, что система в результате процесса приходит к состоянию с минимальной свободной энтальпией или энергией. Пусть свободная энтальпия сплава, представляющего собой твердый раствор из двух сортов атомов (1 и 2), задана в виде

$$G = g_1 \gamma_1 + g_2 \gamma_2, \quad (8.1)$$

где g_1 и g_2 — значения свободной энтальпии, рассчитанной на 1 моль (химический потенциал), а γ_1 и γ_2 — молярные доли. В дальнейших расчетах мы ограничимся рассмотрением атомов сорта 1. Если существует градиент концентрации, а следовательно, и градиент свободной энтальпии, то, очевидно, в этом случае на отдельный атом сорта 1 в направлении градиента действует сила

$$K = -\frac{1}{N_L} \frac{\partial g_1}{\partial x} = -kT \frac{\partial \ln a_1}{\partial x}. \quad (8.2)$$

В эту формулу входит величина активности a_1 , поскольку химический потенциал g_1 можно представить в виде

$$g_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1, \quad (8.3)$$

причем μ_1^0 (основной потенциал, т. е. свободная энергия чистого вещества в расчете на 1 моль) является постоянной величиной¹⁾. Скорость, с которой атом движется в силовом поле, определяется следующим выражением:

$$v_1 = B_1 K = -B_1 kT \frac{\partial \ln a_1}{\partial x}, \quad (8.4)$$

где B_1 представляет собой подвижность, т. е. скорость, приобретаемую частицей под действием единицы силы. Поэтому число атомов Δn_1 сорта 1, которые проходят за 1 сек через единицу поперечного сечения, перпендикулярного к направлению потока, можно определить по формуле

$$\Delta n_1 = v_1 n_1 = -B_1 kT n_1 \frac{\partial \ln a_1}{\partial x}, \quad (8.5)$$

¹⁾ При $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$, что обычно выполняется при диффузии. — Прим. ред.

где n_1 — число атомов сорта 1 в 1 см^3 , которое связано с концентрацией c_1 соотношением $n_1 = c_1 N_L$. Теперь задача состоит в том, чтобы привести уравнение (8.5) к форме первого закона Фика. Это можно сделать путем введения коэффициентов активности $f_1 = a_1/\gamma_1$ и последующих преобразований

$$\begin{aligned} \Delta m_1 &= -B_1 k T n_1 \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x} + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x} \right) = \\ &= -B_1 k T n_1 \left(\frac{d \ln f_1}{d \gamma_1} \frac{\partial \gamma_1}{\partial x} + \frac{1}{\gamma_1} \frac{\partial \gamma_1}{\partial x} \right) = \\ &= -B_1 k T \left(1 + \frac{d \ln f_1}{d \ln \gamma_1} \right) \frac{n_1}{\gamma_1} \frac{\partial \gamma_1}{\partial x} = \\ &= -B_1 k T \left(1 + \frac{d \ln f_1}{d \ln \gamma_1} \right) \frac{\partial n_1}{\partial x} = \\ &= -B_1 k T \left(1 + \frac{d \ln f_1}{d \ln \gamma_1} \right) N_L \frac{\partial c_1}{\partial x}. \end{aligned} \quad (8.6)$$

Общее число атомов в 1 см^3 $n_1 + n_2 = n$ (или $c_1 + c_2 = c$) должно быть постоянно в диффузионной зоне, поэтому $d\gamma_1 = = (1/n)dn_1$. Сравнивая уравнение (8.6) с первым уравнением Фика, получаем

$$\frac{\Delta m_1}{N_L} = -D \frac{\partial c_1}{\partial x}, \quad (8.7)$$

откуда для коэффициента диффузии имеем

$$D = B_1 k T \left(1 + \frac{d \ln f_1}{d \ln \gamma_1} \right). \quad (8.8)$$

Выражение в скобках называют термодинамическим множителем. Для идеального раствора он равен 1. По Эйнштейну, величина $B_1 k T$ представляет собой коэффициент диффузии для случая идеальной диффузии. Эта величина идентична коэффициенту самодиффузии компоненты 1 в сплаве с концентрацией c_1 . Поэтому мы можем написать

$$D = D^* \left(1 + \frac{d \ln f_1}{d \ln \gamma_1} \right) = D^* \frac{d \ln a_1}{d \ln \gamma_1}, \quad (8.9)$$

где D^* — коэффициент самодиффузии.

Соотношение (8.8) было выведено и проанализировано многими авторами. Одни из них, как, например, Хартли [2], Даркен [3] и Ле Клэр [4], обращали основное внимание на вопросы диффузии, а другие, как, например, Делингер [5] и Беккер [6], использовали свои выводы для объяснения процессов, связанных с выделением новых фаз в пересыщенных твердых растворах. Эти явления охватывают область «отрицательной диффузии», для которой в английской и американской литературе существует термин «up hill diffusion». Уравнения (8.8) и (8.9) более подробно будут рассмотрены ниже.

Поскольку соотношение $D^* = BkT$ не вытекает непосредственно из развитых выше представлений, то следует вывести еще раз уравнение (8.9) другим путем.

В гл. 5 при обсуждении температурной зависимости коэффициента диффузии было показано, что число атомов, меняющих свое место в определенном направлении в единице площади за 1 сек , может быть выражено в виде

$$m_1 = A d n_1 e^{-Q/RT}. \quad (8.10)$$

Будем рассматривать снова только атомы сорта 1. В формуле (8.10) d — расстояние между двумя соседними плоскостями решетки, прочие постоянные входят в величину A . Произведение $d n_1$ дает число атомов сорта 1, приходящееся на единицу площади. Прежде всего рассчитаем коэффициент самодиффузии в гомогенном сплаве с концентрацией c_1 , воспользовавшись подходящим радиоактивным изотопом компоненты 1. Вместо формулы (8.10) теперь имеем

$$m_1^* = A d n_1^* e^{-Q/RT}, \quad (8.11)$$

где n_1^* означает (аналогично n_1) число атомов изотопа в 1 см^3 .

На фиг. 83 для сплава определенно состава схематически изображается изменение периодического потенциала решетки в направлении, совпадающем с направлением диффузии. Высота потенциального барьера соответствует энергии активации Q . Минимумы периодического потенциала, расстояние между которыми равно d , лежат в гомогенном сплаве на одинаковом уровне.

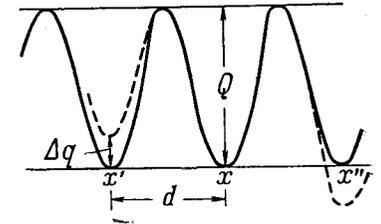
Пусть имеет место градиент концентрации изотопа. При этом следует отметить, что общее число активных и неактивных атомов сорта 1 в 1 см^3 постоянно в каждом месте и при концентрации c_1 равно $c_1 N_L$. Предположим, что в точке x' (фиг. 83) число радиоактивных атомов в 1 см^3 равно $n_1^{*'}$, а в точке x оно равно n_1^* . Тогда, используя формулу (8.11) для величины потока, протекающего в направлении градиента, получаем

$$\Delta m_1^* = A d n_1^{*'} e^{-Q/RT} - A d n_1^* e^{-Q/RT}, \quad (8.12)$$

$$\Delta m_1^* = -A d^2 e^{-Q/RT} \frac{\partial n_1^*}{\partial x}, \quad (8.13)$$

и, относя этот поток к одному молю, находим

$$\frac{\Delta m_1^*}{N_L} = -A d^2 e^{-Q/RT} \frac{\partial c_1^*}{\partial x} = -D_1^* \frac{\partial c_1^*}{\partial x}. \quad (8.14)$$



Фиг. 83. Распределение потенциала и энергия активации в кристаллической решетке.

Отсюда коэффициент самодиффузии атомов сорта 1 равен

$$D_1^* = Ad^2 e^{-Q/RT}. \quad (8.15)$$

Аналогичным образом можно вычислить поток атомов сорта 1 при наличии градиента концентрации и, в частности, для градиента, существующего в рассмотренном выше сплаве состава

$c_1 = n_1/N_L$. Пусть в точке x'

(фиг. 83) концентрация равна c'_1 , в точке x'' концентрация — c''_1 , а посередине между x' и x'' в точке x концентрация — c_1 . Число атомов на 1 см^3 в соответствующих точках будет равно n'_1 ; n''_1 ; n_1 . Если речь идет не об идеальном растворе, то в области существования градиента концентрации будет происходить также и изменение энергии. Поскольку в твердых растворах различием между энтальпией образования и теплотой образования можно пренебречь, то мы будем в дальнейшем пользоваться свободной энергией.

На фиг. 84 схематически изображена зависимость парциальной молярной теплоты образования для компоненты 1 от числа молей γ_1 .

В качестве примера рассмотрим систему с экзотермической реакцией и, таким образом, с отрицательными значениями q . Величины γ'_1 , γ''_1 и γ_1 соответствуют концентрациям c'_1 , c''_1 и c_1 . Исходя из этого, определяем величину Δq , на которую потенциал в точке x' (см. фиг. 83) повышен, а в точке x'' понижен. При этих условиях число атомов сорта 1, перемещающихся в направлении x в 1 сек, определяется по формуле (8.10)

$$m'_1 = A dn \gamma'_1 e^{-(Q+\Delta q)/RT}, \quad (8.16)$$

а количество атомов, перемещающихся в обратном направлении, будет равно

$$m_1 = A dn \gamma_1 e^{-Q/RT}. \quad (8.17)$$

Здесь необходимо отметить, что $n'_1 = n \gamma'_1$ или $n_1 = n \gamma_1$ и что Δq является отрицательной величиной. Из формул (8.16) и (8.17) получаем следующее выражение для потока:

$$m'_1 - m_1 = \Delta m_1 = A dn e^{-Q/RT} (\gamma'_1 e^{-\Delta q/RT} - \gamma_1). \quad (8.18)$$

Теперь выразим величину Δq через изменение парциальной свободной энергии и энтропии

$$\Delta q = \Delta F + T \Delta S,$$

тогда

$$\Delta m_1 = A dn e^{-Q/RT} (\gamma'_1 e^{-\Delta S/R} e^{-\Delta F/RT} - \gamma_1). \quad (8.19)$$

Так как сплавы обычно представляют собой регулярные растворы, для которых справедлива идеальная энтропия смешения, то

$$\gamma'_1 e^{-\Delta S/R} = \gamma_1. \quad (8.20)$$

Это соотношение можно проверить, если подставить вместо $\Delta S/R$ значение $\ln \gamma'_1 - \ln \gamma_1$ (фиг. 84). С учетом этого соотношения формула (8.19) принимает вид

$$\Delta m_1 = A dn e^{-Q/RT} \gamma_1 (e^{-\Delta F/RT} - 1). \quad (8.21)$$

Поскольку ΔF является малой величиной по сравнению с RT , то можно написать

$$\Delta m_1 = -A dn e^{-Q/RT} n \gamma_1 \frac{\Delta F}{RT}. \quad (8.22)$$

Подставляя в эту формулу величину

$$\Delta F = RT d \frac{\partial \ln a_1}{\partial x},$$

получаем

$$\Delta m_1 = -A d^2 e^{-Q/RT} n_1 \frac{\partial \ln a_1}{\partial x}. \quad (8.23)$$

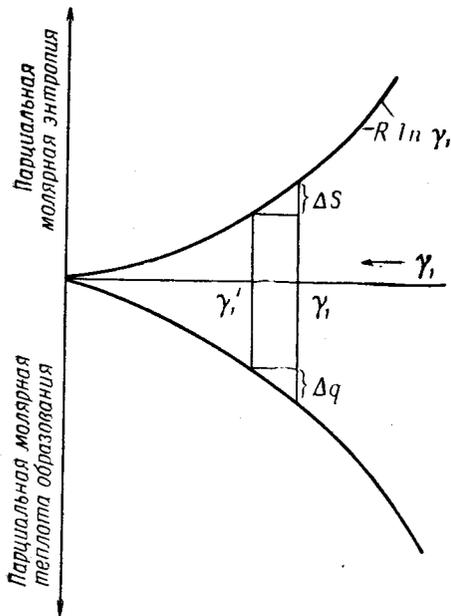
При помощи преобразований, аналогичных тем, которые проводились с формулой (8.5), находим

$$\frac{\Delta m_1}{N_L} = -D \frac{\partial c_1}{\partial x} = -A d^2 e^{-Q/RT} \left(1 + \frac{d \ln f_1}{d \ln \gamma_1}\right) \frac{\partial c_1}{\partial x}. \quad (8.24)$$

Отсюда

$$D = D_1^* \left(1 + \frac{d \ln f_1}{d \ln \gamma_1}\right), \quad (8.25)$$

где D_1^* , согласно формуле (8.15), означает коэффициент самодиффузии компоненты 1.



Фиг. 84. Зависимость парциальной молярной теплоты образования и парциальной молярной энтропии от числа молей γ_1 .

Как видно из выражения (8.25), диффузия при наличии градиента концентрации в сплаве отличается от самодиффузии в гомогенном сплаве. Если энергия связи между обеими компонентами (1 и 2) больше, чем между чистыми компонентами, то термодинамический множитель будет больше 1, в противном же случае он будет меньше 1. Поэтому в зависимости от величины энергии связи атомы при наличии градиента концентрации будут диффундировать быстрее или медленнее, чем в соответствующем гомогенном сплаве. Только в идеальных твердых растворах скорость обмена мест одинакова в обоих случаях.

Выше уже отмечалось, что соотношение (8.9) охватывает также область отрицательной диффузии. В таких случаях, если имеет место неравенство

$$\frac{d \ln f_1}{d \ln \gamma_1} < -1, \quad (8.26)$$

химический коэффициент диффузии становится отрицательным. Граница между областями положительной и отрицательной диффузии определяется уравнением так называемой спинодали

$$\frac{d \ln f_1}{d \ln \gamma_1} = -1. \quad (8.27)$$

Рассмотренные здесь соотношения показывают, насколько важно при исследовании диффузии знать коэффициенты активности. Поэтому, а также и по ряду других причин крайне желательно увеличить в указанном направлении фактический материал, который в настоящее время еще весьма незначителен. Чтобы дать представление о порядке величины термодинамического множителя, приведем ниже некоторые численные данные. Для сплава Ag—Au с 50 ат. % Au множитель равен 1,8. В сплаве Fe—C с 4,5 ат. % C он имеет значение 1,33 при 1070° C. В вюстите термодинамический множитель достигает даже величины 29,5.

С учетом результатов, которые получены за последнее время при исследовании диффузионных процессов в металлических твердых растворах и согласно которым решающую роль в таких процессах играют вакантные узлы в решетке, Бардин [7] показал, что соотношение (8.9) выполняется строго только в том случае, если концентрация вакантных узлов остается постоянной. В известной мере вакантные узлы в решетке кристалла могут рассматриваться как третья компонента, и поэтому они должны быть учтены при помощи дополнительного члена в соотношении (8.1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Johnson W. A., Trans. AIME, 166, 114 (1946).
2. Hartley G. S., Phil. Mag., 29, 245 (1937).
3. Darken L. S., Trans. AIME, 150, 157 (1942).
4. Le Claire A. D., Progr. Metal. Phys., 1, 306 (1949).
5. Dehlinger U., Zs. Phys. Chem. Unterr., 50, 134 (1937).
6. Becker R., Zs. Metallkunde, 29, 245 (1937).
7. Bardeen J., Phys. Rev., 76, 1403 (1949).

Глава 9

ПАРЦИАЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ

§ 1. Общие замечания

В предыдущей главе речь шла о скорости перемещения одной-единственной компоненты. Вопрос о том, имеет ли другая компонента тот же самый коэффициент диффузии, вначале не рассматривался, хотя известно большое число соединений, компоненты которых имеют весьма различные скорости перемещения. Так, в соединениях FeO, FeS, NiO, NiS, Cu₂S и Ag₂S практически подвижны лишь ионы металлов, тогда как в таком соединении, как PbCl₂, напротив, подвижны только анионы. Особенно обстоятельно исследована диффузия углерода в железе. При этом установлено, что коэффициент диффузии углерода в железе в 10⁴—10⁵ раз превышает коэффициент самодиффузии железа. Во всех этих примерах общим является тот факт, что каждая из компонент образует в кристалле отдельную решетку, причем обмен мест происходит лишь в пределах каждой из этих отдельных решеток — анион, например, не может занять место катиона. Твердые растворы внедрения, такие, как Fe—C и Fe—N, также относятся к этому типу соединений, поскольку систему междуузлий можно также рассматривать как особую разновидность решетки. При таком подходе не возникает никаких затруднений для объяснения различия в значениях коэффициентов диффузии отдельных компонент.

Совершенно иначе обстоит дело в случае твердых растворов замещения, которыми обычно и являются изучаемые сплавы. При статистическом распределении все положения в решетке могут быть с равной вероятностью заняты как атомами A, так и атомами B. Поэтому можно было бы предполагать, что в твердых растворах замещения вероятность процесса обмена мест одинакова для обеих компонент и, следовательно, имеется один общий коэффициент диффузии, вычисляемый из экспериментальной кривой распределения концентраций. В таблице и графиках, представленных в гл. 4, речь шла всегда как раз о таком общем коэффициенте диффузии.

Однако, несмотря на это, имеется ряд фактов, свидетельствующих о том, что в твердых растворах замещения скорость перемещения компонент различна. Обратимся к энергии активации. Очевидно, что эта энергия каким-то образом связана с энер-

гией решетки, т. е. с силами сцепления между атомами [42]. Зная эти величины, можно в конечном счете вычислить энергию активации, как это было сделано для меди Хантингтоном и Зейтцем [1,22], а также Зинером [2]. Если рассматривать теплоту сублимации как грубую меру величины сил сцепления, то по соотношению теплот активации и сублимации можно судить о связи между энергией активации и силами сцепления между атомами. Последняя иллюстрируется данными, приведенными в третьем столбце табл. 4 (см. гл. 5).

В твердых растворах энергия активации также должна зависеть от сил сцепления, однако в этом случае необходимо проводить различие между связями A—A, B—B и A—B. Если в процессе обмена мест принимает участие атом A, то следует учитывать связи A—A и A—B, если же принимает участие атом B, то следует учитывать связи B—B и A—B. И так как, вообще говоря, энергии связи A—A и B—B различны по величине, то и соответствующие энергии активации также не могут быть одинаковыми. Тем самым нетрудно представить, что скорости обмена мест, а следовательно, и коэффициенты диффузии обеих компонент должны иметь различные значения. Вычисления, сделанные в гл. 8 для компоненты A (она обозначена там индексом 1), могут быть проведены и для компоненты B. В этом случае мы получим следующие соотношения для каждого химического коэффициента диффузии:

$$D_A = D_A^* \left(1 + \frac{d \ln f_A}{d \ln \gamma_A} \right), \quad (9.1)$$

$$D_B = D_B^* \left(1 + \frac{d \ln f_B}{d \ln \gamma_B} \right). \quad (9.2)$$

Согласно соотношению Дюгема — Маргулеса, термодинамические множители равны друг другу, так что предполагаемое различие коэффициентов диффузии обусловлено исключительно различием коэффициентов самодиффузии.

Первые работы по определению коэффициентов самодиффузии в сплавах были проведены Зайтом и Кайлем [3, 33], изучавшими диффузию изотопа свинца ThV в сплавах свинца с золотом, серебром и висмутом. Результат превзошел все ожидания. Оказалось, что в твердых растворах с золотом и серебром свинец диффундирует с той же скоростью, что и в чистом свинце, тогда как значения коэффициентов гетеродиффузии лежат на четыре порядка выше. Было также обнаружено, что в сплаве Pb—Bi коэффициент самодиффузии свинца приблизительно в 5 раз превышает соответствующее значение для чистого металла. Хотя

самодиффузия второй компоненты сплава и не была исследована в этих опытах, тем не менее сравнение со значениями коэффициентов гетеродиффузии позволяет с достаточной уверенностью сказать, что коэффициенты диффузии свинца, с одной стороны, и золота и серебра — с другой, имеют различные значения.

В ряде работ была изучена самодиффузия серебра [4] и сурьмы [5] в сплавах Ag—Pb и Ag—Sb с большим содержанием Ag, а также самодиффузия Tl в In—Tl [6] и Ag в Ag—Pd [7] (табл. 9).

Таблица 9

Сплав А—В	Содержание В, ат. %	Радиоактивный элемент	D_0 , $\text{см}^2/\text{сек}$	Q , ккал/моль	Литература
Pb—Ag	0,1	Pb	6,7	28	[3,33]
Pb—Au	0,03	Pb	6,7	28	[3,33]
Pb—Bi	10	Pb	26	28	[3,33]
Ag—Au	50	Ag	0,39	44,7	[8]
Ag—Au	50	Au	0,12	44,1	[8]
Ag—Pb	1,3	Ag	0,4	42,7	[4]
Ag—Sb	Следы	Sb	0,29	39,4	[5]
In—Tl	Следы	Tl	0,049	15,5	[6]
Ag—Pd	25	Ag	115	59,7	[7]
Ag—Zn	47,7 β -фаза	Ag	0,0045	17,6	[24]
Cu—Zn	β -фаза	Cu	0,038	24,9	1)
Cu—Zn	β -фаза	Zn	0,024	22,8	1)
Cu—Zn	30	Cu	$D = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$ при 825°С		2)
Cu—Zn	30	Zn	$D = 4,83 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$ при 825°С		2)

1) In t a n M. C., частное сообщение.

2) J o h n s t o n D., частное сообщение.

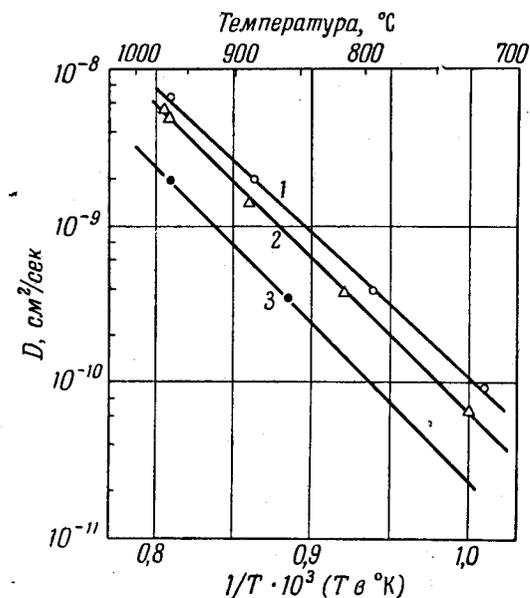
К сожалению, в литературе имеются лишь отдельные исследования, посвященные определению коэффициентов самодиффузии обеих компонент гомогенного твердого раствора замещения.

Первое такое исследование было предпринято в 1942 г. Джонсоном [8] на сплаве Ag—Au с 50 ат. % Au. Измерения проводились с большой тщательностью в температурном интервале 700—1000°С. Ввиду особой важности полученных результатов они приводятся как в табл. 9, так и на фиг. 85,

где однозначно показано, что коэффициенты диффузии серебра превышают коэффициенты диффузии золота приблизительно в 2,4 раза. Такое различие представляется вполне обоснованным.

В некоторых работах¹⁾ была изучена самодиффузия меди и цинка в α и β -латуни.

Опыты Джонсона явились предметом неоднократного обсуждения. Тем не менее лишь в 1948 г. Даркену [9] удалось дать



Ф и г. 85. Химический коэффициент диффузии и коэффициенты самодиффузии, измеренные радиоактивными методами (по Джонсону).

Значения получены для химического коэффициента диффузии (1), для коэффициента самодиффузии серебра (2), для коэффициента самодиффузии золота (3).

правильное объяснение полученным результатам. Как показано ниже, в настоящее время не возникает никакого сомнения в том, что и в твердых растворах замещения почти все компоненты без исключения имеют различные коэффициенты диффузии. Эти коэффициенты далее называются парциальными коэффициентами диффузии [10].

1) In t a n M. C., частное сообщение; J o h n s t o n D., частное сообщение.

§ 2. Эффект Киркендолла и формулы Даркена

В 1947 г. Смигелскас и Киркендолл [11] сделали дальнейший шаг в изучении процессов диффузии в сплавах, после которого исследования в этом направлении вступили в совершенно новую стадию. Эффект, наблюдавшийся Смигелскасом и Киркендоллом, связан с перемещением проволочек, которое, как мы увидим ниже, всегда возникает в том случае, когда компоненты твердого раствора замещения диффундируют с различной скоростью.

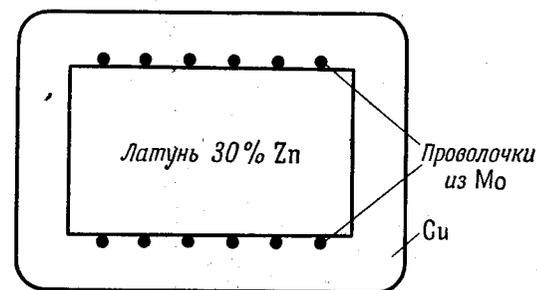
Метод изучения диффузионных процессов с помощью проволочек или стерженьков, используемых в качестве меток, применялся еще Пфайлем [12, 38], исследовавшим окисление железа. На основании того факта, что метки всегда обнаруживались на границе между железом и вюститом, можно было сделать заключение, что в вюстите мигрируют лишь ионы железа. В 1946 г. Бюкле [13] сообщил о замеченном им перемещении отпечатков микротвердости при диффузии в системе Ag—Zn. Исследуя набухание, вызываемое диффузией ацетона в ацетат целлюлозы, Хартли [37] использовал в качестве индикатора порошок окисла титана.

Опыты, проводившиеся Смигелскасом и Киркендоллом на α -латуни, сводились к следующему. Образец из латуни обматывался тонкой молибденовой проволочкой, а затем электролитически покрывался слоем меди. При этом авторы намеревались по изменению положения проволочек точнее измерить перемещение первоначальной плоскости раздела (схема опыта приведена на фиг. 86). Было установлено, что в результате диффузионного отжига расстояние между противоположными проволочками сократилось. Следовательно, имело место перемещение проволочек в латунь в направлении диффузии меди.

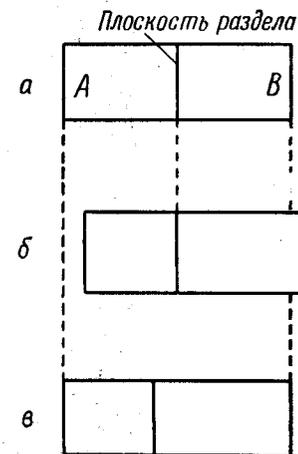
Чтобы дать объяснение обнаруженному эффекту, Даркен, используя гипотезу Киркендолла, приписал обоим диффундирующим в α -латуни компонентам Cu и Zn различные коэффициенты диффузии. Если количество атомов цинка, диффундирующих из α -латуни, превышает то количество атомов меди, которое поступает в α -латунь, то происходит усадка латуни, что и отмечается по перемещению меток. Основываясь на определенных представлениях относительно процесса диффузии, Даркен [9] вывел соотношение, связывающее оба парциальных коэффициента диффузии, D_{Cu} и D_{Zn} , с одной стороны, и определяемый по методу Матано общий коэффициент диффузии D , а также наблюдаемое перемещение проволочек, с другой стороны.

Прежде чем проводить расчеты, необходимо было убедиться, действительно ли перемещаются маркировочные проволочки,

а следовательно, и плоскость раздела, или же они остаются на месте. Оба возможных случая представлены на фиг. 87, б и в. На фиг. 87, а показано исходное состояние двух образцов, которые затем подвергаются совместному диффузионному нагреву. Предположим, что компонента А диффундирует быстрее, чем компонента В. На фиг. 87, б изображен случай, когда первоначальная плоскость раздела остается в течение процесса диффузии неподвижной, избыток же вещества располагается (пристраи-



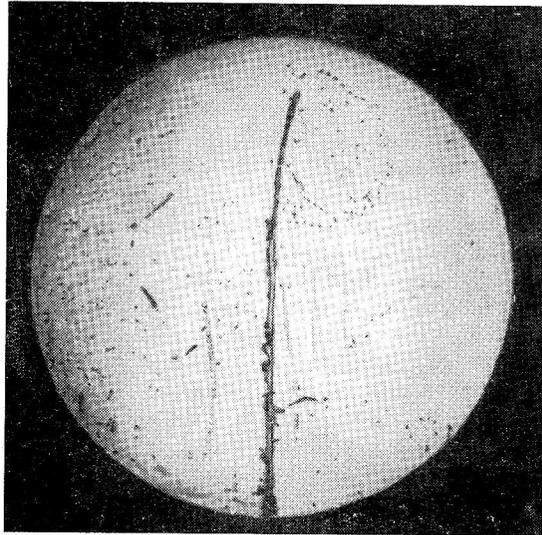
Фиг. 86. Расположение маркировочных проволочек (по Смигелскасу и Киркендоллу).



Фиг. 87. Возможные положения плоскости раздела.

вается) на стороне В. Соответственно этому, сторона А становится после опыта короче, сторона В — длиннее. Такое же конечное состояние получается и в том случае, когда концы образцов не перемещаются, но плоскость раздела сдвигается в сторону А (фиг. 87, в). Остроумным опытом Да Сильва и Мел [14] показали, что в действительности перемещается именно плоскость раздела. В плоскость раздела двух образцов вводился треугольник, изготовленный из металлической фольги, причем вершина этого треугольника располагалась на продольной оси образцов. В то время как у вершины диффузия могла протекать почти беспрепятственно, в широкой части фольги она полностью затормаживалась, — тем самым нетрудно было зафиксировать первоначальное положение плоскости раздела. Разделив соответствующим образом после диффузионного прогрева оба образца (плоскость раздела должна быть, конечно, перпендикулярна к фольге), Да Сильва и Мел смогли заметить изгиб фольги в направлении более быстрой компоненты. На фиг. 88 показан результат такого опыта, проведенного на α -латуни.

Обратимся теперь к выводу соотношения между парциальными коэффициентами диффузии. Рассчитаем количество вещества, проходящего за 1 сек через единичную площадку, для



Фиг. 88. Изгиб фольги (по Да Сильва и Мелу).
Увеличение 20×.

случая, когда эта площадка перемещается со скоростью v . Для компоненты A искомая величина, по Даркену, будет равна

$$\Delta m_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + c_A v; \quad (9.3)$$

здесь D_A — парциальный коэффициент диффузии компоненты A , c_A — концентрация компоненты A в перемещающейся площадке.

Аналогично для компоненты B имеем

$$\Delta m_B = -D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} + c_B v; \quad (9.4)$$

при этом $D_A \neq D_B$.

Предположим, что выполнены все условия применимости второго закона Фика и что величина $c_A + c_B = c$ в каждой точке сохраняет постоянное значение. Тогда

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} - c_A v \right), \quad (9.5)$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} - c_B v \right). \quad (9.6)$$

Сумма этих двух уравнений должна обратиться в нуль:

$$\frac{\partial}{\partial t} (c_A + c_B) = 0 = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} - c v \right). \quad (9.7)$$

Из уравнения (9.7) следует:

$$D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} - c v = \text{const}. \quad (9.8)$$

При $x = \pm \infty$ постоянная интегрирования равна нулю. За пределами диффузионной области градиенты концентрации и скорость v равны нулю.

Учитывая, что $\partial c_B / \partial x = -\partial c_A / \partial x$, получаем следующее соотношение:

$$(D_A - D_B) \frac{\partial c_A}{\partial x} \frac{1}{c} = (D_A - D_B) \frac{\partial \gamma_A}{\partial x} = v. \quad (9.9)$$

Подставив это значение v в уравнение (9.5), найдем

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_A}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c_A}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} - \gamma_A (D_A - D_B) \frac{\partial c_A}{\partial x} \right\} = \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left\{ [D_A (1 - \gamma_A) + D_B \gamma_A] \frac{\partial c_A}{\partial x} \right\}. \end{aligned} \quad (9.10)$$

Отсюда

$$D = D_A (1 - \gamma_A) + D_B \gamma_A. \quad (9.11)$$

Таким образом, уравнения (9.9) и (9.11) дают искомую зависимость.

Приблизительно годом позже Хартли и Крэнк [15] независимо от Даркена пришли к тем же самым результатам. Парциальные коэффициенты диффузии эти авторы назвали «собственными» коэффициентами.

Опыты Киркендолла показали, что перемещение первоначальной плоскости раздела пропорционально корню квадратному из времени (параболическая зависимость от времени). Расстояние, на которое смещается плоскость раздела, обозначим через l , а постоянную роста — через b , тогда

$$v = \frac{dl}{dt} = \frac{d}{dt} (b \sqrt{t}) = \frac{b}{2 \sqrt{t}} = \frac{l}{2t}. \quad (9.12)$$

Таким образом, определив на опыте величину l и рассчитав по экспериментальной кривой $c = f(x)$ коэффициент диффузии D , можно из уравнений (9.9) и (9.11) вычислить парциальные коэффициенты диффузии D_A и D_B .

Воспользовавшись экспериментальными данными Смигелска и Киркендолла [11], Даркен определил таким путем

парциальные коэффициенты диффузии меди и цинка в α -латуни для концентрации в плоскости раздела. Оказалось, что, как и следовало ожидать, коэффициент диффузии цинка больше, чем коэффициент диффузии меди.

Первое время после открытия эффекта Киркендолла в литературе не появлялось новых расчетов парциальных коэффициентов диффузии, хотя сам эффект Киркендолла наблюдался в целом ряде исследований. Причина этого заключается в том, что у ряда авторов существовали некоторые сомнения в справедливости представлений Даркена. Кроме того, в связи с открытием эффекта Киркендолла были сделаны новые наблюдения, согласно которым обычный метод вычисления коэффициента диффузии (метод Матано), используемый при расчете парциальных коэффициентов диффузии, приводит к ошибочным результатам. Указанные наблюдения будут описаны ниже.

Чтобы исключить этот источник ошибок, Хойман [16] предложил определять парциальные коэффициенты диффузии непосредственным путем, считая, что лишь парциальные коэффициенты диффузии имеют физический смысл и отражают действительный ход диффузионного процесса.

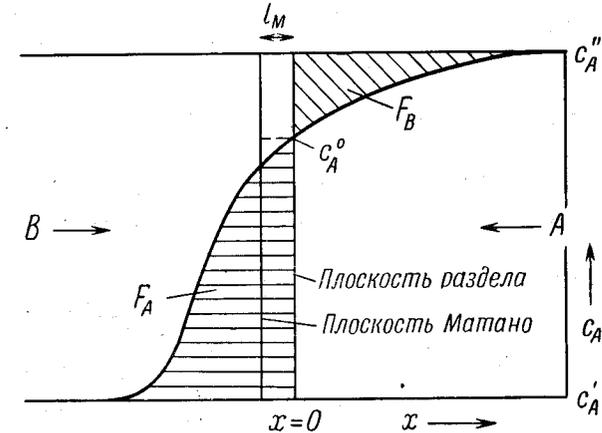
Приведенное в гл. 7 вычисление коэффициента диффузии с учетом максимального значения потока диффундирующего вещества [уравнение (7.12)] следует рассматривать лишь как особый случай, для которого $D_A = D_B$. Если парциальные коэффициенты диффузии отличаются друг от друга, то количество атомов A , проходящих через первоначальную плоскость раздела, не равно количеству атомов B , проходящих в противоположном направлении. Если параболическая зависимость от времени справедлива, то можно аналогично тому, как это делалось в гл. 7, вместо выведенного соотношения (7.12) для плоскости раздела, концентрация в которой остается постоянной, написать

$$M_A = D_A q_0 2t \frac{\partial c_A}{\partial x}, \quad (9.13)$$

$$M_B = -D_B q_0 2t \frac{\partial c_B}{\partial x}, \quad (9.14)$$

где M_A и M_B рассматриваются как абсолютные величины, представляющие собой количества компонент A и B , проходящих в течение времени опыта t через первоначальную плоскость раздела (фиг. 89). Все атомы A (соответственно B), которые по окончании диффузии оказываются в соседнем образце, естественно, пересекают плоскость раздела. Когда $M_A = M_B$, плоскость Матано совпадает с плоскостью раздела. Однако обычно $M_A \neq M_B$, так что такое совпадение не имеет места. На схематической несимметричной концентрационной кривой, приведен-

ной в качестве примера на фиг. 89, исходная плоскость раздела лежит справа от плоскости Матано. Согласно уравнениям (9.13) и (9.14), для определения коэффициентов D_A и D_B необходимо знать следующие величины: M_A и M_B — количества компонент A и B , проходящие через плоскость раздела, q_0 — сечение в плоскости раздела, $\partial c_A / \partial x$ и $\partial c_B / \partial x$ — градиенты концентраций отдельных компонент (в общем случае абсолютные значения этих



Фиг. 89. Схематическая кривая $c = f(x)$ для расчета парциальных коэффициентов диффузии.

градиентов не равны между собой). Изменения объема и поперечного сечения, имеющие место внутри диффузионной зоны и усложняющие вычисления, основанные на втором законе Фика, учитываются при определении величин M_A и M_B . Условие применимости уравнений (9.13) и (9.14) является лишь обратная пропорциональность градиентов концентрации $\partial c / \partial x$ корню квадратному из времени, соответствующая параболической зависимости от времени, что обычно и наблюдается.

Если поперечное сечение образцов всюду одинаково и равно q_0 , то, согласно фиг. 89, для случая $D_A > D_B$ (соответственно $M_A > M_B$) можно написать

$$\begin{aligned} M_A &= q_0 \int_{-\infty}^0 (c_A - c'_A) dx + l q_0 c'_A = \\ &= q_0 \int_0^{\infty} (c''_A - c_A) dx + l q_0 c''_A = D_A 2t \frac{\partial c_A}{\partial x} q_0, \end{aligned} \quad (9.15)$$

где l — смещение за время опыта t плоскости раздела в направлении диффузионного потока компоненты B . Уравнение (9.15) выражает тот факт, что количество компоненты A , продиффундировавшее в образец B , идентично тому количеству, которое вышло из образца A . Расчет содержания A в обоих образцах до и после диффузии приводит к уравнению (9.15). Для M_B получается аналогичное соотношение:

$$\begin{aligned} M_B &= q_0 \int_{-\infty}^0 (c'_B - c_B) dx - l q_0 c'_B = \\ &= q_0 \int_0^{\infty} (c_B - c''_B) dx - l q_0 c''_B = -D_B 2t \frac{\partial c_B}{\partial x} q_0, \end{aligned} \quad (9.16)$$

где c'_A и c'_B (соответственно c''_A и c''_B) представляют собой исходные концентрации обоих образцов. Если общее число молей в 1 см^3 в каждой точке x одинаково, $c_A + c_B = c = \text{const}$, то из уравнений (9.15) и (9.16) можно вновь получить формулы Даркена. В самом деле, если $c = \text{const}$, то из уравнений (9.15) и (9.16) вытекает

$$\begin{aligned} D_A &= \frac{1}{2t} \frac{\partial x}{\partial c_A} \left[\int_0^{\infty} (c''_A - c_A) dx + l c''_A \right] = \\ &= \frac{1}{2t} \frac{\partial x}{\partial c_A} \left[\int_{-\infty}^0 (c_A - c'_A) dx + l c'_A \right], \end{aligned} \quad (9.17)$$

$$D_B = \frac{1}{2t} \frac{\partial x}{\partial c_A} \left[\int_0^{\infty} (c''_A - c_A) dx - l (c - c''_A) \right]. \quad (9.18)$$

Площади, соответствующие интегралам

$$\int_0^{\infty} (c''_A - c_A) dx \quad \text{и} \quad \int_{-\infty}^0 (c_A - c'_A) dx,$$

на фиг. 89 заштрихованы и обозначены F_A и F_B . Для этих площадей, полагая, что $\xi = x + l_M$, можно записать

$$F_B = \int_{c_A^0}^{c_A''} \xi dc - l_M (c''_A - c_A^0), \quad (9.19)$$

$$F_A = \int_{c_A^0}^{c_A'} \xi dc + l_M (c_A^0 - c'_A). \quad (9.20)$$

Новые интегралы в уравнениях (9.19) и (9.20) будут отнесены к плоскости Матано, если началом отсчета выбрать точку $x = -l_M$. При этом следует иметь в виду, что

$$\int_{c_A^0}^{c_A'} \xi dc = \int_{c_A^0}^{c_A''} \xi dc.$$

Величина c_{0A} (фиг. 89) представляет собой концентрацию в исходной плоскости раздела. Подстановка указанных величин в формулы (9.17) и (9.18) дает

$$\begin{aligned} D_A &= \frac{1}{2t} \frac{\partial x}{\partial c_A} \left[\int_{c_A^0}^{c_A''} \xi dc - l_M (c''_A - c_A^0) + l c''_A \right] = \\ &= \frac{1}{2t} \frac{\partial x}{\partial c_A} \left[\int_{c_A^0}^{c_A'} \xi dc + l_M (c_A^0 - c'_A) + l c'_A \right], \end{aligned} \quad (9.21)$$

$$D_B = \frac{1}{2t} \frac{\partial x}{\partial c_A} \left[\int_{c_A^0}^{c_A''} \xi dc - l_M (c''_A - c_A^0) - l (c - c''_A) \right]. \quad (9.22)$$

Из уравнения (9.21) следует, что $l = l_M$. При сделанных выше предположениях расстояние между плоскостью Матано и плоскостью раздела должно быть равно перемещению последней (l). Учитывая, что

$$\frac{1}{2t} \frac{\partial x}{\partial c_A} \int_{c_A^0}^{c_A''} \xi dc = D_{c_A^0}$$

является, по Матано, общим коэффициентом диффузии для плоскости раздела, получаем

$$D_A = D_{c_A^0} + l c_A^0 \frac{1}{2t} \frac{\partial x}{\partial c_A}, \quad (9.23)$$

$$D_B = D_{c_A^0} - l (c - c_A^0) \frac{1}{2t} \frac{\partial x}{\partial c_A}. \quad (9.24)$$

Поскольку $l/2t = v$ представляет собой скорость перемещения плоскости раздела, то, вычитая из уравнения (9.23) уравнение (9.24), получаем формулу Даркена (9.9). Если уравнение (9.23) умножить на $(c - c_A^0)$, а уравнение (9.24) на c_A^0 и затем оба

уравнения сложить, то (после замены концентрации c_d на число молей в единице объема) получим формулу Даркена (9.11). Необходимо подчеркнуть, что этот вывод справедлив лишь для плоскости раздела.

Введенные таким образом парциальные коэффициенты диффузии имеют вполне конкретный смысл и достаточно наглядны. Используя эти коэффициенты, можно непосредственно истолковать те явления, которые вызваны неодинаковой диффузией компонент. Однако следует проверить, удовлетворяют ли парциальные коэффициенты диффузии, вычисленные из формулы Даркена, уравнениям (9.1) и (9.2), связывающим химические коэффициенты диффузии с коэффициентами самодиффузии.

Прежде чем проводить такую проверку, обратимся к тем явлениям, которые наблюдаются при неодинаковой диффузии компонент.

§ 3. Явления, обусловленные различием парциальных коэффициентов диффузии

Исходя из статистического распределения компонент в твердых растворах замещения, можно было ожидать, что в таких твердых растворах вероятность обмена мест одинакова для обеих компонент. Но поскольку скорости диффузии обеих компонент различны, то должны наблюдаться отклонения от нормального хода диффузионного процесса. Рассмотренное выше перемещение маркировочных проволок представляет собой одно из наиболее примечательных явлений этого рода. Как показано Да Сильва и Мелом [14], это перемещение совершенно не зависит от вещества и формы маркировочных проволок. Даже такие проволоочки, которые постепенно растворяются в образце, перемещаются точно на такие же расстояния, как и индифферентные метки. В качестве подобных меток могут использоваться такие вещества, как Al_2O_3 или Fe_2O_3 . Из этого можно сделать вывод, что плоскость раздела со всеми находящимися в ней посторонними частицами перемещается в ходе диффузии. Такое перемещение наблюдалось на целом ряде систем. Система $Cu-\alpha$ -латунь (30% Zn) исследовалась Смигелскасом и Киркендоллом [11], Да Сильва и Мелом [14] и Гонсером [17]. Гонсер исследовал также диффузию в α -латуни в интервале от 0 до 20% Zn. Диффузия в системе $Cu-Al$ в области α -твердого раствора (до 7% Al) изучалась Да Сильва и Мелом [14] и Бюкле и Блином [18]. Исследовались также следующие системы: $Cu-Sn$ (0—10% Sn) [14], $Ni-Cu$ (0—100% Ni) [14, 19], $Ni-Cu$ (0—30% Ni) [20], $Cu-Au$ (0—100% Au) [14], $Au-Ag$ (0—100% Au) [14, 19], $Au-Ag$ (44,2—57,9% Ag) [10], $W-Ni$ (0—58% W) [19], $Pd-Ag$ (0—100% Pd) [19], $Pd-Ag$ (0—30% Pd) [7]. Во всех этих слу-

чаях первоначальная плоскость раздела перемещается в сторону второй компоненты, имеющей больший коэффициент диффузии.

Плоскость раздела перемещается не только при диффузии в твердых растворах, полученных из чистых металлов, — эффект Киркендолла наблюдается также и в интерметаллических фазах. Ландергрэн и Мел [21] установили наличие значительного перемещения в β -фазе системы $Cu-Zn$. Аналогичное явление обнаружено Хойманом¹⁾ в γ - и ϵ -фазах этой же системы. При многофазной диффузии в системах, образующих ряд интерметаллических соединений, перемещение может происходить во всей концентрационной области, что было показано на примерах взаимодиффузии меди и цинка [19, 23], серебра и цинка [13, 24], железа и цинка [24], а также меди и олова, меди и алюминия, серебра и алюминия [23]. В последней работе измерения производились преимущественно с помощью отпечатков микротвердости, игравших при этом ту же роль, что и маркировочные проволоочки. Такой метод исследования обладает определенным преимуществом: он дает возможность наблюдать перемещение меток сразу во всей диффузионной области. Недостаток же этого метода заключается в том, что отпечатки микротвердости могут изменять свою форму и что на их перемещение могут оказать влияние различные поверхностные эффекты. С помощью этого метода Бюкле еще в 1946 г. доказал наличие эффекта перемещения в системе $Ag-Zn$ [13]. Однако дать объяснение этому явлению в то время не представлялось возможным.

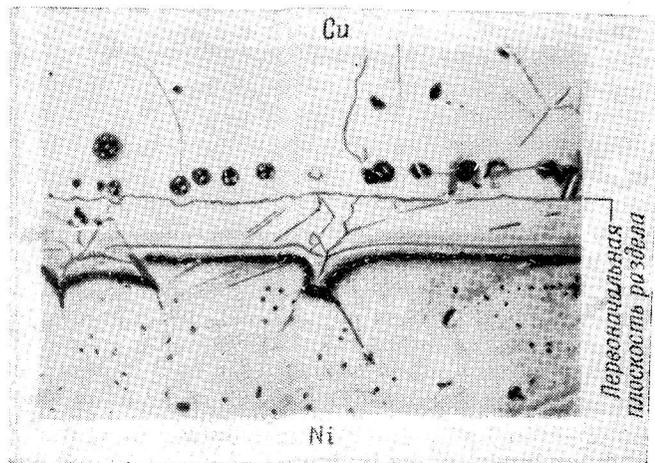
Представление о порядке величины перемещения меток можно получить из табл. 11. Во всех исследованных до настоящего времени случаях перемещение достигало величины от нескольких сотых миллиметра до 0,1 мм для глубины проникновения приблизительно от 1 до 2 мм. Для диффузии в β -фазе латуни в области от 40,2 до 52,5% Zn при температуре 750°С Ландергрэн и Мел [21] получили эмпирическую формулу

$$\delta = 0,003 \sqrt{t} \text{ см,}$$

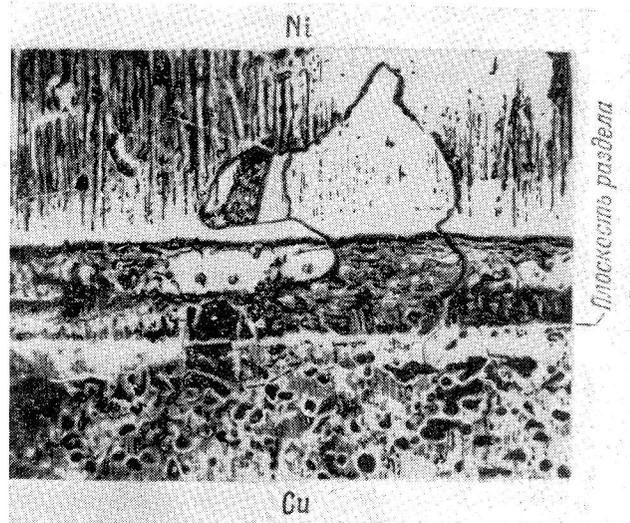
где время t дано в часах. При диффузии в системе $Cu-Zn$ во всей области концентраций после диффузионного отжига в течение 213 час при температуре 395°С перемещение имеет величину, даже превышающую 1 мм. Экспериментальные данные, полученные при измерениях перемещения, к сожалению, имеют большой разброс, который достигает 50% и более и причина которого еще не известна. На эффект перемещения можно воздействовать путем добавки третьей компоненты, как это было показано Аккари [43] на примере латуни, в которую последовательно вводилось все возрастающее количество фосфора.

¹⁾ Neuman Th., не опубликовано.

Другим важным явлением, обусловленным различием парциальных коэффициентов, является образование пор. После того



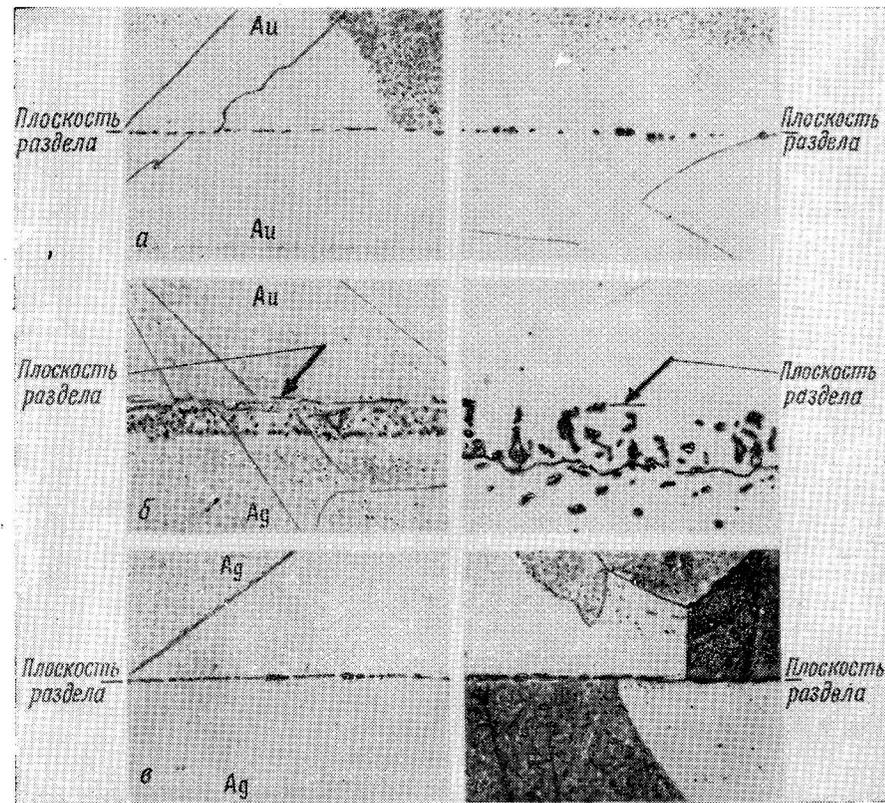
Фиг. 90. Область пор в меди (по Ле Клэру и Барнесу).
Увеличение 170х.



Фиг. 91. Область пор в меди.
Увеличение 60х.

как Да Сильва и Мел [14] из измерений микротвердости установили эффект порообразования в латуни при взаимодиффузии

Си— α -латуни, был предпринят ряд дальнейших исследований. Эти исследования показали, что с помощью особо тщательной полировки и травления можно непосредственно обнаружить поры в определенных участках диффузионной области. Этот эффект наиболее наглядно виден на приводимых фотографиях.



Фиг. 92. Область пор (по Александру и Балюффи).

Увеличение 110х.
Слева — положение плоскости до диффузии; справа — после диффузии.

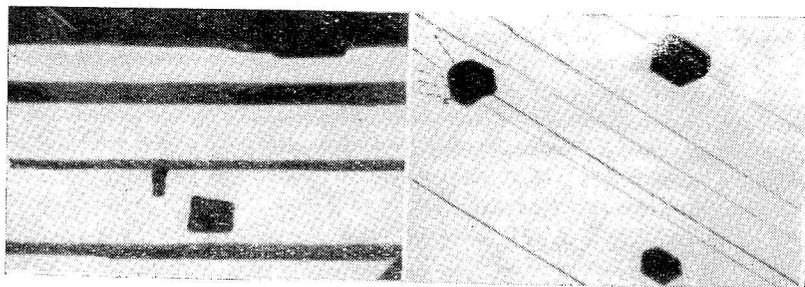
Ле Клэр и Барнес [25] при изучении диффузии в системе Си—Ni наблюдали появление пор в диффузионной зоне со стороны меди (фиг. 90). Аналогичный результат получили Зайт и Коттман [19] (фиг. 91). Зайт и Коттман наблюдали также порообразование при диффузии в системах Ag—Au, Au—Ni, Ag—Pd и Fe—Ni, а Александер и Балюффи [26] — в системах Ag—Au, Си—Ni и Си—Zn (фиг. 92). Бюкле и Блин [18] убедительно показали наличие порообразования в α -латуни (фиг. 93),

подтвердив тем самым предположения Да Сильва и Мела. Присутствие пор было отмечено Бюкле и Блином также в сплавах Cu—Al в области α -твердого раствора. Форма пор на фиг. 94



Фиг. 93. Область пор (по Бюкле).
Увеличение 55х.

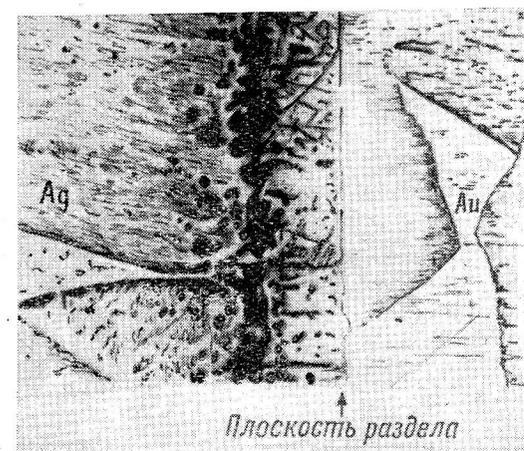
показывает, что они ограничены кристаллическими плоскостями. По порам, расположенным вблизи плоскостей двойникования, можно определить ориентацию.



Фиг. 94. Поры, ограниченные кристаллическими плоскостями (по Бюкле).
Увеличение 290х.

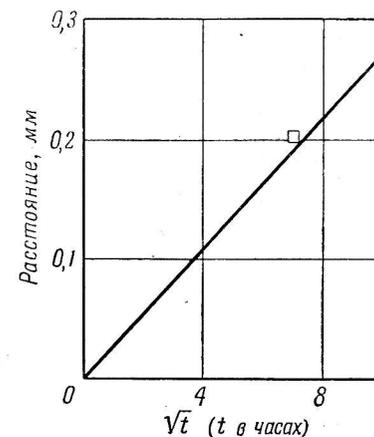
Поры появляются всегда на стороне более быстро диффундирующей компоненты, располагаясь при этом в диффузионной зоне самым беспорядочным образом. Часто поры достигают плоскости раздела, где они затем внезапно исчезают. Иногда можно наблю-

дать (например, в системе Ag—Au) отчетливо выраженные места скопления пор, которые расположены на определенном расстоянии



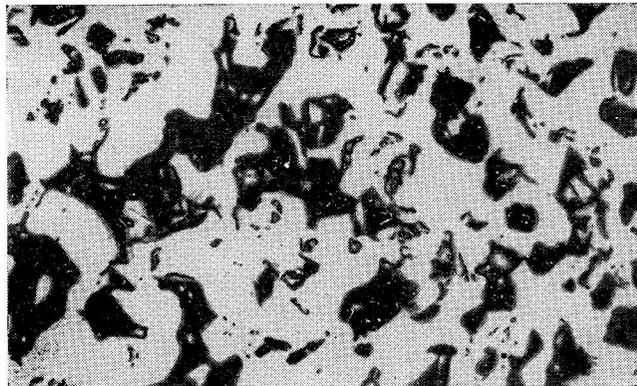
Фиг. 95. Область пор, развивающаяся в трещину.
Увеличение 50х.

от первоначальной плоскости раздела (фиг. 95). Эта область максимального образования пор перемещается также пропорционально корню из времени диффузии (фиг. 96) [27]. В самой плоскости раздела поры не появляются, что особенно отчетливо видно на photographиях, представленных на фиг. 97 и 98. На первом снимке изображена плоскость сечения диффузионного образца Ag—Au в направлении, перпендикулярном к направлению диффузии. Положение сечения приблизительно соответствует области наиболее интенсивного порообразования. Поры занимают при этом до 50% всей площади сечения. На втором снимке (фиг. 98) изображено сечение, которое лежит в плоскости раздела и в котором маркировочные проволочки сошлифованы в продольном направлении. В этой плоскости поры не обнаружены.



Фиг. 96. Перемещение области скопления пор относительно плоскости раздела.

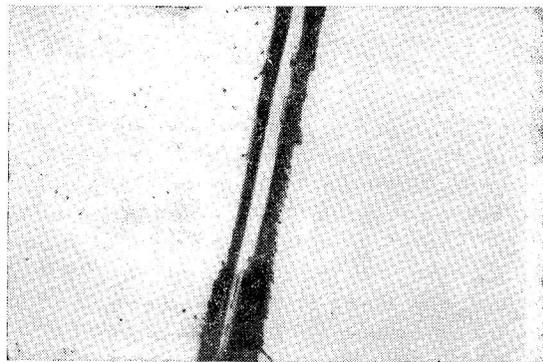
Что касается причин порообразования, то можно указать прежде всего на процессы, сопутствующие диффузии, а именно: выделение газа и испарение. В приведенных выше примерах



Фиг. 97. Образование пор при диффузии в системе Ag—Au.

Увеличение 150×.
Расстояние от плоскости раздела равно 0,25 мм. Шлиф перпендикулярен к направлению диффузии.

имеется нечто общее — наличие пор наблюдается всегда на стороне компоненты, обладающей большим парциальным коэффициентом диффузии, причем один и тот же металл может быть в



Фиг. 98. Плоскость раздела с маркировочными проволочками.

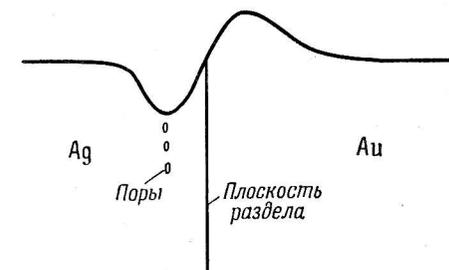
Увеличение 125×.

одном случае более быстро диффундирующей (Cu—Ni), а в другом — более медленно диффундирующей (Cu—Zn) компонентой. Все это приводит нас к выводу, что порообразование является

непосредственным следствием различия скоростей диффузии отдельных компонент. Если выделение газов и прочие эффекты и играют при этом какую-либо роль, то, во всяком случае, только второстепенную.

Наблюдавшееся Элвудом [28] порообразование в определенных областях концентраций гомогенных сплавов Cu—Ni, не может иметь места при взаимодиффузии меди и никеля, поскольку этот вид пор появляется во время отжига после предшествующей сильной деформации сплава, тогда как описанные выше поры носят диффузионный характер и наблюдаются в предварительно тщательно отожженном материале¹⁾.

Наконец, следует остановиться еще на одном характерном явлении, сопутствующем взаимодиффузии, а именно на изменении формы диффузионных образцов. Это явление впервые было описано Джонсоном [8], который наблюдал его при изучении диффузии в системе Au—Ag. Джонсон установил, что образец первоначально правильной цилиндрической формы после диффузии



Фиг. 99. Схематическое изображение выпуклости и сужения на образце.

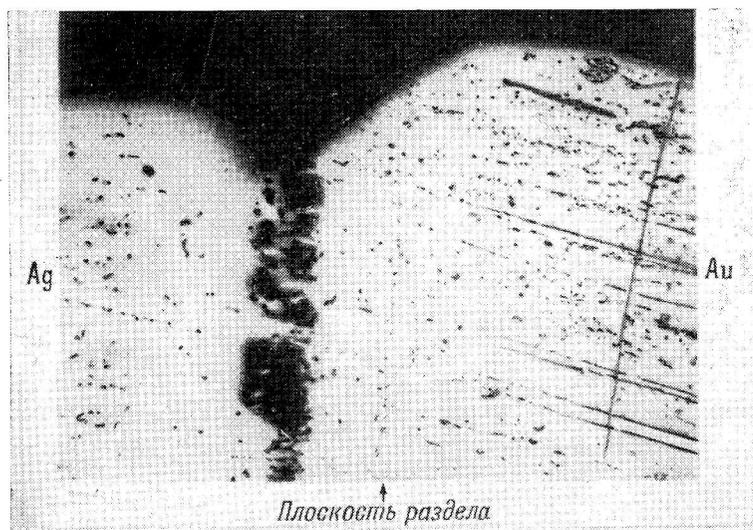
имел вблизи плоскости раздела отчетливо выраженное сужение на стороне серебра и выпуклость на стороне золота (фиг. 99). Джонсон придерживался того мнения, что это явление обусловлено исключительно процессами испарения. Поскольку давление паров серебра значительно больше давления паров золота, то испаряющееся с внешней поверхности образца серебро будет конденсироваться на внешней поверхности образца со стороны золота и там возникнет выпуклость. Однако при таком предположении трудно объяснить наличие сужения на стороне серебра, так как это сужение находится внутри диффузионной области и поэтому давление паров в месте поперечного сужения образца значительно уменьшено вследствие относительно высокого содержания золота в этой области.

Зайту и Коттману [19] удалось установить, что эта характерная форма поверхности образца получается и в том случае, когда давление пара сведено к минимуму. Для этого образцы помещались на время диффузионного отжига в порошок Al_2O_3 .

¹⁾ Вопросы порообразования в процессе диффузии в металлах и сплавах подробно рассмотрены в недавно вышедшей обзорной статье Я. Е. Гегузина [48]. — Прим. ред.

Контрольными измерениями было показано, что количество серебра, испарявшегося за время диффузионного опыта, осталось пренебрежимо малым. Все же влияние испарения, как это следует и из опытов Джонсона, нельзя исключить полностью.

Дальнейшее подтверждение того факта, что образование выпуклости и сужения находится в прямой связи с процессами объемной диффузии, дает фиг. 100, на которой представлено



Фиг. 100. Выпуклость и сужение при диффузии в системе Ag—Au. Увеличение 65х.

продольное сечение образца Ag—Au после диффузионного отжига. Отчетливо виден контур внешней поверхности с выпуклостью справа от плоскости раздела и углублением слева от этой плоскости. Поры, которые видны внутри образца, не могли возникнуть за счет испарения. Положение максимума этих пор совпадает с основанием углубления. В то время как выпуклость плавно спадает в сторону золота, сужение резко обрывается на стороне серебра.

Слева на этом снимке видна первоначальная форма внешней поверхности. Следует отметить, что поперечное сечение в плоскости раздела осталось практически постоянным.

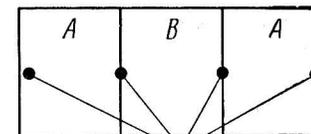
То обстоятельство, что образование выпуклости и сужения не было обнаружено в более ранних исследованиях, объясняется, с одной стороны, тем, что концентрационная область, внутри которой исследовалась диффузия, была слишком узка, а с другой — тем, что диффузия в поверхностных слоях была, вероятно,

затруднена вследствие недостаточного соединения поверхностей образцов.

Описанные здесь явления встречаются, правда, в видоизменной форме и при спекании, представляющем собой в основном диффузионный процесс [29]. Рауб и Плате [30] наблюдали при спекании образцов Ag—Au явное увеличение объема, которое они объясняли наличием «подлинной» диффузионной пористости. Аналогичные наблюдения были сделаны Батлером и Хором [31] при спекании порошка Cu—Ni с 52% Ni в температурном интервале от 500 до 700° С. В металлургии спекания известны и другие примеры такого рода. Все эти факты можно в настоящее время непосредственно истолковать различием скорости диффузии отдельных компонент.

Зайт и Коттман подробно изучили, каким образом образование пор и выпуклостей, наряду с изменениями поперечного сечения, приводит к изменениям длины в направлении диффузии. Такие исследования предполагают обязательное проведение предварительного отжига материала в течение достаточно длительного времени. Изменение размеров у неотожженных металлических образцов по порядку величины может совпадать с перемещением маркировочных проволочек. Разумеется, изменение размеров должно быть особенно велико у вальцованного или тянутого материала, однако даже у образцов, полученных из расплава путем медленного затвердевания и последующего длительного охлаждения, изменение размеров отнюдь не мало. Так, например, на необработанном сплаве Cu—Ag после отжига вблизи точки плавления можно было обнаружить изменение длины до 0,002 см на 1 см.

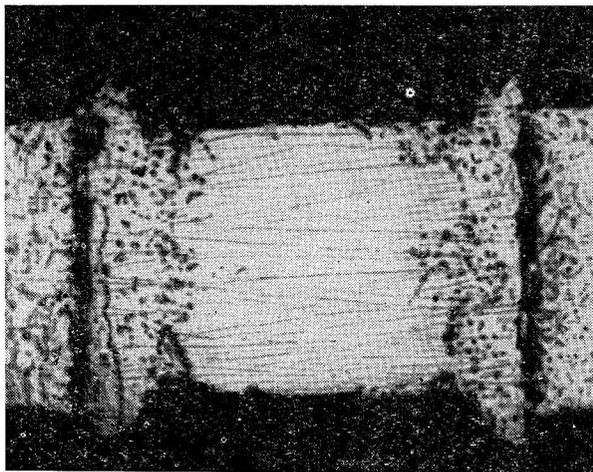
На фиг. 101 схематически изображено расположение образцов, которое было использовано Да Сильва и Мелом [14] для измерения изменения линейных размеров образцов при диффузии. Между двумя исходными образцами А помещался образец В. В обеих плоскостях раздела и на концах образцов А устанавливались маркировочные проволочки, расстояния между которыми измерялись до диффузионного отжига и после него. В идеальном случае общая длина образца не должна изменяться, а должны сдвигаться только метки в плоскости раздела. В действительности же во всех случаях постоянно наблюдалось удлинение образцов, которое составляло от 30 до 100% от величины перемещения плоскости раздела. Изменение длины образцов объясняется образованием пор. В том случае, когда необходимо измерить сдвиг первоначальной плоскости раздела, образец



Маркировочные проволочки

Фиг. 101. Расположение трех диффузионных образцов.

с меньшим парциальным коэффициентом диффузии следует помещать между двумя образцами с большим парциальным коэффициентом диффузии. Следовательно, образец *B* на фиг. 101 должен содержать более медленно диффундирующую компоненту. Достройка решетки, происходящая на стороне *B*, приводит к удлинению образца, тогда как деструкция в образцах *A* благодаря наличию порообразования вовсе не обязательно должна сопровождаться усадкой.

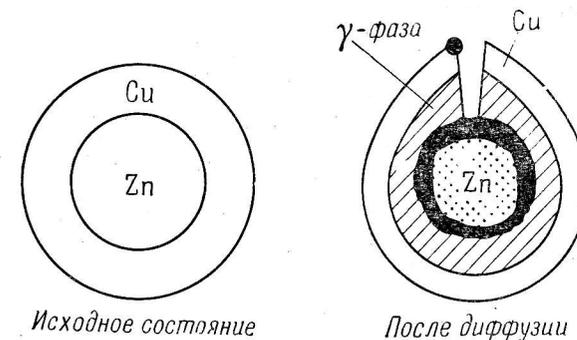


Фиг. 102. Особенно резко выраженные области пор и выпуклости в системе Ag—Pd.
Увеличение 8х.

Вопреки этому общему правилу, диффузионные образцы системы Ag—Pd становятся заметно короче. Диффузия обоих металлов и в других отношениях происходит весьма своеобразно. Образование выпуклостей выражено здесь необычайно резко, и поры возникают на стороне Pd, хотя Pd имеет меньший коэффициент диффузии. По-видимому, эти особенности связаны с выделением водорода. На фиг. 102 представлено продольное сечение образца Ag—Pd—Ag.

Другие изменения формы диффузионных образцов, которые также обусловлены различием парциальных коэффициентов диффузии, были установлены Балюффи и Александером [32] и Бюкле [23]. Так, Балюффи и Александер [32] при исследовании тонких золотых проволочек, в которые диффундировало серебро из газовой фазы, наряду с ростом толщины обнаружили также и удлинение проволочек в направлении, перпендикулярном к направлению диффузии. После отжига в течение 15 мин при тем-

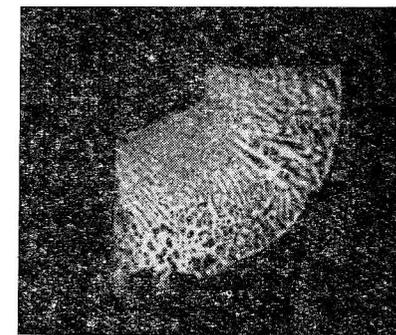
пературе 940°С удлинение проволочек диаметром 0,127 мм составляло уже 9,3%. На фиг. 103 схематически показано другое



Фиг. 103. Стержень из цинка, покрытый медью, после диффузии в течение 22 час при температуре 380°С (по Бюкле).

В результате диффузии цинка в медную оболочку последняя была разорвана. Показано схематически.

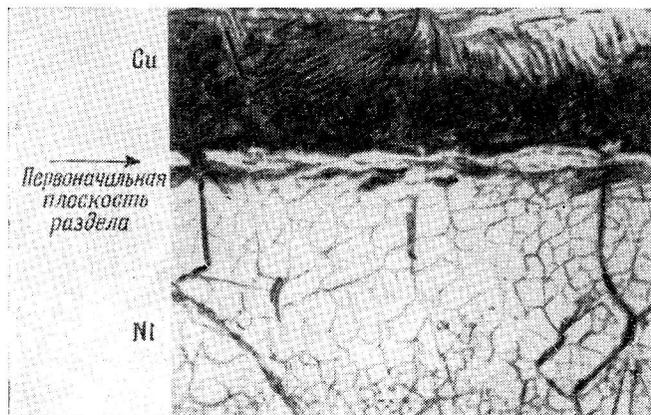
явление, которое наблюдал Бюкле [23] при исследовании диффузии в системе Cu—Zn. Стержень из цинка, покрытый медью, подвергался диффузионному отжигу в течение 22 час при температуре 380°С. При этом в результате диффузии цинка в медь внутри образца появились поры и медная оболочка была разорвана. У тонких проволочек, покрытых другим металлом, парциальный коэффициент диффузии которого был меньше парциального коэффициента диффузии основного металла, этот эффект может привести к образованию трубчатых пор.



Фиг. 104. Поры в сплаве Sb—Bi (по Мазингу и Оверлаху).

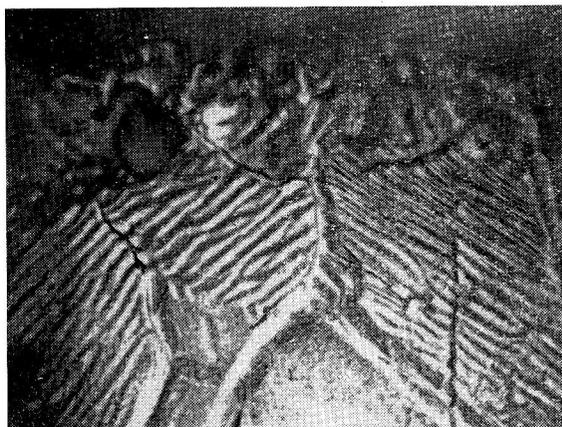
Явление, описанное Мазингом и Оверлахом [39], которое наблюдалось на литых и быстро охлаждающихся сплавах сурьмы с висмутом, также можно объяснить различием парциальных коэффициентов диффузии отдельных компонент. Если слиток такого сплава после охлаждения подвергнуть для гомогенизации диффузионному отжигу, то одновременно с изменением внешней формы будет наблюдаться интенсивное образование пустот во внутренних частях образца (фиг. 104).

В зоне достройки на стороне компоненты, обладающей меньшей подвижностью, появляются напряженные состояния, приводящие к структурным изменениям, таким, как рекристаллизация,



Фиг. 105. Рекристаллизация в диффузионной зоне (по Балюффи и Александру).

Увеличение 40х.

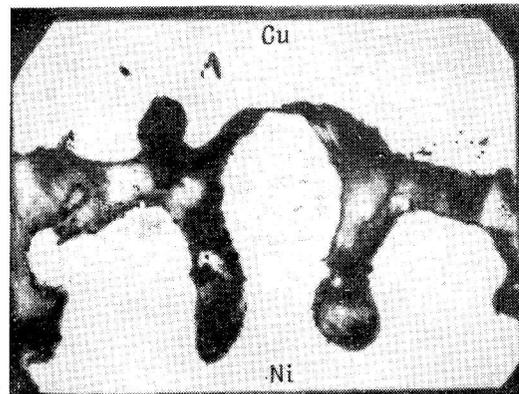


Фиг. 106. Следы скольжений на поверхности диффузионного образца.

Увеличение 100х.

образование линий скольжения, двойникования. Относящиеся сюда примеры показаны на фиг. 105 и 106. Для объяснения указанных явлений необходимы дальнейшие исследования.

В работе [34], опубликованной во время подготовки к печати настоящей книги, сообщается об исследовании образования пор при диффузии в образцах системы Cu—Ni. При этом было установлено, что края образцов со стороны никеля и со стороны меди заметным образом отличаются по форме и характеру расположения пор и щелей. В то время как на стороне меди имеет место более или менее ровный профиль поверхности, на стороне никеля (фиг. 107) наблюдаются значительные щели, которым сопутствует большое число выростов в виде шипов. Эти шипы следует



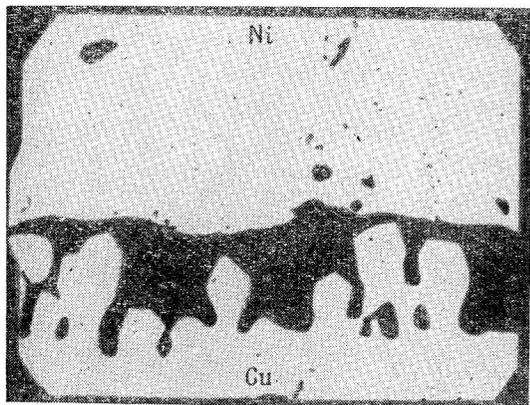
Фиг. 107. Образование шиповидных выростов при развитии трещины.

Увеличение 430х.

представлять себе как форму достройки. В передней части они утолщаются, что может привести к боковому сращиванию соседних шипов. Благодаря этому поры, расположенные в основании шипов, постепенно замыкаются и отделяются от щели (фиг. 108). Диффузия, протекающая несмотря на наличие пор, осуществляется путем перемещения атомов вдоль внутренних поверхностей этих пор или через газовую фазу.

Все эти явления, которые следует рассматривать как вторичные эффекты, связанные с различием парциальных коэффициентов диффузии, позволяют сделать вывод, что условие постоянства поперечного сечения, необходимое для вычисления коэффициента диффузии из кривой $c = f(x)$, строго не соблюдается. Поэтому при определении коэффициента диффузии из второго закона Фика возникают ошибки, если в диффузионной зоне исследуемой системы появляются поры. Особо характерный случай такого рода представляет собой диффузия в серебре и золоте. Если, пренебрегая наличием пор, определить коэффициент диффузии из кривой $c = f(x)$ по методу Матано, то на стороне серебра, вблизи

области концентраций, где появляется сильное образование пор, можно наблюдать резкое возрастание коэффициента диффузии. На фиг. 68 представлена зависимость коэффициента диффузии в системе Ag—Au от концентрации. Подобный, но не столь явно выраженный рост коэффициента диффузии установлен в системе Fe—Ni на стороне железа; объяснение этому явлению кроется также в образовании пор.



Фиг. 108. Развитие шпиковидных выростов с образованием пор.
Увеличение 180х.

Балюффи [46] пытался исправить экспериментальную кривую $c = f(x)$, полученную для диффузии в системе Cu—Ni, путем учета пор. Значения коэффициента диффузии, полученные из такой исправленной кривой, были на стороне меди гораздо ниже, чем такие же значения, найденные из неисправленной кривой. Следовательно, в области зоны порообразования при применении обычных методов расчета получают постоянно завышенные значения коэффициентов диффузии.

Те данные, которые получены к настоящему времени, показывают, что лучшие результаты дает расчет коэффициента диффузии на стороне компоненты с меньшим коэффициентом диффузии, поскольку образование выпуклостей ограничивается процессами, протекающими в поверхностных слоях. Для образцов с достаточно большим поперечным сечением эффектом образования выпуклостей можно пренебречь.

§ 4. Обсуждение формул Даркена

При проведении экспериментальных исследований для проверки формул Даркена (9.9) и (9.11) необходимо, чтобы выполнялись условия, при которых они выводились. Однако, как

видно из предыдущего параграфа, такие условия практически никогда не выполняются точно. Несмотря на это, известны случаи, когда диффузия протекает почти идеально в смысле выполнения этих условий. Ясно, что это осуществляется тем лучше, чем уже область концентраций, внутри которой происходит диффузия. Для проверки приведенных выше формул необходимо также знать парциальные коэффициенты диффузии, которые можно измерить с помощью радиоактивных изотопов. Все эти требования достаточно хорошо выполняются для системы Ag—Au. В § 1 уже отмечалось, что Джонсон с помощью изотопов измерил парциальные коэффициенты диффузии серебра и золота в сплаве с 50,8 ат. % Au. Поскольку в этой системе известны также и активности, то из уравнений (9.1) и (9.2) можно определить для сплава с 50 ат. % Au химические парциальные коэффициенты диффузии, которые встречаются в соответствующей области градиента концентрации.

Джонсон определил также общий химический коэффициент диффузии для различных температур внутри узкой области концентраций от 44,2 до 57,9 ат. % Ag. Измерения Джонсона были подтверждены Бирченоллом и Мидом¹⁾. В исследованном интервале концентраций коэффициент диффузии остается постоянным. В работе [10] сообщается об измерении в той же самой области концентраций величины перемещения маркировочных проволочек и концентрации в плоскости раздела. При этом не наблюдалось возникновения пор, а образование выпуклостей было весьма неотчетливым. Следует также указать, что постоянные решетки обеих компонент системы Ag—Au почти одинаковы.

Теперь по формуле Даркена (9.11) с помощью вышеупомянутых данных мы можем рассчитать общий коэффициент диффузии, а по формулам (9.9) и (9.12) — сдвиг плоскости раздела l и сравнить полученные результаты с экспериментальными данными (см. табл. 10).

При этом следует иметь в виду, что упомянутый расчет не является достаточно строгим, поскольку концентрация в плоскости раздела составляет в одном случае 52,7% Ag, а в другом (для диффузии по всей области концентраций) она равна 60% Ag, в то время как парциальные коэффициенты диффузии, вычисленные Джонсоном, соответствуют 50 ат. % Ag. Однако мы можем полагать, что в этой узкой области парциальные коэффициенты диффузии почти не меняются.

Принимая во внимание существующую в настоящее время точность измерения коэффициентов диффузии, следует признать, что согласие между экспериментальными и вычисленными значениями общего коэффициента диффузии является исключительно

¹⁾ Mead H. W., Birchenall C. E., частное сообщение.

Таблица 10

Область концентрации, ат. % Ag	Температура, °C	Коэффициенты диффузии, см ² /сек		<i>l</i> _{вычи л.} см	<i>l</i> _{эксп.} , см	Коэффициенты диффузии, см ² /сек	
		по Джонсону				по Даркену <i>D</i>	по Джонсону <i>D</i> _{эксп.}
		<i>D</i> _{Ag}	<i>D</i> _{Au}				
44,2—57,9	965	9,1 · 10 ⁻⁹	3,7 · 10 ⁻⁹	0,003	0,0029	6,3 · 10 ⁻⁹	6,6 · 10 ⁻⁹
0—100	900	3,1 · 10 ⁻⁹	1,2 · 10 ⁻⁹	0,013	0,01	1,9 · 10 ⁻⁹	2,1 · 10 ⁻⁹
0—100	910			0,0134 ¹⁾	0,0113 ²⁾		
0—100	925			0,0119 ¹⁾	0,0113 ²⁾		

¹⁾ См. работу [25].

²⁾ См. работу [14].

хорошим. Даркен уже в своей основной работе, используя данные Джонсона, рассчитал по формуле (9.11) общие химические коэффициенты диффузии для ряда температур и получил при этом удовлетворительное совпадение с экспериментом. Относительно хорошо согласуется также рассчитанное и измеренное перемещение маркировочных проволочек. Однако следует учесть, что измеренные значения перемещений меток имеют значительный разброс. Подобные результаты получили Ле Клэр и Барнес [25]; они рассчитали перемещение меток в случае диффузии чистого серебра в чистое золото, а затем сравнили полученные данные с измерениями Да Сильва и Мела [14].

Из всего сказанного выше можно сделать вывод, что представления, которыми мы воспользовались для объяснения процесса диффузии при различных парциальных коэффициентах диффузии, являются справедливыми, и, следовательно, если исходить из идеальных соотношений, сдвиг первоначальной плоскости раздела фактически обусловлен различием в величине подвижности отдельных компонент.

Да Сильва и Мел [14], исследовав перемещение плоскости раздела с помощью треугольной фольги, установили, что расстояние между плоскостью Матано и плоскостью раздела в отдельных случаях равно величине перемещения плоскости раздела. Это вытекает также из приведенного выше вывода формулы Даркена. Однако, если рассмотреть с этой точки зрения имеющиеся экспериментальные данные, то, как видно из табл. 11, такое совпадение не всегда будет удовлетворительным. В табл. 11 приведены значения концентрации более быстро диффундирующей компоненты А. Как правило, если диффузия протекает в ограниченном интервале концентраций, то измеренное перемещение плоскости раздела значительно меньше, чем расстояние *l*_М

между плоскостью Матано и плоскостью раздела, полученное из кривой $c = f(x)$. Если в формулу Даркена подставить величину *l*_М и вычислить парциальные коэффициенты диффузии, то часто можно получить неправдоподобно большое значение для отношения обоих парциальных коэффициентов диффузии и даже отрицательное значение коэффициента диффузии для более медленно диффундирующей компоненты.

Таблица 11

Сплав А — В	Температура, °C	Время, сек	Концентрация			<i>l</i> _М , см	<i>l</i> _{эксп.} , см	Литература
			исходных образцов		в плоскости раздела <i>l</i> _А			
			<i>γ</i> _А	<i>γ</i> _А '				
Ag — Au	965	3,47 · 10 ⁵	0,442	0,579	0,527	0,021	0,0029	[10]
Zn — Cu	785	5,18 · 10 ⁵	0,0	0,30	0,223	0,014	0,0039	[11]
Zn — Cu	785	4,84 · 10 ⁶	0,0	0,30	0,223	0,035	0,0121	[11]
Zn — Cu	865	7,78 · 10 ⁵	0,0	0,30	0,216	0,019	0,008	[17]
Zn — Cu	865	7,78 · 10 ⁵	0,0	0,193	0,117	0,0055	0,0025	[17]
Zn — Cu	834	1,73 · 10 ⁶	0,0	0,30	0,215	0,019	0,018	[14]
Zn — Cu	885	7,10 · 10 ⁵	0,0	0,30	0,215	0,0148	0,0146	[14]
Zn — Cu	784	2,49 · 10 ⁶	0,0	0,30	0,215	0,0082	0,0110	[14]
Zn — Cu	395	8,40 · 10 ⁵	0,0	1,0	0,850	0,117	0,129	[27]
Cu — Ni	1054	1,12 · 10 ⁶	0,0	1,0	0,805	0,014	0,0094	[14]
Ag — Au	900	3,52 · 10 ⁵	0,0	1,0	0,607	0,015	0,0148	[19]
Zn — Ag	400	1,87 · 10 ⁵	0,0	1,0	0,6	0,026	0,029	[24]

Зайт и Коттман [19] высказали предположение о том, что такое несовпадение обусловлено изменениями перпендикулярных к направлению диффузии размеров образца, т. е. возникновением вышеупомянутых сужений и выпуклостей на поверхности образца. Однако Балюффи и Зайгле [47] считают, что такие изменения поперечного сечения незначительны и что плохое совпадение вызвано другими причинами. Так как перемещение инертных меток в настоящее время еще нельзя измерить с необходимой точностью и поскольку целый ряд вторичных явлений, как было показано в предыдущем параграфе, препятствует нормальному ходу диффузионного процесса, такие отклонения вполне возможны. Если парциальные коэффициенты диффузии желательнее измерить точнее, то рекомендуется в каждом случае проводить измерения с радиоактивными изотопами.

Однако, как указывается в работе [44], химические парциальные коэффициенты диффузии можно также определить с большей точностью, если одна компонента обладает значительно

более высокой упругостью паров и диффундирует из газовой фазы в решетку другой компоненты. При этих условиях поры, как правило, не образуются, и отношение парциальных коэффициентов диффузии можно вычислить по отношению площадей кривых, графически представляющих результаты измерений величины удлинения образца, перемещения первоначальной плоскости раздела и величины концентрации на внешней поверхности. Абсолютные значения коэффициентов диффузии получаются обычным путем из кривой $c = f(x)$. Этим методом была исследована диффузия цинка в α -латуни, меди в никеле и серебра в золоте, причем были получены следующие результаты [45]:

$$D_{Zn} : D_{Cu} = 6,3 \cdot 10^{-8} : 1,2 \cdot 10^{-8} = 5,25 \text{ при } 890^\circ \text{C и } 23 \text{ ат. } \% \text{ Zn,}$$

$$D_{Cu} : D_{Ni} = 3,7 \cdot 10^{-10} : 1,7 \cdot 10^{-10} = 2,18 \text{ при } 1060^\circ \text{C и } 83 \text{ ат. } \% \text{ Cu,}$$

$$D_{Ag} : D_{Au} = 7,3 \cdot 10^{-9} : 1,7 \cdot 10^{-9} = 4,3 \text{ при } 940^\circ \text{C и } 63,6 \text{ ат. } \% \text{ Ag.}$$

§ 5. Диффузионный поток отдельных компонент и концентрация вакантных мест

В гл. 7 было показано, как по величине диффузионного потока можно вычислить коэффициент диффузии. Поток достигает своего максимального значения в плоскости Матано, когда парциальные коэффициенты диффузии равны друг другу и плоскость раздела совпадает с плоскостью Матано. Предположив, что при различных парциальных коэффициентах диффузии потоки обеих компонент имеют наибольшие значения в первоначальной плоскости раздела (в случае двух бесконечных полупространств максимум диффузионного потока должен наблюдаться всегда), Хойман и Коттман [27] попытались следующим образом истолковать ход диффузии в твердых растворах замещения.

На фиг. 109, *a* схематически представлена зависимость от расстояния количества вещества m_A и m_B , диффундирующих ко времени t через единицу площади за 1 сек. Пусть слева от плоскости раздела располагается компонента A с большим парциальным коэффициентом диффузии. Атомы компонента A перемещаются слева направо, более медленные атомы компонента B — справа налево. В бесконечно узкую область по обеим сторонам плоскости раздела будет входить столько же атомов A (или B), сколько и выходить из нее. Общее число атомов в этом элементе объема остается постоянным, не меняется и концентрация z_0 вакантных мест, которая должна соответствовать равновесной концентрации. Для простоты примем, что равновесная концентрация вакантных мест в рассматриваемой области концентраций постоянна, так что существенны лишь отклонения числа вакантных мест от равновесного значения.

В некоторой области шириной Δx , находящейся слева от плоскости раздела на расстоянии x_1 , уменьшение количества компоненты A за 1 сек равно

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_A \frac{\partial c}{\partial x} \right) \Delta x,$$

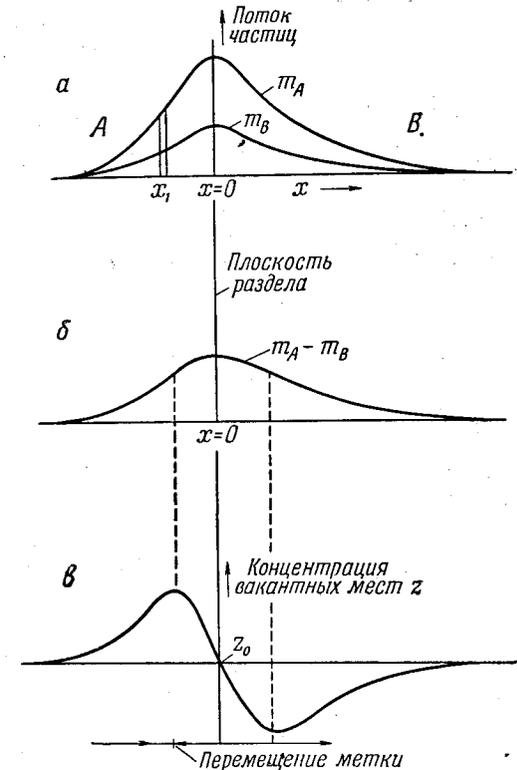
а увеличение количества компоненты B составляет

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_B \frac{\partial c}{\partial x} \right) \Delta x.$$

Разность этих величин показывает, происходит ли в данном элементе объема приток или отток вещества. В том случае, когда $D_A > D_B$, разность

$$\frac{\partial}{\partial x} \left\{ D_A \frac{\partial c}{\partial x} - D_B \frac{\partial c}{\partial x} \right\} \Delta x \quad (9.25)$$

с левой стороны плоскости раздела положительна (фиг. 109), т. е. количество атомов A , диффундирующих из элемента объема, не уравновешивается тем количеством атомов B , которое поступает справа в этот элемент объема. В решетке образуются вакантные места. Наиболее интенсивно процесс образования вакантных мест будет происходить там, где выражение (9.25) достигает своего максимального значения. Рассмотрим выражение $D_A (\partial c / \partial x) - D_B (\partial c / \partial x)$ — разность диффузионных потоков. На фиг. 109, *b* приведена кривая, представляющая собой разность кривых, изображенных на фиг. 109, *a*. Отмеченное на фиг. 109, *b* место, где эта разность изменяется наиболее резко, сдвинуто в сторону A относительно плоскости раздела и соответствует максимуму вакантных мест. Справа от плоскости раздела, на стороне B , наклон кривой отрицателен, т. е. $(\partial / \partial x) (m_A - m_B) < 0$. Это означает, что в рассматриваемом элементе объема образуется избыток атомов, другими словами, уменьшается число вакантных мест в решетке, так как число



Фиг. 109. Зависимость потока частиц и концентрации вакантных мест z от расстояния x .

атомов A , поступающих в этот элемент объема, превышает число атомов B , выходящих из него. В том участке, где производная $(\partial/\partial x)$ $(m_A - m_B)$ принимает минимальное значение, концентрация вакантных мест также минимальна (см. фиг. 109, б и в).

Таким образом, кривая, изображенная на фиг. 109, в, соответствует изменению концентрации вакантных мест для некоторого определенного значения времени t . Со стороны A концентрация постепенно возрастает, достигает максимума и круто спадает до своего равновесного значения в плоскости раздела, затем убывает и проходит через минимум на стороне B . В плоскости раздела градиент концентрации вакантных мест максимален.

Такой ход кривой позволяет легко понять описанные выше явления. Соответственно изменению градиента $\partial z/\partial x$ в области между обеими экстремальными точками происходит перемещение вакантных мест слева направо, что аналогично переносу вещества справа налево. В этом переносе, происходящем в направлении более быстрой компоненты, в равной мере принимают участие атомы компонент A и B , атомы примесей, различные включения, например оксиды, а также и маркировочные проволоочки. Скорость перемещения плоскостей кристаллической решетки зависит от наклона кривой $\partial z/\partial x$ и в соответствии с фиг. 109, в максимальна в плоскости раздела. В экстремальных точках перемещения не наблюдается. По обе стороны от экстремальных точек как на стороне A , так и на стороне B производная $\partial z/\partial x$ меняет знак и перемещение плоскостей кристаллической решетки происходит слева направо. Но, поскольку в этих областях наклон кривых очень мал, экспериментально установить перемещение меток можно лишь с большим трудом.

Так как в силу параболической зависимости от времени градиент концентрации $\partial c/\partial x$ обратно пропорционален корню квадратному из времени, то наклон кривой $\partial z/\partial x$, а следовательно, и скорость перемещения плоскости раздела убывают по мере увеличения времени диффузии. Кривые $z = f(x)$ становятся при этом все более плоскими, максимум смещается в сторону A , минимум — в сторону B . Следовательно, интервал, внутри которого происходит перемещение меток в направлении более быстрой компоненты, становится все шире.

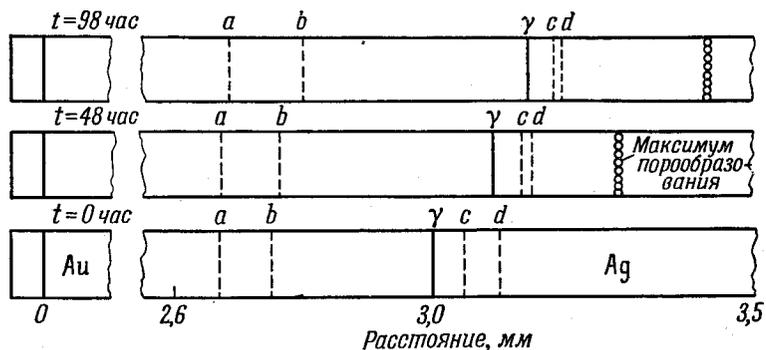
Таким образом, вопрос о том, какой из двух возможных случаев, изображенных на фиг. 87, б и в, в действительности имеет место, решается теперь вполне однозначно. Изложенные выше представления, согласно которым при взаимодиффузии должно происходить перемещение плоскостей кристаллической решетки, говорят в пользу фиг. 87, в. Это подтверждается также экспериментальными выводами Да Сильва и Мела [14] о том, что плоскость раздела действительно перемещается. Возникший вследствие различия парциальных коэффициентов диффузии избыток

или недостаток вакантных мест может выравниваться там, где градиент $\partial z/\partial x \neq 0$. Однако это не произойдет в экстремальных точках, где $\partial z/\partial x = 0$. Вакантные места в области максимума их концентрации в зависимости от характера выделения новой фазы внутри твердого раствора будут объединяться в поры, которые в конце концов приобретают видимые размеры. Вблизи поверхности диффузионных образцов вакантные места могут переместиться на поверхность и привести к образованию уже описанных углублений (фиг. 99). В области минимума вакантных мест, напротив, должна происходить достройка новых узлов кристаллической решетки, что может осуществляться либо на внутренних поверхностях, либо посредством «залечивания» остаточных пор, проникших из области избытка концентрации вакантных мест. Достройка новых узлов внутри кристаллической решетки происходит, по-видимому, на границе мозаичных блоков, причем в соответствии с представлениями Зейца [35] и Кохендерфера [36] особая роль должна принадлежать здесь дислокациям. Наблюдаемый рост кристаллитов, происходящий из объема кристалла, по-видимому, удастся объяснить именно таким образом. Детальное исследование этих явлений, несомненно, поможет выяснить характер и механизм протекания процессов, связанных с диффузией.

Следует отметить, что результатом достройки новых узлов решетки является не только увеличение общей длины двух образцов, но и возрастание поперечных размеров в области достройки. Достройка может произойти и на внешней поверхности образцов, при этом возникают упомянутые выше выпуклости. Таким образом, область наибольшего образования пор и положение углубления приблизительно соответствуют тому месту, где лежит максимум концентрации вакантных мест. Вершина выпуклости аналогичным образом указывает на место нахождения минимума концентрации вакантных мест. Следовательно, состояние поверхности диффузионных образцов отражает поведение концентрации вакантных мест.

То обстоятельство, что перемещение кристаллических плоскостей в пределах максимума и минимума вакантных мест определяется изменением градиента концентрации, подтверждается наблюдениями смещения маркировочных проволоочек при взаимодиффузии серебра и золота. Проволочки располагались не только в плоскости раздела, но и в других местах. Результат опыта схематически приведен на фиг. 110 [19]. Проволочка γ в плоскости раздела и проволочка c сместились приблизительно на одинаковые расстояния, однако небольшое уменьшение расстояния между ними указывает на то, что проволочка γ в плоскости раздела передвигалась несколько быстрее. Проволочка d , находившаяся еще дальше от первоначальной плоскости раздела,

сместились значительно меньше, поскольку заметное по величине перемещение этой метки происходит лишь в том случае, когда максимум концентрации вакантных мест проходит через плоскость, в которой расположена эта провололочка. Помимо этого, величина градиента $\partial z/\partial x$ в области проволоочки d меньше, чем в плоскости раздела. В соответствии с фиг. 110 можно считать, что минимум концентрации вакантных мест на стороне золота, который за 48 час еще не достигает проволоочки a , после 98 час переходит за нее. Минимум концентрации вакантных мест на



Фиг. 110. Перемещение меток в системе Ag—Au при температуре 900° С.

Точка отсчета расположена за пределами диффузионной зоны в области Au.

стороне золота значительно дальше отстоит от плоскости раздела, чем максимум (область пор) на стороне серебра. Это и понятно, так как глубина проникновения на стороне золота более чем в 2 раза превышает глубину проникновения на стороне серебра.

Описанным выше путем можно, таким образом, объяснить все наблюдаемые факты, например смещение меток, независимость смещения от природы меток, направление и скорость смещения, появление пор в определенных участках образцов, отсутствие пор в плоскости раздела, образование выпуклостей и т. д. Хотя не возникает никакого сомнения в том, что в твердых растворах замещения компоненты, как правило, диффундируют с различной скоростью, необходимо все же убедиться, действительно ли химический коэффициент диффузии, величина которого определяет ход концентрационной кривой, равен произведению коэффициента самодиффузии, измеряемого с помощью радиоактивных изотопов, и термодинамического множителя. Такая проверка возможна лишь в том случае, когда известны также и активности. Однако точного совпадения нельзя ожидать. Напротив, следует полагать, что в области градиента концентрации различие

между действительными коэффициентами диффузии меньше. Причиной этого являются изменения в кристаллической решетке, обусловленные тем, что диффузионные потоки не равны друг другу. Более быстрая компонента при переходе через плоскость раздела (лишь для этой плоскости получается из опыта величина коэффициента диффузии) попадает в область с меньшим числом вакантных мест, более медленная же компонента — в область с большим их числом. Значение коэффициента диффузии быстрой компоненты оказывается тем самым уменьшенным, более медленной — увеличенным. Равенство между химическим коэффициентом диффузии и умноженным на термодинамический множитель коэффициентом самодиффузии может иметь место лишь в том случае, когда скорость перехода вакантных мест в равновесное состояние очень велика. Наблюдаемый разброс величины смещения проволоочек в одной и той же системе указывает далее на то, что предыстория и состояние диффузионных образцов оказывают существенное влияние на ход диффузии.

Зейтц [40], используя свои ранние расчеты по диффузии вакантных мест [41], приводящие к известным формулам Даркена (9.9) и (9.11), пытался определить (по отношению к равновесному значению) избыточную концентрацию вакантных мест, при которой начинается образование пор. В таких случаях, когда в диффузионной зоне наблюдаются поры, избыточная концентрация может почти в 2 раза превышать равновесную, если происходящее образование пор не оказывает влияния на эту концентрацию. Такая теория дает возможность оценить время жизни вакантного места. Это время соответствует приблизительно 10^{11} обменам мест.

ЛИТЕРАТУРА

- Huntington H. D., Seitz F., Phys. Rev., 61, 315 (1942).
- Zener C., Acta Cryst., 3, 346 (1950).
- Seith W., Keil A., Zs. Phys. Chem., 22, 50 (1933).
- Hoffmann R. E., Turnbull D., Journ. Appl. Phys., 23, 1409 (1952).
- Slifkin L., Lazarus D., Tomizuka T., Journ. Appl. Phys., 23, 1405 (1952).
- Eckert R. E., Drickamer H. G., Journ. Chem. Phys., 20, 13 (1952).
- Seith W., Budde Kl., в печати.
- Johnson W. A., Trans. AIME, 147, 331 (1942).
- Darken L. S., Trans. AIME, 175, 184 (1948).
- Seith W., Neumann Th., Kottmann A., Naturwiss., 39, 41 (1952).
- Smigelskas A. D., Kirkendall E. O., Trans. AIME, 171, 130 (1947).
- Pfeil L. B., Journ. Iron Steel Inst., 119, 501 (1929).
- Bückle H., Zs. Metallkunde, 37, 175 (1946).
- Da Silva L. C. C., Mehl R. F., Journ. Metals, 3, 155 (1951).

15. Hartley G. S., Crank J., Trans. Farad. Soc., 45, 801 (1949).
16. Heumann Th., Zs. Phys. Chem., 201, 168 (1952).
17. Gonser U., Diplomarbeit, Münster, 1950.
18. Bückle H., Blin J., Journ. Inst. Metals, 80, 385 (1951/52).
19. Seith W., Kottmann W., Angew. Chem., 64, 379 (1952).
20. Thomas D. E., Birchenall C. E., Journ. Metals, 4, 867 (1952).
21. Landergren U. S., Mehl R. F., Journ. Metals, 5, 253 (1953).
22. Huntington H. D., Seitz F., Phys. Rev., 76, 1728 (1949).
23. Bückle H., Pulvermetallurgie 1. Plansee-Seminar, Reutte — Tirol (1953).
24. Heumann, Th., Lohmann P., в печати.
25. Le Claire A. D., Barnes R. S., Journ. Metals, 3, 1060 (1951).
26. Baluffi R. W., Alexander B. H., Journ. Appl. Phys., 23, 1237 (1952).
27. Heumann Th., Kottmann, Zs. Metallkunde, 44, 139 (1953).
28. Ellwood E. C., Nature, 170, 581 (1952).
29. Kuczynski G. C., Journ. Metals, 1, 169 (1949).
30. Raub E., Plate W., Zs. Metallkunde, 40, 206 (1949).
31. Butler J. M., Hoar T. P., Journ. Inst. Metals, 80, 207 (1952).
32. Baluffi R. W., Alexander B. H., Journ. Appl. Phys., 23, 953 (1952).
33. Seith W., Keil A., Zs. Metallkunde, 27, 213 (1935).
34. Seith W., Ludwig R., Zs. Metallkunde, 45, 401 (1954).
35. Seitz F., Phys. Rev., 79, 1002 (1950).
36. Kochendörfer A., Zs. Elektrochem., 56, 283 (1952).
37. Hartley G. S., Trans. Farad. Soc., 42, 6 (1946).
38. Pfeil L. B., Journ. Iron Steel Inst., 123, 249 (1931).
39. Masing G., Overlach H., Wiss Veröff. Siemens-Werk, 9, 330 (1930).
40. Seitz F., Acta Metall, 1, 355 (1953).
41. Seitz F., Acta Cryst., 3, 355 (1953).
42. Дехтяр И. Я., ДАН СССР, 89, 49 (1953).
43. Accary A., Compt. Rend., 238, 1120 (1954).
44. Baluffi R. W., Alexander B. H., Journ. Metals, 4, 1315 (1952).
45. Baluffi R. W., Seigle L., Journ. Appl. Phys., 25, 607 (1954).
46. Baluffi R. W., Journ. Metals, 5, 726 (1953).
47. Baluffi R. W., Seigle L., Naturwiss., 40, 524 (1953).
- 48.* Герузин Я. Е., Усп. физич. наук., LXI, 2, 217 (1957).

Глава 10

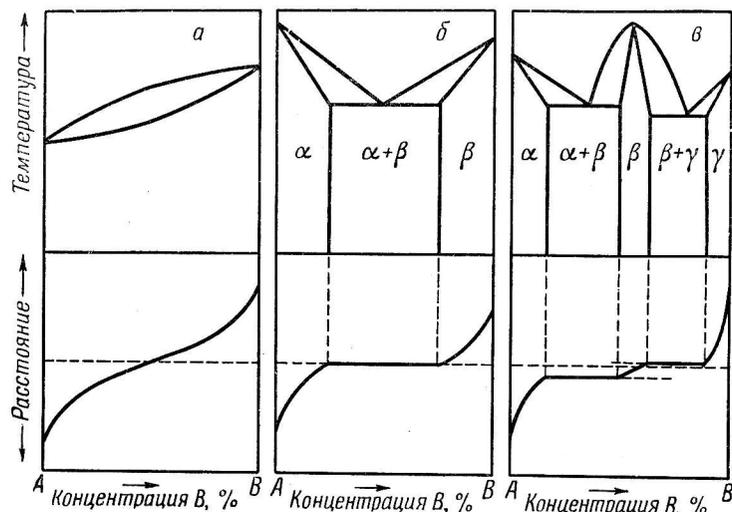
ДИФфуЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

§ 1. Общие замечания относительно диффузии в многофазных системах

В гл. 8, где в уравнения диффузии была введена свободная энтальпия, указывалось, что процесс обмена мест определяется тенденцией к установлению равновесия. Поэтому, для того чтобы судить о возможности появления новых фаз при взаимодиффузии двух металлов, важно знать диаграмму состояний соответствующей системы. Так как большинство металлов образует друг с другом интерметаллические соединения, то диффузия часто происходит сразу в нескольких фазах. При этом в отличие от рассмотренного выше случая однофазной диффузии на концентрационных кривых появляются ступеньки, обусловленные тем, что при взаимодиффузии двух металлов возникают лишь термодинамически возможные интерметаллические соединения, тогда как гетерогенные смеси, лежащие на диаграмме состояний между этими соединениями, не могут образоваться. Высота ступеньки соответствует ширине данной гетерогенной области.

Фиг. 111 позволяет установить связь между кривыми распределения концентраций и диаграммами состояний в соответствующих системах, а на фиг. 112 в качестве практического примера показано расположение трех (β , γ и ϵ) фаз латуни, образовавшихся при взаимодиффузии меди и цинка. Наибольшую площадь на фиг. 112 занимает γ -фаза, тогда как ϵ -фаза представлена едва заметной узкой полоской. Границам фаз отвечают ступеньки на концентрационной кривой, соответствующие гетерогенным областям. Отдельная фаза, как это показано на фиг. 113 на примере γ - и ϵ -фаз латуни, растет со временем по параболическому закону. Такая зависимость найдена также и в случае взаимодиффузии цинка и серебра, при которой тоже происходит образование β -, γ - и ϵ -фаз [44].

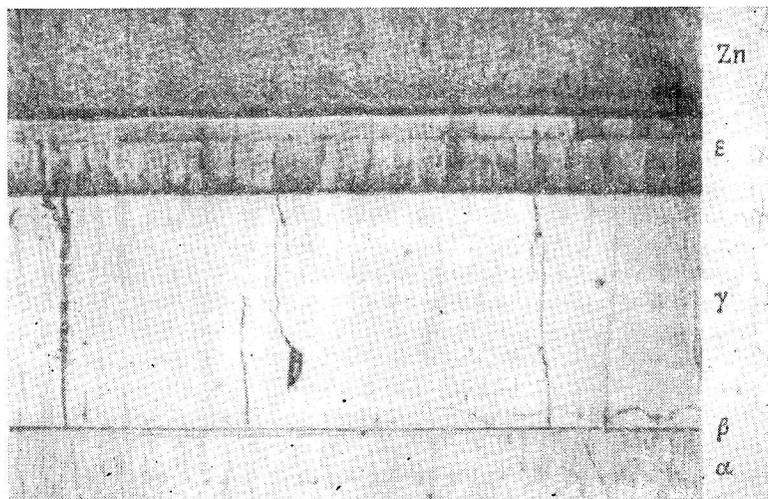
Возникает вопрос, все ли фазы, возможные согласно диаграмме состояний, образуются при диффузии и какие фазы растут быстрее? Ясно, что ответ на этот вопрос зависит от величины коэффициента диффузии соответствующей фазы. В настоящее время известно, что диффузию, при которой образуется несколько фаз, отнюдь не следует считать исключительным явлением, если только выполнены определенные условия, которые будут разобраны ниже.



Фиг. 111. Диффузия в бинарных сплавах различных типов.

Показано схематически.

а — непрерывный ряд твердых растворов; б — разрыв сплошности твердых растворов; в — интерметаллическое соединение.

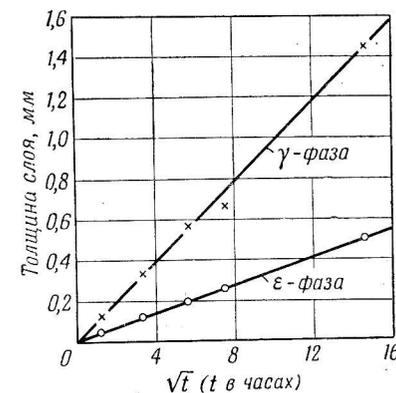


Фиг. 112. Фазы, возникшие при взаимодиффузии меди и цинка.

Увеличение 20X.

Интерметаллическая фаза может расти только путем диффузии, если она охватывает гомогенную область, внутри которой может возникнуть градиент концентрации. Существование более или менее широкой гомогенной области является характерным свойством интерметаллических соединений; мы можем считать, что в такой области обычно существует градиент концентрации. Следует указать, что вполне возможны также образование и рост строго сингулярной фазы, причем рост такой фазы может быть обусловлен как процессами самодиффузии, так и воздействием электрических полей.

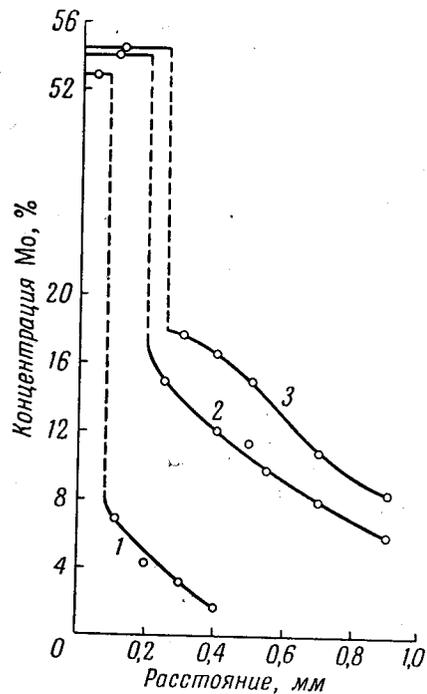
В отличие от однофазной диффузии в случае многофазной диффузии имеет место реакция образования интерметаллической фазы, происходящая всегда на граничной поверхности фазы. Одним из важнейших условий роста этой фазы при диффузии является достаточная быстрота протекания реакции и отсутствие торможения диффузии. В начальный момент диффузионного процесса, когда в силу больших исходных градиентов концентрации скорость диффузии весьма велика, это условие не соблюдается. Начальная стадия роста многократно исследовалась как экспериментально, так и теоретически на целом ряде примеров (окислительные процессы, процессы образования соединений преимущественно с гетерополярным характером связи и т. д.) [1—6]¹⁾. Примечательно, что на этой стадии процесса электрические поля противодействуют росту фазы. Влияние ограничивается, однако, некоторой критической величиной, которую можно вычислить из электрических данных. Эта величина исчезающе мала по сравнению с обычной глубиной диффузионного проникновения ($10^{-2} - 10^{-1}$ см). В случае интерметаллических фаз также часто наблюдается торможение диффузии, которое сказывается и при большей глубине проникновения. Проявляется оно в том, что равновесные концентрации не устанавливаются. Механизм этого торможения пока еще не ясен.



Фиг. 113. Рост γ - и ϵ -фаз латуни при температуре 395°C .

¹⁾ Взаимная диффузия металлов с образованием интерметаллических соединений впервые была подробно рассмотрена Я. И. Френкелем и М. И. Сергеевым [52]. В их работе дан теоретический вывод так называемого параболического закона роста слоев интерметаллических соединений. — Прим. ред.

В качестве примера можно привести диффузию молибдена в железе, исследованную Окновым и Морозом [7]. При температурах около 1200°C появляются поверхностно-центрированная α -фаза и объемно-центрированная γ -фаза и соединение Fe_3Mo_2 , если мы ограничиваемся областью от 0 до 60% Мо. Концентрационные кривые, приведенные на фиг. 114, показывают, что после короткого периода отжига (кривая 1) равновесная концентрация α -твердого раствора с приблизительно 17% Мо совершенно не достигается, хотя соединение уже образовалось. Ряд аналогичных примеров приводится Мазингом [8]. Таким образом, в случае диффузии в нескольких фазах необходимо убедиться в том, что скорость роста фаз определяется именно диффузией. По истечении достаточно длительного времени диффузионного процесса это обычно и имеет место. Критерием такого поведения являются рост фаз по параболическому закону от времени и те значения концентраций, которые наблюдаются на их границах.



Фиг. 114. Концентрация в граничном слое при диффузии молибдена в железе (по Окнову и Морозу).

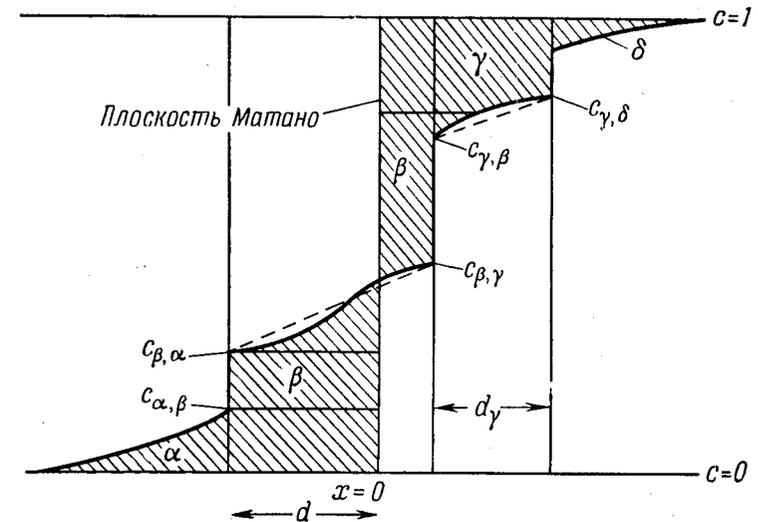
Для расчета кривой $c = f(x)$, кроме этого условия, должны быть, разумеется, выполнены все прочие требования, которые были обстоятельно рассмотрены выше, при описании однофазной диффузии. Для понимания дальнейшего обратимся к фиг. 115, на которой схематически изображена кривая $c = f(x)$. Как видно из фиг. 115, обе компоненты образуют два соединения, обозначенные через β и γ . Кроме того, предполагается, что образуются еще и твердые растворы α и δ со стороны чистых металлов. Концентрации обозначены таким образом, что индексы относятся к данной фазе и к соответствующей соседней фазе.

Далее, если выполнены вышеуказанные условия, то к такой концентрационной кривой можно применить метод Матано. Впервые на это было указано Иостом [9], детальное же исследование вопроса проведено Хойманом [10]. Метод Матано требует

лишь, чтобы концентрационная кривая была в каждой точке интегрируемой и дифференцируемой. Эти свойства сохраняются и на границах фаз, непрерывно меняющих свое положение. При этом по аналогии с диффузией в одной фазе мы должны таким образом выбрать начало координат, чтобы площади, ограниченные кривой $c = f(x)$, были равновелики. На фиг. 115 эти площади заштрихованы, а также указана плоскость Матано. Отсюда,

как указано на стр. 126, можно по величине площади, ограниченной кривой $c = f(x)$, и по наклону dx/dc в рассматриваемой точке вычислить для каждой концентрации коэффициент диффузии, который в общем случае также и внутри фазы зависит от концентрации. Коэффициенты диффузии, получаемые этим методом таковы, что выражение $D(\partial c/\partial x)$ достигает своего максимального значения в плоскости Матано. Слева от этой плоскости выпуклость кривых $c = f(x)$ направлена вниз, справа же — вверх. Если внутри фазы, в которой лежит плоскость Матано, коэффициент диффузии постоянен, то точка перегиба концентрационной кривой расположена в этой плоскости.

лишь, чтобы концентрационная кривая была в каждой точке интегрируемой и дифференцируемой. Эти свойства сохраняются и на границах фаз, непрерывно меняющих свое положение. При этом по аналогии с диффузией в одной фазе мы должны таким образом выбрать начало координат, чтобы площади, ограниченные кривой $c = f(x)$, были равновелики. На фиг. 115 эти площади заштрихованы, а также указана плоскость Матано. Отсюда,



Фиг. 115. Кривая $c = f(x)$ при диффузии в многофазной системе.

как указано на стр. 126, можно по величине площади, ограниченной кривой $c = f(x)$, и по наклону dx/dc в рассматриваемой точке вычислить для каждой концентрации коэффициент диффузии, который в общем случае также и внутри фазы зависит от концентрации. Коэффициенты диффузии, получаемые этим методом таковы, что выражение $D(\partial c/\partial x)$ достигает своего максимального значения в плоскости Матано. Слева от этой плоскости выпуклость кривых $c = f(x)$ направлена вниз, справа же — вверх. Если внутри фазы, в которой лежит плоскость Матано, коэффициент диффузии постоянен, то точка перегиба концентрационной кривой расположена в этой плоскости.

Применение метода Матано к граничной фазовой поверхности дает важное соотношение, которое будет использовано ниже. Так, например, для поверхности раздела α - и β -фаз получается

следующее выражение (см. фиг. 115):

$$D_{\beta} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{c_{\beta, \alpha}} - D_{\alpha} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{c_{\alpha, \beta}} = \\ = \frac{1}{2t} \int_0^{c_{\beta, \alpha}} x dc - \frac{1}{2t} \int_0^{c_{\alpha, \beta}} x dc = \frac{d}{2t} (c_{\beta, \alpha} - c_{\alpha, \beta}), \quad (10.1)$$

где d — расстояние от плоскости Матано до границы раздела α - и β -фаз. Это соотношение, справедливое для перемещения граничной фазовой поверхности, ранее уже было выведено иным путем [1]. Так как отдельные фазы растут пропорционально корню квадратному из времени, то выражение $d/2t$ представляет собой скорость роста фазы.

Если предположить, что изменение концентрации внутри фаз следует линейному закону [10], то, согласно приведенному выше рассуждению, можно определить коэффициенты диффузии отдельных фаз без построения концентрационной кривой. Этот способ дает для коэффициентов диффузии вполне удовлетворительные результаты, являющиеся, естественно, средними значениями. Прямые, изображающие линейный ход концентрации внутри фаз, проводятся через граничные точки, соответствующие пределам растворимости в отдельных фазах при температуре опыта (штриховые линии на фиг. 115). При этом возникает затруднение, состоящее в том, что изменение концентрации в α - и δ -твердых растворах со стороны чистых компонент не может быть задано. Все же с помощью подходящих сравнителей удается получить представление о приблизительной ширине диффузионной зоны. На примере γ -фазы (фиг. 115) можно видеть, что наклон истинной концентрационной кривой, соответствующей линейному изменению концентрации, отвечает некоторой средней концентрации данной фазы. Поэтому разумно определять коэффициент диффузии для средней концентрации. Так, например, коэффициент диффузии γ -фазы будет

$$D_{\gamma} = \frac{1}{2t} \frac{d_{\gamma}}{c_{\gamma, \delta} - c_{\gamma, \beta}} \int_1^{(c_{\gamma, \delta} + c_{\gamma, \beta})/2} x dc. \quad (10.2)$$

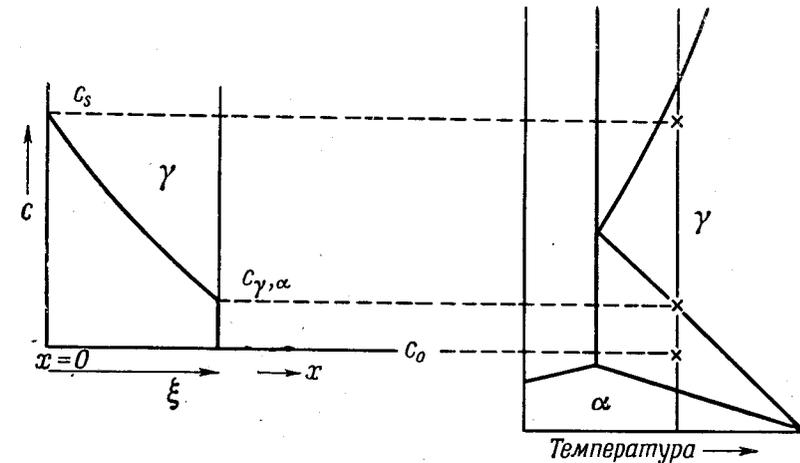
Для той фазы, в которой лежит плоскость Матано, также лучше всего выбрать среднюю концентрацию.

Из выражения (10.1) видно, от каких величин зависит скорость роста фазы. Эта скорость будет тем больше, чем больше коэффициент диффузии данной фазы по сравнению с коэффициентом диффузии соседней фазы, чем уже прилегающая область двух фаз и чем резче выражено изменение концентрации или чем шире область однородности фазы. Фаза, растущая с наи-

большей скоростью, не всегда имеет наибольший коэффициент диффузии. Ниже мы рассмотрим некоторые относящиеся сюда случаи.

§ 2. Примеры на расчет диффузии в многофазных системах

Если диффузия протекает в двух- или трехфазной системе, то, согласно Вагнеру¹⁾, зная равновесные концентрации, можно вычислить коэффициент диффузии, если считать его не зависящим от концентрации и если выполнены другие необходимые условия. Ниже будут рассмотрены пять типичных случаев, которые могут нередко встретиться при многофазной диффузии,



Фиг. 116. Кривая $c = f(x)$ в двухфазной системе.

Случай 1.

например при диффузии углерода в феррит и аустенит. Рассмотренная здесь методика определения коэффициента диффузии сравнительно проста и является особенно целесообразной тогда, когда не требуется высокой точности.

Случай 1. Исходным является двухфазный образец (α -фаза + γ -фаза). Пусть компонента α диффундирует в γ -фазу с образованием твердого раствора, причем на поверхности образца имеется вполне определенная концентрация, зависящая от внешних условий. Пусть речь идет, например, о науглероживании аустенита (при диффузии углерода в материал объем матрицы не должен изменяться).

Для получения необходимых соотношений лучше всего обратиться к кривой $c = f(x)$ (фиг. 116). На поверхности $x = 0$

¹⁾ Wagner C., не опубликовано. См. также работы [11, 12].

концентрация равна c_s ; значение концентрации насыщения γ -фазы компонентой α равно $c_{\gamma,\alpha}$; c_0 — исходная концентрация образца. Плоскость, в которой концентрация претерпевает скачок ($c_{\gamma,\alpha} - c_0$) и которая находится на расстоянии ξ от поверхности, перемещается по мере диффузии вглубь образца.

Для решения этой задачи в нашем распоряжении имеются три соотношения:

1) решение второго уравнения Фика

$$c = c_s - B\Psi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (10.3)$$

2) выражение, получаемое из уравнения (10.1),

$$(c_{\gamma,\alpha} - c_0) \frac{d\xi}{dt} = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{c_{\gamma,\alpha}}, \quad (10.4)$$

3) формула, выражающая параболический закон роста,

$$\xi = b \cdot 2\sqrt{Dt}, \quad (10.5)$$

где b является безразмерной постоянной, которую надо вычислить из вышеприведенных соотношений.

Для $x = \xi$ мы получаем

$$\frac{c_s - c_{\gamma,\alpha}}{c_{\gamma,\alpha} - c_0} = \sqrt{\pi} b e^{b^2} \Psi(b) = F(b). \quad (10.6)$$

Если известна левая часть уравнения (10.6), то величину b можно определить из таблицы (см. Приложение). Затем из выражения (10.5) можно вычислить коэффициент диффузии, измерив предварительно величину ξ .

Случай 2. Исходным является однофазный образец (α -фаза) с концентрацией c_0 . За счет проникновения компоненты достигается такое значение концентрации, которое соответствует границе растворимости этой компоненты в α -фазе, и образуется новая фаза, γ . Пусть, как и в предыдущем случае, концентрация на поверхности c_s определяется внешними условиями.

Кривая $c = f(x)$ для $t > 0$ изображена на фиг. 117. Пусть граница фаз находится на расстоянии ξ от поверхности $x = 0$. Для каждой фазы справедлив второй закон Фика

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_\alpha \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \xi < x < \infty, \quad (10.7)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_\gamma \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad 0 < x < \xi. \quad (10.8)$$

Вместо выражения (10.4) следует написать

$$(c_{\gamma,\alpha} - c_{\alpha,\gamma}) \frac{d\xi}{dt} = -D_\gamma \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{c_{\gamma,\alpha}} + D_\alpha \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{c_{\alpha,\gamma}}, \quad (10.9)$$

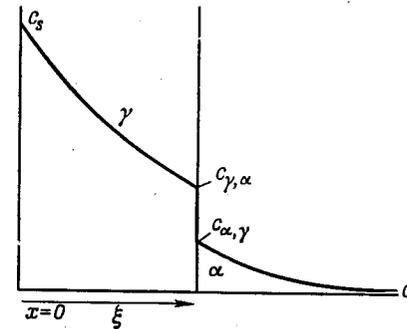
и так как справедлива параболическая зависимость от времени, то

$$\xi = b \cdot 2\sqrt{D_\gamma t}. \quad (10.10)$$

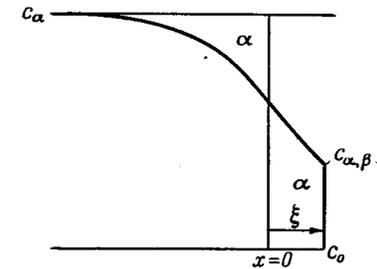
Из этих уравнений для $x = \xi$, вводя обозначение $D_\gamma/D_\alpha = \varphi$, получаем

$$c_{\gamma,\alpha} - c_{\alpha,\gamma} = \frac{c_s - c_{\gamma,\alpha}}{\sqrt{\pi} b e^{b^2} \Psi(b)} - \frac{c_{\alpha,\gamma} - c_0}{\sqrt{\pi} b \sqrt{\varphi} e^{b^2 \varphi} \Psi(b \sqrt{\varphi})}. \quad (10.11)$$

Если известен только один из коэффициентов диффузии D_γ или D_α , то другой можно вычислить из соотношения (10.11).



Фиг. 117. Кривая $c = f(x)$ в двухфазной системе.
Случай 2.



Фиг. 118. Кривая $c = f(x)$ в двухфазной системе.
Случай 3.

Случай 3. Однофазный образец (α -фаза) с концентрацией c_α и двухфазный образец (α -фаза + β -фаза) с концентрацией c_0 приведены в соприкосновение. В отличие от рассмотренных выше случаев здесь мы имеем дело с двумя бесконечными полупространствами. Нулевая плоскость является первоначальной плоскостью раздела. Так как коэффициент диффузии не должен зависеть от концентрации, то кривая $c = f(x)$ имеет в этой плоскости точку перегиба (фиг. 118). Граничная фазовая поверхность смещается со скоростью $d\xi/dt$ в сторону гетерогенного сплава. Решение получается так же, как и в случае 1, и согласно фиг. 118,

$$\frac{c_\alpha - c_{\alpha,\beta}}{c_{\alpha,\beta} - c_0} = \sqrt{\pi} b e^{b^2} [1 + \Psi(b)]. \quad (10.12)$$

Коэффициент диффузии определяется из формулы

$$\xi = b \cdot 2\sqrt{D_\alpha t}. \quad (10.13)$$

Случай 4. Оба образца являются однофазными. При диффузии α - и β -фазах устанавливаются концентрации, соответствующие

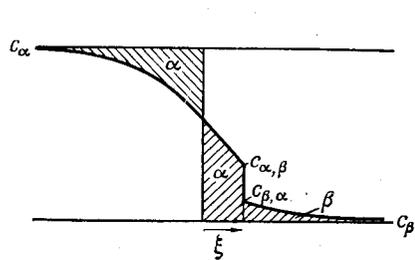
предельным значениям растворимости. Кривая $c=f(x)$ изображена на фиг. 119. Граничная фазовая поверхность может смещаться в сторону или α - или β -фазы в зависимости от начального состава и величины скачка концентрации. Эта поверхность должна быть расположена относительно поверхности $x=0$, которая одновременно является плоскостью Матано, таким образом, чтобы площади, заштрихованные на фиг. 119, были равны. Расчет производится аналогично случаю 2. Учитывая, что

$$\varphi = \frac{D_\alpha}{D_\beta} \quad \text{и} \quad \xi = b \cdot 2\sqrt{D_\alpha t},$$

находим

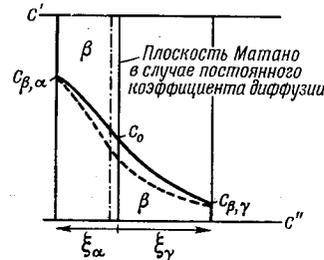
$$c_{\alpha, \beta} - c_{\beta, \alpha} = \frac{c_{\alpha, \beta} - c_\alpha}{\sqrt{\pi} b e^{b^2} [1 + \Psi(b)]} - \frac{c_{\beta, \alpha} - c_\beta}{\sqrt{\pi} b \sqrt{\varphi} e^{b^2 \varphi} [1 - \Psi(b \sqrt{\varphi})]} \quad (10.14)$$

Если известен один из коэффициентов диффузии, то можно из соотношения (10.14) определить другой.



Фиг. 119. Кривая $c=f(x)$ в двухфазной системе.

Случай 4.



Фиг. 120. Кривая $c=f(x)$ в трехфазной системе.

Случай 5.

Случай 5. Оба образца являются двухфазными, так что диффузия происходит в концентрационной области трех фаз: α , β и γ . В обоих исходных образцах присутствует β -фаза с соответствующими равновесными концентрациями. Кривая $c=f(x)$ для $t>0$ представлена на фиг. 120. При этом рост β -фазы можно рассматривать, начиная от плоскости Матано (при $x=0$). Пусть расстояния до граничных фазовых поверхностей, для которых должен быть справедлив параболический закон роста, будут равны ξ_α и ξ_γ , тогда

$$\xi_\alpha = b_\alpha \cdot 2\sqrt{D_\beta t} \quad \text{и} \quad \xi_\gamma = b_\gamma \cdot 2\sqrt{D_\beta t}. \quad (10.15)$$

Воспользовавшись уравнениями

$$c = c_0 - B \Psi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\beta t}}\right) \quad \xi_\alpha < x < \xi_\gamma, \quad (10.16)$$

$$(c' - c_{\beta, \alpha}) \frac{d\xi_\alpha}{dt} = D_\beta \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{c_{\beta, \alpha}}, \quad (10.17)$$

$$(c_{\beta, \gamma} - c'') \frac{d\xi_\gamma}{dt} = D_\beta \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{c_{\beta, \gamma}}, \quad (10.18)$$

после исключения c_0 (концентрации в плоскости Матано) получим два уравнения для определения b_α и b_γ :

$$\frac{c_{\beta, \alpha} - c_{\beta, \gamma}}{c_{\beta, \gamma} - c''} = \sqrt{\pi} b_\gamma e^{b_\gamma^2} [\Psi(b_\gamma) + \Psi(b_\alpha)], \quad (10.19)$$

$$\frac{c_{\beta, \alpha} - c_{\beta, \gamma}}{c' - c_{\beta, \alpha}} = \sqrt{\pi} b_\alpha e^{b_\alpha^2} [\Psi(b_\gamma) + \Psi(b_\alpha)]. \quad (10.20)$$

Величины b_α и b_γ можно найти из этих уравнений либо графическим путем, либо вычислением. Зная же b_α и b_γ , можно определить коэффициент диффузии D_β из выражения

$$\xi_\alpha + \xi_\gamma = \xi = (b_\alpha + b_\gamma) 2\sqrt{D_\beta t}, \quad (10.21)$$

где ξ — общая ширина β -фазы.

Этот последний случай исследовал также Хойман [10] и получил аналогичные результаты.

Концентрация c_0 вычислялась из уравнения (10.16) как для правой, так и для левой фазовых границ и изображалась графически как функция величин b_α и b_γ , которые можно считать независимыми переменными:

$$c_0 = F(b_\alpha)(c_{\beta, \alpha} - c') + c_{\beta, \alpha}, \quad (10.22)$$

$$c_0 = -F(b_\gamma)(c'' - c_{\beta, \gamma}) + c_{\beta, \gamma}, \quad (10.23)$$

где $F(b) = \sqrt{\pi} b e^{b^2} \Psi(b)$.

Из обеих кривых, соответствующих уравнениям (10.22) и (10.23), получают для каждого c_0 два значения b_α и b_γ . Правильные значения b_α и b_γ и искомое значение c_0 определяются по пересечению кривых, изображающих в функции от c_0 правую и левую части следующего уравнения:

$$\frac{c_0 - c_{\beta, \alpha}}{c_{\beta, \gamma} - c_0} = \frac{\Psi(b_\alpha)}{\Psi(b_\gamma)}. \quad (10.24)$$

Зная коэффициент диффузии D_β , вычисленный из выражения (10.21), можно найти с помощью соотношения (10.15) оба отрезка ξ_α и ξ_γ , которыми определяется положение плоскости

Матано. Сравнивая вычисленное положение плоскости Матано с положением, определяемым экспериментально по перемещению маркировочных проволок, можно сделать заключение о том, зависит ли коэффициент диффузии от концентрации или нет.

Обе плоскости совпадают лишь при постоянном коэффициенте диффузии. Если же коэффициенты диффузии не одинаковы, то плоскость Матано, найденная опытным путем, лежит по отношению к рассчитанной теоретически всегда на той стороне, которой соответствует меньший коэффициент диффузии. Кривая $c=f(x)$ на фиг. 120 обозначена пунктиром для случая, когда коэффициент диффузии меньше для α -фазы. При этом плоскость Матано сдвинута по отношению к вычисленной в сторону α -фазы. Таким способом удалось показать, что коэффициенты диффузии в γ - и ϵ -фазах латуни не постоянны и возрастают по мере увеличения содержания цинка¹⁾. Это утверждение носит лишь качественный характер и согласуется с результатами работы [13].

Если известны коэффициенты диффузии, то, проводя вычисления в обратном порядке, можно рассчитать величину роста фаз во всех рассмотренных выше случаях.

Коэффициенты диффузии для различных систем были определены методом Матано при предположении, что изменение концентрации происходит по линейному закону. Полученные значения, отнюдь не претендующие на точность, носят главным образом ориентировочный характер. Так, в системе Fe—Zn δ_1 -фаза растет быстрее других, однако коэффициент диффузии этой фазы меньше, чем коэффициент диффузии ζ -фазы. В некоторых системах наблюдаются не все фазы, которые должны быть согласно диаграмме состояний. Если диффузия происходит беспрепятственно, то причиной такого несогласия с диаграммой состояний является слишком малая величина соответствующего коэффициента диффузии, из-за чего ширина слоя выходит за пределы возможности наблюдения. К тому же еще в ряде случаев, по-видимому, происходят процессы, тормозящие диффузию.

До настоящего времени проведено весьма мало исследований диффузии в гомогенной области одной-единственной интерметаллической фазы (где, следовательно, речь идет об однофазной диффузии). Зайт и Краус [14] определили коэффициент диффузии в β -фазе систем Cu—Zn и Ag—Zn методом измерения упругости паров. Кёлер [15] также определил коэффициент диффузии β -латуни при температуре 350°С. Ландергрэн и Мел²⁾ измеряли коэффициент диффузии β -фазы при более высоких температурах (500—800°С) и нашли, что он зависит от концентрации. В области, прилегающей к цинку, коэффициент диффузии

¹⁾ Neumann Th., не опубликовано.

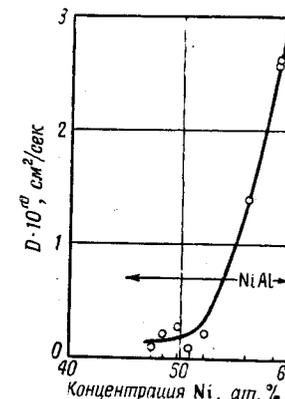
²⁾ Ländergren L. S., Mehl R. F., частное сообщение.

приблизительно в 1,6—1,8 раза больше, чем со стороны меди. Для средней концентрации найдено

$$D_{\beta} = 6,5 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{19000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Почти во всех исследованных до настоящего времени случаях многофазной диффузии наблюдалось перемещение первоначальной плоскости раздела, положение которой было зафиксировано перед диффузией (стр. 162). Отсюда можно сделать заключение, что и в интерметаллических фазах отдельные компоненты имеют различные коэффициенты диффузии. Все те явления, которые были описаны при изучении диффузии в одной фазе, могут встретиться и в случае диффузии в нескольких фазах. Так, по перемещению поверхности раздела можно вычислить парциальные коэффициенты диффузии. Для ϵ -фазы латуни найдено отношение $D_{Zn} : D_{Cu} = 47$, превосходящее все до настоящего времени известные значения [16]. Такой же порядок величины наблюдается, по-видимому, и для ζ -фазы системы Zn—Fe при 6 вес. % Fe.

Как уже отмечалось, особую ценность представляет возможность измерения парциальных коэффициентов диффузии в интерметаллических фазах с помощью радиоактивных изотопов. Знание этих коэффициентов, несомненно, даст ключ к выяснению ряда вопросов, связанных с силами связи, структурой и дефектами решетки. Данные, имеющиеся на сегодняшний день в нашем распоряжении, весьма немногочисленны. Смолуховский и Бёрджес [17] измеряли коэффициенты диффузии радиоактивного кобальта в сплавах никеля с алюминием. Благодаря сходству между кобальтом и никелем полученные значения можно идентифицировать как значения коэффициентов самодиффузии никеля. Кривая, изображенная на фиг. 121, показывает, что коэффициент диффузии никеля заметно возрастает по мере увеличения содержания никеля. Это обстоятельство следует согласовать с имеющимся типом твердого раствора и с измерениями плотности и постоянных кристаллической решетки [18]. Другое исследование¹⁾ проведено на β -латуни (см. табл. 9), при этом отношении $D_{Zn} : D_{Cu}$ оказалось равным приблизительно 2,5. Хойман и Ломан [37]



Фиг. 121. Зависимость коэффициента диффузии Co^* в сплаве Ni—Al от концентрации Ni (по Смолуховскому).

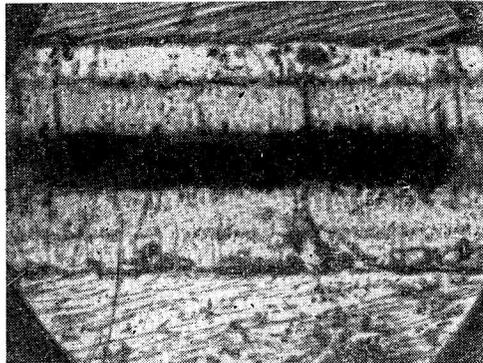
¹⁾ Inшап М. С., частное сообщение.

определили парциальный коэффициент диффузии радиоактивного изотопа серебра в β -фазе системы Ag—Zn с 52,3 ат. % Ag. Полученная ими температурная зависимость коэффициента диффузии выражается следующей формулой:

$$D_{Ag}^* = 4,55 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{17\,600}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

§ 3. Практические примеры

Данные о характере многофазной диффузии имеют исключительно важное значение при исследовании ряда технических процессов, таких, как, например, получение поверхностных слоев испарением в вакууме, плакирование, электролитическое нанесение слоев. Вопросы технического применения процессов диффузии



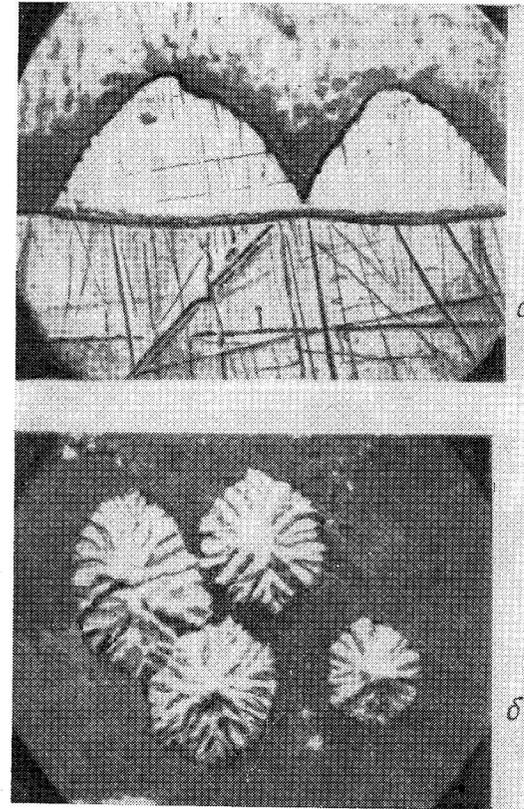
Фиг. 122. Образование слоев между Fe и Zn.

подробно рассматриваются в гл. 18. В настоящем параграфе будут разобраны некоторые практические примеры реакций между металлами, при которых явления аномального хода диффузии играют большую, подчас даже решающую роль.

До последнего времени очень часто исследовалась реакция между железом и цинком. Если нагревать эти металлы, приведенные в соприкосновение друг с другом, при температуре 300°C , то через некоторое время можно уже наблюдать процесс диффузии. С повышением температуры скорость реакции быстро возрастает. При этом образуются параллельные слои, соответствующие отдельным фазам (фиг. 122).

Однако параллельные слои получаются не всегда. Часто, особенно когда в начале опыта два куска металла соприкасаются не полностью, на железе возникают отдельные выросты, проникающие в цинк и изъязвляющие поверхность железа, на которой они находятся, благодаря чему она становится слегка выпуклой (фиг. 123, а). В ряде случаев выросты прорастают через весь слой цинка (фиг. 123, б). По-видимому, они состоят лишь из одной-единственной фазы сплава. Явление образования выростов в этой реакции еще не получило до настоящего времени однозначного истолкования.

Шайль и др. [19—21] подробно изучили реакцию между железом и жидким цинком. В соответствии с результатами их исследований этот процесс может протекать двояким образом.



Фиг. 123. Выросты на поверхности цинка (по Риггу [46]).

а — шлиф; б — вид сверху.

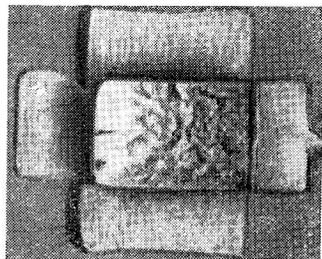
В одном случае образуется ряд параллельных слоев интерметаллических соединений. Согласно последним данным, через эти слои диффундирует преимущественно цинк, и скорость его диффузии определяет скорость всей реакции. Рост слоев интерметаллических соединений происходит по параболическому временному закону [22]:

$$s^2 = at \quad (10.25a)$$

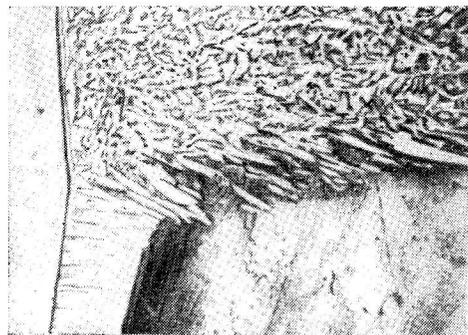
или

$$s = k'\sqrt{t}. \quad (10.25б)$$

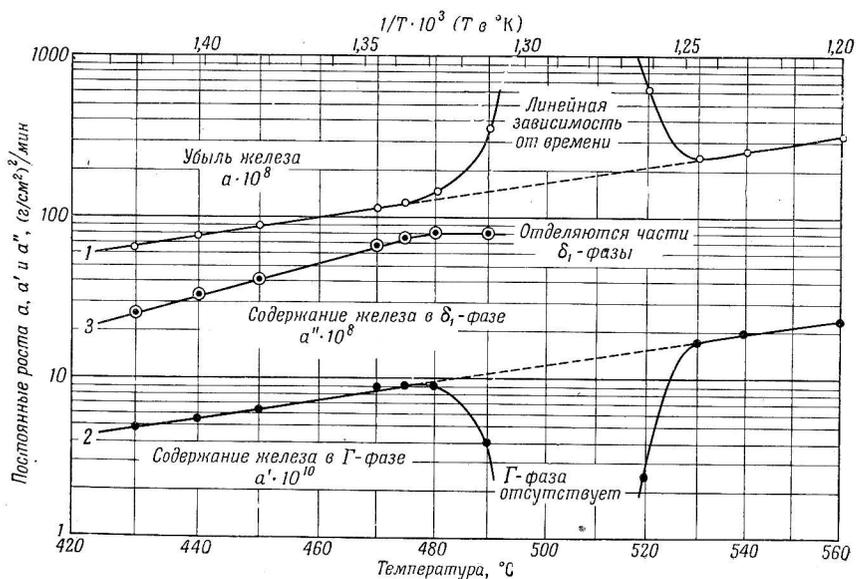
Характерной чертой второго возможного механизма реакции железа с цинком является образование на железе сетчатой струк-



Фиг. 124. Наросты на кубе (по Шайлю).
Увеличение 1X.



Фиг. 125. Два различных механизма реакции между железом и жидким цинком (по Шайлю).

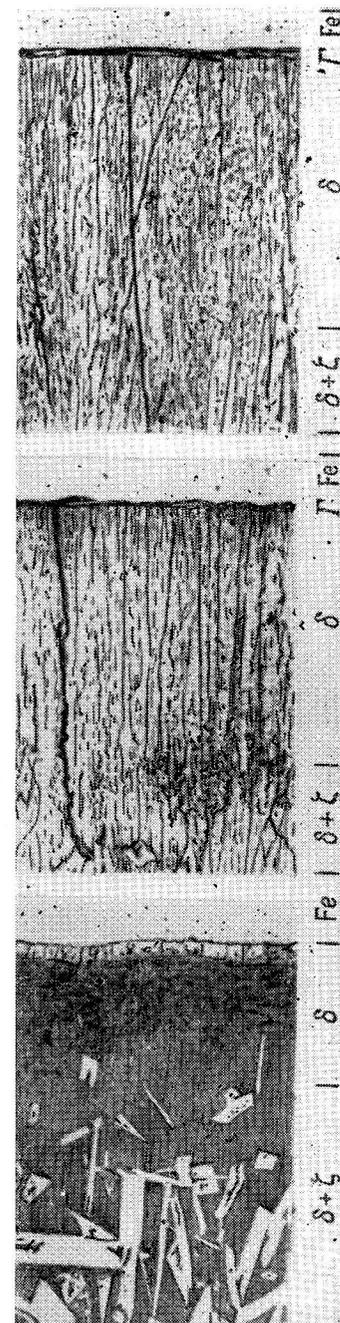


Фиг. 126. Температурная зависимость постоянных роста [см. уравнение (10.25a)] Γ - и δ_1 -фаз в системе Fe—Zn (по Хорстману).

туры δ_1 -кристаллов (обозначение фаз по Шрамму [24]). По капиллярным промежуткам этой кристаллической структуры жидкий цинк достигает поверхности железа, где и происходит реакция.

Поэтому фаза растет линейно со временем, причем скорость роста весьма велика. Образующиеся слои перпендикулярны к поверхности, так что в результате возникают кристаллы с резко очерченными краями и углами (фиг. 124). При соответствующих обстоятельствах в одном и том же образце могут иметь место оба возможных механизма реакции (фиг. 125). Шайль и Вурст, а также Хорстман [23] указывают, что второй механизм наблюдается лишь в интервале температур 490—520°С. Ниже и выше этого интервала температур рост интерметаллических фаз происходит по параболическому временному закону. На фиг. 126 представлены результаты, полученные Хорстманом. Кривая 1 характеризует общий рост, кривая 2 — рост δ_1 -фазы, кривая 3 — рост Γ -фазы [24]. Одинаковый наклон прямых ниже 490°С и выше 520°С свидетельствует о том, что для этих областей справедлива одна и та же температурная зависимость.

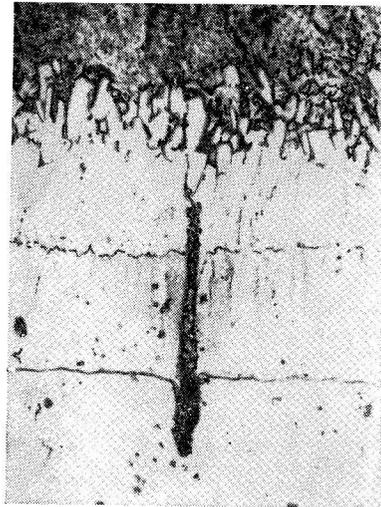
Если кристаллизации противодействует значительная по величине сила, например какой-либо груз, положенный сверху, то между железом и δ -фазой образуется также и Γ -фаза. После поднятия груза продолжается медленный рост Γ -фазы. Реакционной поверхностью является в данном случае граница жидкость — твердое тело. На фиг. 127 изображены три слоя твердого цинка, из которых первый Γ -фазы не



Фиг. 127. Образование слоев между железом и цинком (по Шайлю и Вурсту).
Увеличение 90X.

содержит, тогда как в двух других областях Г-фазы видна вполне отчетливо.

Бугаков и Глушкин [25, 26] подвергали химическому, рентгено-структурному анализу и анализу на микротвердость слои, возникающие при реакции между железом и твердым и жидким цинком. Они установили, что и в этом случае также имеет место параболический закон роста. Из температурной зависимости параметра была вычислена теплота активации для диффузии в Г-фазе, оказавшаяся равной 17 680 кал/моль. По данным Хорстмана, эта величина равна 14 200 кал/моль.



Фиг. 128. Оксидное включение в железе армо, распавшееся при образовании интерметаллического слоя (по Редекеру и Хаарману).

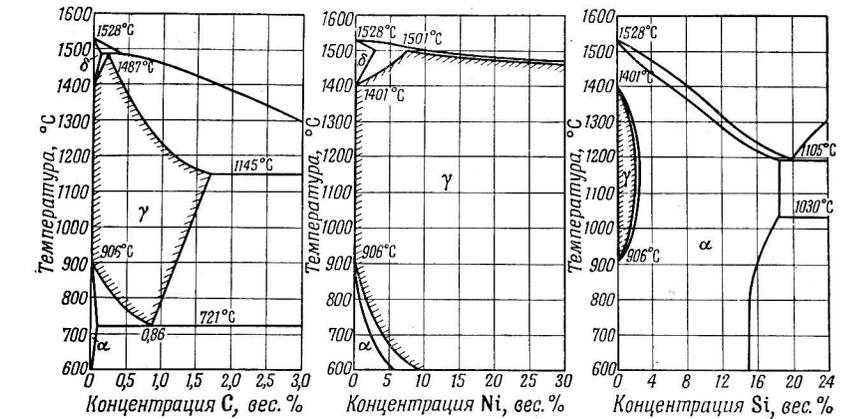
Увеличение 350х.

Своеобразное явление наблюдали Редекер и Хаарман [45] при оцинковке стали. Оказалось, что оксидные включения в стали могут быть химически восстановлены цинком. Как видно из фиг. 128, под влиянием Zn они распадаются на отдельные части, и продукты реакции в виде частиц небольшого размера проникают в слой твердого цинка. Это явление объясняется тем, что цинк в слоях имеет большую подвижность по сравнению с железом. Частицы, возникающие вследствие разрушения оксидного включения, могут служить в качестве инертных индикаторов, наглядно демонстрируя эффект Киркендолла.

При более высоких температурах механизм диффузии металлов в железо зависит от формы γ -области на диаграмме состояний (фиг. 129) [27]. Если γ -область расширяется с ростом концентрации C или Ni, то ниже температуры 906°С и выше 1401°С диффузия может привести при заданной концентрации к переходу α -фазы или соответственно δ -фазы в γ -фазу. То же самое происходит при отделении γ -области между температурами 906 и 1401°С. При этом диффузия не протекает более в пределах одной фазы.

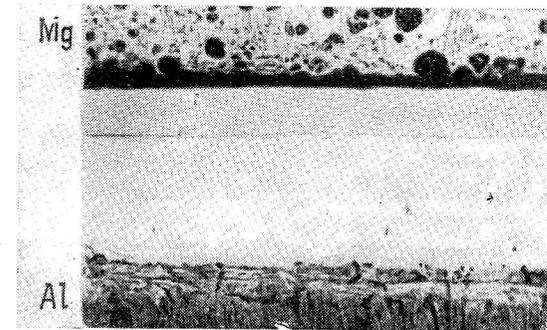
Параболический закон роста был подтвержден на ряде примеров также и Казе [28]. Кривые температурной зависимости для систем Al—Fe, Sn—Fe и C—Fe состоят из двух прямолинейных ветвей, сливающихся при температуре фазового ($\alpha \rightarrow \gamma$)-перехода железа (906°С). В работе [29] показано, что при прогреве

меди в парах цинка при температуре 400°С образуются вообще все фазы, отвечающие диаграмме состояний латуни. Алюминий с магнием при нагревании также дает несколько слоев (фиг. 130), по составу соответствующих следующим соединениям [30, 31]: а) твердый раствор α -Al—Mg; б) β -Al₃Mg₂;



Фиг. 129. Типы бинарных сплавов железа.

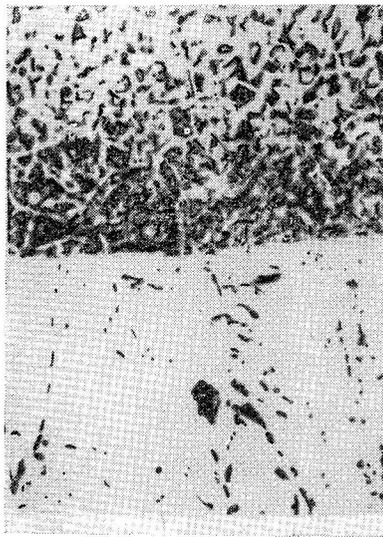
в) δ -Al₂Mg₃ и г) твердый раствор η -Mg—Al. γ -фаза, о существовании которой сообщил Каваками [32], в работах [30] и [31] не



Фиг. 130. Слои между магнием и алюминием.

была найдена. Хойман и Коттман [16], используя данные Бунгардта [30], вычислили описанным выше методом коэффициенты диффузии для β - и δ -фаз, предположив, что концентрация изменяется по линейному закону. Были получены следующие значения: $D_\beta = 1,7 \cdot 10^{-8}$ см²/сек, $D_\delta = 2,1 \cdot 10^{-9}$ см²/сек при температуре 425°С.

При реакции алюминия с железом при температуре 635°С образуется слой фазы θ - Al_3Fe [33]. Согласно Мартину [34], при 850°С возникают три слоя следующего состава: а) Al , с небольшим количеством Al_3Fe ; б) η - Al_5Fe_2 и в) α -фаза. Сюда примыкает зона, обогащенная углеродом, не растворяющимся в сплавах железа с алюминием. Грубе [35] также не наблюдал равномерной диффузии в сплавах $\text{Fe}-\text{Al}$, что объясняется, по-видимому,



Фиг. 131. Обогащение железа углеродом при реакции с алюминием (по Агееву и Вер).

присутствием в железе углерода. В качестве исходного он использовал сплав с 36,5% железа. Исследование взаимодействия между твердым железом и жидким алюминием при 1100°С показало [36], что при достаточном количестве жидкого алюминия и при условии, что реакция протекает достаточно долго, все железо растворяется в алюминии. После затвердевания получается сплав, содержащий кристаллы Al и Al_3Fe . В начале реакции между твердым железом и жидким алюминием образуется фаза Al_3Fe . Равновесная концентрация железа в жидкой фазе при 1100°С составляет около 30%. В этих опытах также наблюдалось обогащение углеродом граничной зоны оставшегося железа (фиг. 131). Этот факт позволяет сделать некоторые заключения относительно механизма растворения. Если бы железо растворялось в жидком алюминии так же, как поваренная соль в воде, то присутствующие в железе включения выпадали бы благодаря тому, что окружающее их вещество подвергается растворению. В случае системы $\text{Fe}-\text{C}$ углерод лишается своего растворителя и должен поэтому осаждаться из жидкой фазы. Однако на самом деле между жидким алюминием и твердым железом образуется, по-видимому, интерметаллический слой, через который углерод проникать не может. Лишь железо и алюминий проходят через этот слой, благодаря чему он перемещается дальше вглубь образца и гонит перед собой углерод. В последующих опытах использовалось такое количество алюминия, что за время опыта область существования жидкой фазы быстро перекрывалась. В этом случае удавалось также наблюдать диффузию алюминия в твердом железе и образование при этом θ - и α -фаз, а за-

тем и фазы ζ - Al_2Fe , которая выделяется из α -фазы при охлаждении. Только при температуре выше 1100°С появляется ε -фаза; при охлаждении она распадается на ζ - и α -фазы. Существование η -фазы, по-видимому, не доказано.

Фазы, возникающие при диффузии между железом и алюминием или же между железом и Al_3Fe , были идентифицированы Зайтом и Оксенфартом [47] методом микрофотографии и измерениями микротвердости. При 950°С наблюдаются следующие фазы: твердый раствор γ -железа, твердый раствор α -железа, AlFe_3 , ζ - Al_2Fe и η - Al_5Fe_2 .

Взаимодиффузия двух металлов обычно изучается при атмосферном или же несколько повышенном давлении. В опытах Шторхгайма и др. [48] исследовалось образование интерметаллических фаз между никелем и алюминием при давлениях порядка 5000 атм. При этом в качестве величины, характеризующей поведение системы, был использован так называемый коэффициент проникновения

$$P = \frac{x^2}{t},$$

где x — ширина слоя фазы Al_3Ni и Al_3Ni_2 , образовавшейся благодаря диффузии, t — время диффузии. Коэффициент проникновения убывает с ростом давления, так что выше 5000 атм практически не наблюдается образования фаз. Удалось установить, что фаза Al_3Ni_2 не возникает уже при давлениях 1700—3000 атм, а выше 3000 атм образуется лишь фаза Al_3Ni .

Эти исследования, не говоря уже об их практической ценности (достаточно вспомнить лишь о процессах спекания под давлением), имеют также большое чисто научное значение, так как затрагивают целый ряд новых интересных вопросов, связанных с влиянием давления на скорость диффузии, фазовое равновесие, эффект Киркендолла, а также на различные процессы, тормозящие диффузию, например изменение объема, происходящее при образовании фаз.

Заслуживает внимания взаимодиффузия в системе $\text{Cu}-\text{Sb}$. Эти металлы ниже 400°С могут образовывать три интерметаллические фазы.

δ (~ 31 вес. % Sb), ε (~ 39 вес. % Sb) и ζ (~ 48 вес. % Sb).

Хайнеману [49] удалось показать, что при диффузии чистой меди в чистую сурьму возникает лишь фаза, наиболее богатая сурьмой, ζ -фаза, ширину слоя которой удастся измерить под микроскопом. Если же использовать в качестве исходных материалов медь и ζ -фазу сплава CuSb , то возникает лишь ε -фаза. И только в том случае, когда исходная система состоит из меди и ε -фазы, появляется ζ -фаза с большим содержанием меди.

Результаты исследования показывают, что коэффициенты диффузии во всех трех фазах имеют один и тот же порядок величины, но само образование, а затем и рост фаз подчинены особым условиям. О причинах и механизме наблюдающихся нарушений нормального хода диффузии трудно сказать что-либо конкретное, прежде чем не будут проведены дальнейшие исследования.

Для изучения подобных процессов многообещающим является кинематический метод, развитый за последние годы Бётхером [50, 51]. В этом методе на движущейся фотопленке регистрируется вырезаемая щелевой блендой узкая область электронограммы исследуемого препарата, что позволяет непрерывно улавливать структурные изменения, происходящие внутри нагреваемого образца в течение всего времени опыта. С помощью специальной установки Бётхеру удалось напылить на подложку оба исследуемых металла в форме клина, так что в направлении длины образца можно было наблюдать всю область концентраций.

Если два металла не образуют друг с другом интерметаллических соединений (см. фиг. 111, б), то максимальные концентрации, достигаемые в процессе диффузии, определяют границы областей существования твердого раствора. С помощью этих методов можно определить очень незначительные растворимости металлов в твердом состоянии. Пределы растворимости золота в твердом растворе свинец — золото [38] приведены в табл. 12.

Таблица 12
Растворимость золота в свинце

$t, ^\circ\text{C}$	Концентрация, ат. % Au
170	0,03
183	0,04
200	0,08
208	0,09

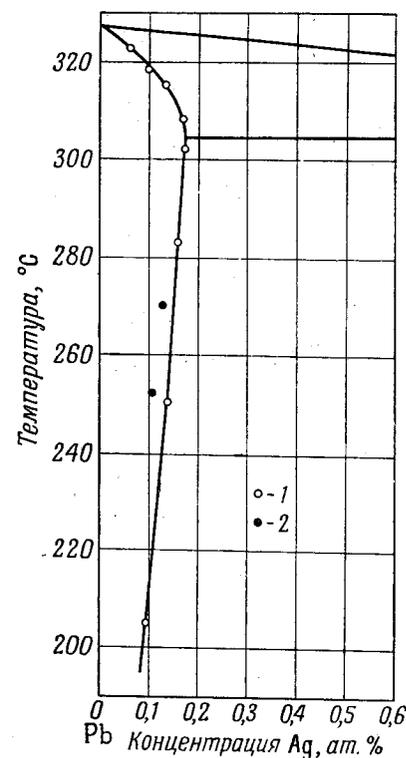
Значения растворимостей, полученные этим способом, удовлетворительно согласуются со значениями, полученными другими способами. Это хорошо видно на примере твердого раствора

серебра в свинце [39] (фиг. 132). Аналогичные результаты получены Циглером [40] для растворимости кислорода в твердом железе.

В процессе диффузионной металлизации необходимо в ряде случаев ограничивать концентрацию на поверхности образца таким образом, чтобы могла образоваться только одна фаза, например, α -фаза твердого раствора. Одновременно с этим необходимо, чтобы металлатор имел возможно большую концентрацию для того, чтобы избежать слишком быстрого его обеднения. В этом случае можно поступать следующим образом [41]. Пусть, например, металлы A и B образуют твердый раствор и интерметаллические соединения. Рассмотрим участок диаграммы состояний, соответствующий избытку компоненты A (фиг. 133). Сплавы,

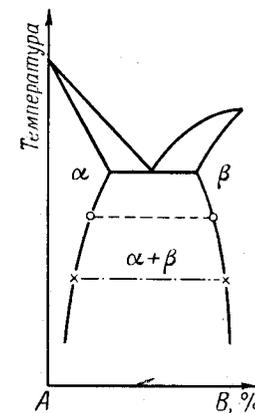
обозначенные пунктирными и штрихпунктирными линиями, найдутся друг с другом в реакционном равновесии. При соответствующей температуре они могут присутствовать одновременно, обладая одинаковыми упругостями паров. Если образец из чистого металла A поместить в порошок соединения β -(AB), концентрация

которого при температуре опыта соответствует левой границе β -фазы, то максимальное значение концентрации компоненты B в A , которое может получиться на поверхности образца A благодаря диффузии, соответствует при температуре опыта правой границе области α -твердого раствора.



Фиг. 132. Растворимость серебра в твердом свинце.

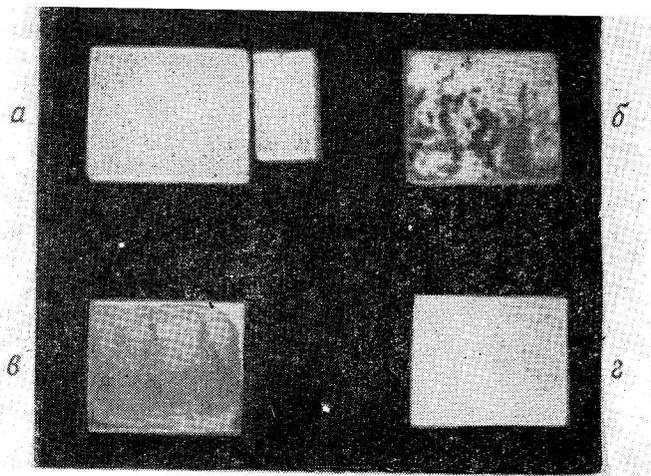
1 — данные, полученные путем измерения проводимости; 2 — данные, полученные при диффузионных исследованиях.



Фиг. 133. Фазы сплава, находящиеся в равновесном состоянии.

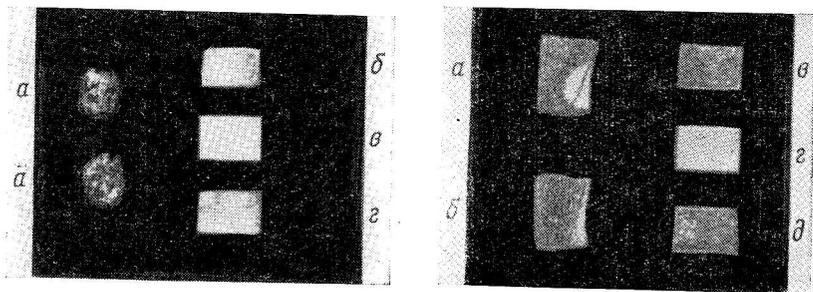
Это обстоятельство было проверено на целом ряде опытов, причем одновременно было установлено, что такая методика повышает твердость материала и стойкость его по отношению к коррозии. На фиг. 134, а показаны два образца алюминия, нагревавшиеся при температуре ниже эвтектической в порошке магния. При этом на них образовалась корка интерметаллических соединений. Образец же, нагревавшийся при тех же условиях в порошке Al_3Mg_2 , заимствовал магний лишь из α -фазы твердого

раствора и полностью сохранил свою форму (фиг. 134, в). Справа на фиг. 134 то же самое показано для образцов магния, прогретых в порошке Al и Al_2Mg_3 (фиг. 134, б и г). Еще более



Фиг. 134. Поверхностная обработка алюминия магнием и магния алюминием.

отчетливо это явление видно на примере термообработки меди в кремнии (фиг. 135, а) и Cu_3Si (фиг. 135, б—г). Чистый бериллий также резко изменяет форму образца меди, тогда как сплав



Фиг. 135. Поверхностная обработка меди кремнием.

Фиг. 136. Поверхностная обработка меди бериллием.

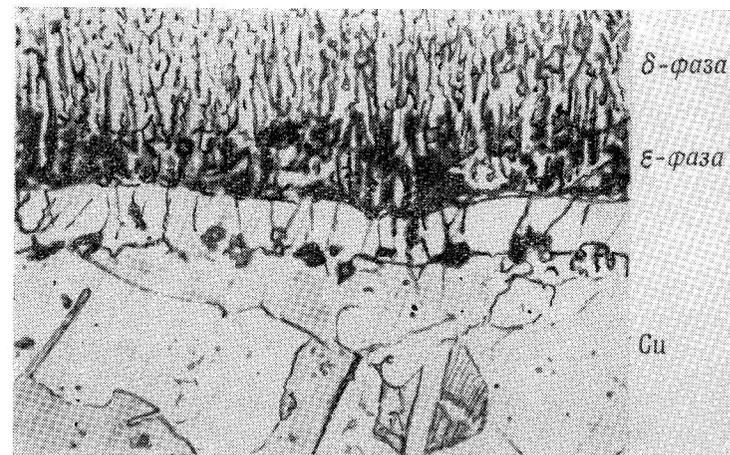
меди с 10% Ве не только не меняет формы образца, но даже вызывает повышение его твердости (фиг. 136).

Впрочем, для получения поверхностных слоев вовсе не обязательно, чтобы оба партнера были металлами, — аналогичные реакции, приводящие к образованию сплавов, имеют место и

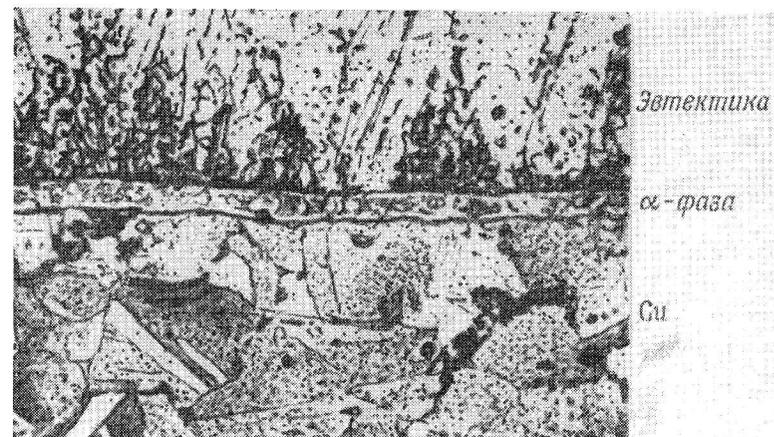
между металлами и парами солей. По Беккеру, Гертелю и Кастеру, железо и хлорид хрома реагируют следующим образом:



При реакции, происходящей при $950^\circ C$, водород пропускают над $CrCl_2$, а затем над железом. При этом несущественно, чему равен x : двум или трем. В соответствии с диаграммой состояний



Фиг. 137а. Реакция меди с парами $SnCl_2$.



Фиг. 137б. Реакция меди с парами $SnCl_2$.

системы Fe—Cr здесь могут образоваться лишь твердые растворы. Этот метод пригоден также и для получения сплавов Ni—Cr и Co—Cr.

В аналогичных опытах Гонсер и Слоутер [42] пропускали водород над SnCl_2 , а потом над медью. При 500°C в этом случае образуются слои δ - и ϵ -фаз (фиг. 137а). При низких температурах появляется преимущественно η -бронза, между 300 и 425°C — ϵ -бронза, между 400 — 500°C — δ -бронза, а выше 520°C можно наблюдать также эвтектические слои. Может появиться и α -бронза в виде узкой полоски (фиг. 137б).

Таким же способом латунь, железо и цинк могут быть покрыты сплавами олова. Подбирая соответствующее давление паров хлоридов, можно, по-видимому, добиться преимущественного роста той или иной фазы.

Следует упомянуть также о науглероживании железа парами органических соединений или смесью углекислого газа и окиси углерода. Реакции, происходящие при этом на поверхности железа, подробно исследованы Делеманом [43].

ЛИТЕРАТУРА

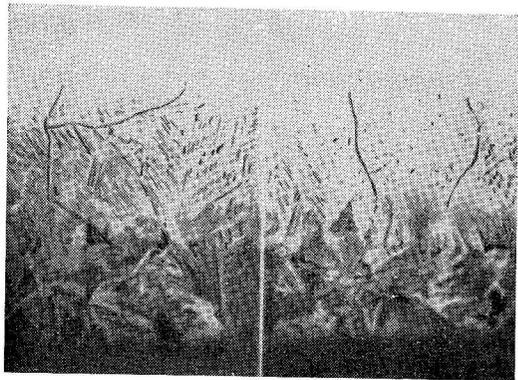
1. Wagner C., Zs. Phys. Chem., **21B**, 25 (1933).
2. Dünwald H., Wagner C., Zs. Phys. Chem., **22B**, 181 (1933); в этой работе приведен список литературы.
3. Mott N. F., Journ. Chim. Physique **44**, 172 (1947).
4. Cabrera W., Mott N. F., Rep., Progr. Phys., **12**, 163 (1949).
5. Hauffe K., Pfeiffer H., Zs. Elektrochem., **56**, 390 (1952).
6. Hauffe K., Engell H. J., Zs. Elektrochem., **56**, 366 (1952).
7. Окнов М. Г., Мороз Л. С., ЖТФ, **XI**, 7, 593 (1941).
8. Masing G., Lehrbuch der allg. Metallkunde, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1950.
9. Jost G., Zs. Phys., **127**, 163 (1950).
10. Heumann Th., Zs. Phys. Chem., **201**, 168 (1952).
11. Bückle H., Descamps J., Rev. Met., **48**, 569 (1951).
12. Jost W., Diffusion in Solids, Liquids, Gases, New York, 1952.
13. Castaing R., Dissertation Universität, Paris, 1951.
14. Seith W., Krauss W., Zs. Elektrochem. angew. phys. Chem., **44**, 98 (1938).
15. Köhler W., Zbl. Hütten- u. Walzwerke, **31**, 650 (1928).
16. Heumann Th., Kottmann A., Zs. Metallkunde, **44**, 139 (1953).
17. Smoluchowski R., Burgess H., Phys. Rev., **76**, 309 (1949).
18. Bradley A. J., Taylor A., Proc. Roy. Soc., **159A**, 56 (1937).
19. Püngel W., Scheil E., Stenkhoff R., Arch. Eisenhüttenw., **9**, 303 (1935/36).
20. Scheil E., Zs. Metallkunde, **27**, 76 (1935).
21. Scheil E., Wurst H., Zs. Metallkunde, **29**, 224 (1937).
22. Tamman G., Rocha H. J., Zs. anorg. Chem., **199**, 289 (1931).
23. Horstmann D., Stahl u. Eisen, **73**, 659 (1953).
24. Schrämm J., Zs. Metallkunde, **29**, 222 (1937).

25. Бугаков В. З., Глускин Д. Я., ЖТФ, **VI**, 2, 263 (1936).
26. Бугаков В. З., ЖТФ, **VII**, 15, 1570 (1937).
27. Jones W. D., Journ. Iron Steel Inst., **130**, 429 (1934).
28. Kase T., Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Ser. 1, Honda—Festband, 670 (1936).
29. Elam C. F., Journ. Inst. Metals, **43**, 217 (1930).
30. Bungardt W., Luftfahrtforsch., **14**, 204 (1937).
31. Seith W., Beerwald A., Zs. Elektrochem., **43**, 342 (1937).
32. Kawakami M., Journ. Inst. Met. Abstr., **1**, 169 (1934).
33. Guillet L., Bernard V., Rev. Met., **22**, 199 (1925).
34. Martin E. D., Rev. Met., **22**, 139 (1925).
35. Grube G., Zs. Metallkunde, **19**, 438 (1927).
36. Ageew N. W., Vher O. I., Journ. Inst. Metals, **44**, 83 (1930).
37. Heumann Th., Lohmann P., Zs. Elektrochem., **59**, 849 (1955).
38. Seith W., Etzold H., Zs. Elektrochem., **40**, 829 (1934).
39. Seith W., Keil A., Zs. Phys. Chem., **22B**, 350 (1933).
40. Ziegler N. A., Trans. Amer. Soc. Steel Treat., **20**, 73 (1932).
41. Seith W., Jag H., Zs. Metallkunde, **30**, 366 (1938).
42. Gonser B. W., Slowter E. E., Techn. Publ. Intern. Tin. Res. Council., 1938, Ser. A, Nr. 76.
43. Doehlemann E., Zs. Elektrochem., **42**, 561 (1936).
44. Bückle H., Zs. Metallkunde, **37**, 175 (1946).
45. Rädiker W., Haarmann R., Stahl u. Eisen, **59**, 1217 (1939).
46. Rigg G., Journ. Inst. Metals, **54**, 183 (1934).
47. Seith W., Ochsenfarth C., Zs. Metallkunde, **35**, 242 (1943).
48. Storchheim S., Zambrow J. L., Hausner H. H., Journ. Met., **6**, 3, 1330 (1954).
49. Heinemann F., Diplomarbeit, Münster, 1954.
50. Boettcher A., Thun R., Treubel H., Acta Metall., **2**, 743 (1954).
51. Boettcher A., Zs. angew. Phys., **2**, 193 (1950).
- 52.* Френкель Я. И., Сергеев М. И., ЖЭТФ, **9**, 2, 189 (1939).

Глава 11

АНИЗОТРОПИЯ ДИФфуЗИИ В КРИСТАЛЛАХ

Поскольку диффузия в кристаллах рассматривается как процесс обмена мест, то можно предполагать, что в анизотропных кристаллах мы встретимся с зависимостью скорости диффузии от кристаллографического направления. Следует ожидать, что в

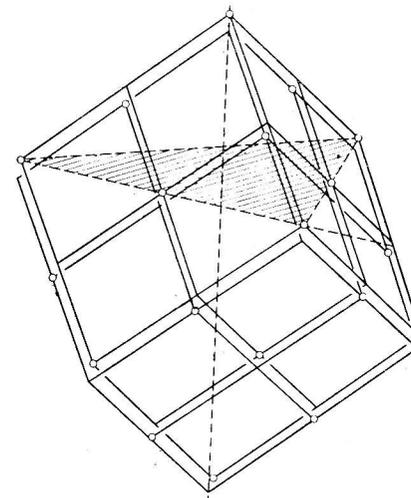


Фиг. 138. Диффузия углерода в железо, зерна которого ориентированы различным образом (по Мелу).

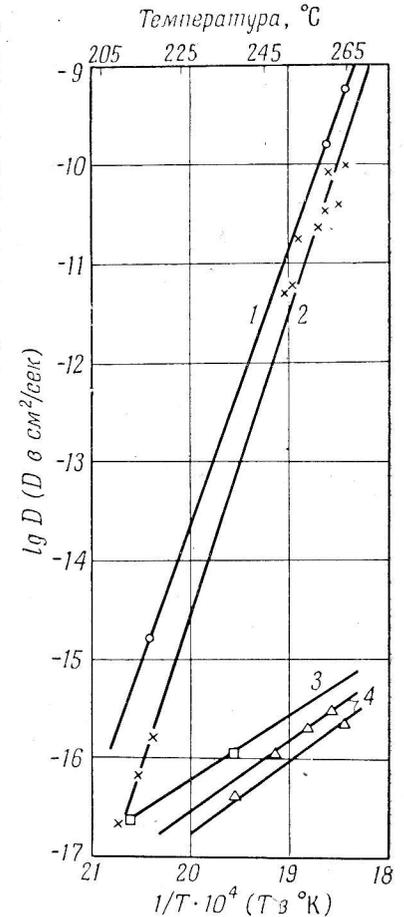
кристаллах с кубической решеткой, где три основных направления равноценны, перемещение атомов по этим направлениям будет происходить с одинаковой скоростью. Это было подтверждено в опытах по диффузии кремния в монокристалле меди [1]. Изучая диффузию углерода в железо, Мел [2, 3] установил, что наблюдаемая глубина проникновения не зависит от ориентации зерен. Это хорошо видно на микрофотографии, приведенной на фиг. 138. Обнаружить на этом снимке следы диффузии по границам зерен не удалось. Хотя убедительность этих опытов не так уж и велика, следует все же считать, что в недеформированном кубическом кристалле характер диффузии не зависит от направления.

В дополнение к исследованиям анизотропии ионной проводимости в твердом йодиде свинца Зайт и Кайль [4] изучили также анизотропию самодиффузии в твердом висмуте. Индикатором

при этом служил радиоактивный изотоп висмута ThC. Решетка висмута состоит из двух вставленных друг в друга ромбоэдров и может также индексироваться как гексагональная (фиг. 139). Главная плоскость спайности параллельна базису и содержит лишь атомы висмута одного ромбоэдра. Измерения коэффициента самодиффузии в висмуте были выполнены частично с помощью α -частиц и частично по методу атомов отдачи. Полученные результаты приведены в табл. 1 и на фиг. 140. Как следует из этих данных, коэффициенты самодиффузии, измеренные в направлениях параллельно и перпендикулярно базису, вблизи точки плавления разли-



Фиг. 139. Кристаллическая решетка висмута.

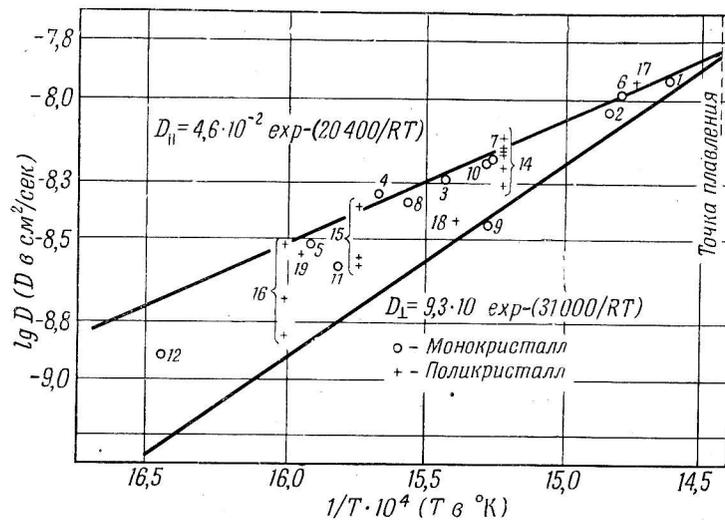


Фиг. 140. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии висмута в направлении, перпендикулярном (1 и 2) и параллельном (3 и 4) оси с.

чаются в 10^7 раз. Направление, параллельное плоскости спайности, т. е. параллельное базису, в этой области температур является особо предпочтительным для диффузии. Пересекаются ли обе прямые при 200°C или же переходят одна в другую, сказать нельзя, поскольку время опыта, необходимое для получения удовлетвори-

тельного значения коэффициента диффузии в этой области температур, ограничивается малой продолжительностью жизни изотопа ThC.

В то время как для направления, перпендикулярного к базису, энергия активации, вычисленная из температурной зависимости коэффициента диффузии, оказывается равной 31 000 кал/моль, для направления, параллельного базису, для энергии активации получается необычайно большая величина 140 000 кал/моль. Маловероятно, чтобы эта величина представляла



Фиг. 141. Анизотропия самодиффузии в цинке (по Бэнксу, Миллеру и Дюю).

собой энергию активации диффузионного процесса. Не исключено, что в выражение температурной зависимости коэффициента диффузии входит дополнительный член, зависящий от температуры и каким-то образом связанный с геометрией решетки.

Гёц и Хергенротер [5, 6], нагревая кристалл висмута при 230° С, обнаружили заметное различие между увеличением параметров решетки и макроскопически измеренным коэффициентом расширения, вызванное начинающимся разрушением вторичной структуры. Возможно, что это аномальное поведение является также причиной исключительно резко выраженной температурной зависимости коэффициента диффузии в направлении, параллельном базису. Кроме того, в целом ряде опытов наблюдалось, что значения коэффициентов диффузии в обоих направлениях отличаются от кристалла к кристаллу. На фиг. 140 каждая линия

соответствует одному кристаллу. По-видимому, анизотропия диффузии определяется не только анизотропией самой решетки, но и анизотропным изменением нарушений решетки, например, вдоль плоскостей спайности.

Зависимость самодиффузии в цинке от направления установлена Бэнксом, Миллером и Дюем [7—9]. Они использовали поликристаллические и монокристаллические образцы цинка. Монокристаллы были различным образом ориентированы относительно направления диффузии. Большинство монокристаллов располагалось таким образом, что диффузия происходила в направлении, перпендикулярном к базису. Полученные результаты приведены в табл. 13 и на фиг. 141. Из фиг. 141 видно, что все

Таблица 13

Самодиффузия цинка (по Дюю [7, 8])

№	$D \cdot 10^9$, см ² /сек	Угол θ , град	№	$D \cdot 10^9$, см ² /сек	Угол θ , град
1	11,5	90	13а	1,2	90
2а	9,1	90	13б	1,3	90
2б	8,9	90	13в	1,8	90
3а	5,2	90	13г	1,8	90
3б	5,0	90	14а	4,9	Поликристалл
4а	4,6	90	14б	5,5	
4б	4,2	90	14в	6,4	
5а	2,9	90	14г	7,1	
5б	3,1	90	14д	6,5	
6а	11,6	70	14е	6,6	
6б	9,2	70	15а	4,0	
7а	5,9	70	15б	2,5	
7б	6,2	70	15в	2,7	
8	4,2	70	16а	2,9	
9	3,5	15	16б	1,4	
10	5,8	60,5	16в	1,9	
11	2,5	46	17	11,3	
12	1,2	54,5	18	3,1	
			19	2,7	

экспериментально найденные точки лежат между двумя прямыми $\lg D = f(1/T)$, соответствующими температурной зависимости коэффициента диффузии в направлении, перпендикулярном и параллельном базису. Для коэффициентов диффузии может быть в этом случае получено следующее выражение:

$$\ln D = -\frac{Q_1}{RT} \sin^2 \theta - \frac{Q_2}{RT} \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \ln A_1 + \cos^2 \theta \ln A_2,$$

где

$$Q_1 = (2,04 \pm 0,9) \cdot 10^4 \text{ кал/моль},$$

$$Q_2 = (3,1 \pm 0,3) \cdot 10^4 \text{ кал/моль},$$

$$A_1 = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$A_2 = 93 \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Цинк имеет гексагональную структуру. При средней температуре опыта (380° С) $a = 2,67 \text{ \AA}$ и отношение осей $c/a = 1,89$. Коэффициенты диффузии в направлении, параллельном и перпендикулярном базису, различаются здесь не так сильно, как у висмута, при этом оба значения сближаются в области точки плавления и расходятся с понижением температуры. Значения энергии активации различаются мало.

Олово имеет тетрагональную структуру с осями $a = 5,819 \text{ \AA}$ и $c = 3,175 \text{ \AA}$. Фенсхэм [10, 11], изучив самодиффузию олова, получил для энергии активации Q и постоянной D_0 следующие значения:

для направления, параллельного базису,

$$Q_1 = 10\,500 \text{ кал/моль} \text{ и } D_{01} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек},$$

для направления перпендикулярного базису

$$Q_2 = 9500 \text{ кал/моль} \text{ и } D_{02} = 3,7 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}.$$

В данном случае энергии активации для обоих направлений также близки друг к другу.

К аналогичным выводам пришли Большанина и Рыбалко [12] при исследовании диффузии ртути в монокристаллах цинка. В их опытах измерялась толщина образовавшегося слоя амальгамы и по ней определялась анизотропия глубины проникновения ртути параллельно (x_{\parallel}) и перпендикулярно (x_{\perp}) к базису (см. табл. 14). Отношение величин x_{\parallel}/x_{\perp} оказалось не зависящим от времени опыта. Последнее изменялось от 1 до 24 час¹⁾.

Таблица 14

Температура °С	20	80	150	200	250	300
x_{\parallel}/x_{\perp}	1,59	1,61	1,47	1,42	1,37	1,30

¹⁾ Зависимость скорости диффузии от кристаллографического направления наблюдалась также В. Бугаковым и Н. Брежневой [13] при исследовании диффузии ртути и меди в монокристаллические слитки цинка и кадмия. При этом было установлено, что анизотропия диффузии убывает с повышением температуры и вблизи температуры плавления совершенно исчезает. — Прим. ред.

ЛИТЕРАТУРА

1. Elam C. F., Journ. Inst. Metals, **43**, 217 (1930).
2. Mehl R. F., AIME techn. Publ., **726**, 23 (1936).
3. Mehl R. F., Trans. AIME, **122**, 11 (1936).
4. Seith W., Zs. Elektrochem., **39**, 538 (1933).
5. Goetz, Hergenrother R. C., Phys. Rev., **38**, 2075 (1932).
6. Goetz, Hergenrother R. C., Phys. Rev., **40**, 648 (1932).
7. Miller P. H., Day H., Phys. Rev., **57**, 1067 (1940).
8. Banks F. R., Day H., Phys. Rev., **57**, 1067 (1940).
9. Miller P. H., Banks F. R., Phys. Rev., **61**, 648 (1942).
10. Fensham P. J., Austral. Journ. Sci. Res., **3A**, 91 (1950).
11. Fensham P. J., Austral. Journ. Sci. Res., **4A**, 229 (1951).
12. Большанина М. А., Рыбалко Ф. П., ЖЭТФ, сер. **A7**, 312 (1937).
- 13*. Бугаков В. З., Брежнева Н., ЖТФ, **5**, вып. 9, 1632 (1935).

Глава 12

ДИФФУЗИЯ ПО ПОВЕРХНОСТИ И ДИФФУЗИЯ
ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН

Диффузия по поверхности твердых тел впервые исследовалась Фольмером и его сотрудниками [1—3]. Хотя некоторые результаты были получены не на металлических системах и поэтому в дальнейшем их нельзя использовать без оговорок, тем не менее они также представляют определенный интерес, поскольку при изучении диффузии по поверхности металлов можно встретиться с совершенно аналогичными явлениями.

В одном из опытов по исследованию поверхностной диффузии на стеклянную пластинку наносилась тонкая пленка бензофенона, которая занимала лишь часть поверхности пластинки, не достигая ее края. Вдоль этого края пропускалась ртуть, которая с самой пленкой бензофенона не соприкасалась. Тем не менее присутствие ртути способствовало перемещению бензофенона. Отсюда можно было сделать заключение, что бензофенон перемещался по свободной поверхности стекла. В другом опыте вблизи острия бензофеноновой иглы по каплям пропускалась ртуть, омывавшая иглу, но не касавшаяся самого острия. С течением времени игла со стороны острия уменьшалась по длине. Очевидно, те молекулы бензофенона, которые находились в области острия, перемещались по поверхности кристалла туда, где кристалл соприкасался с ртутью.

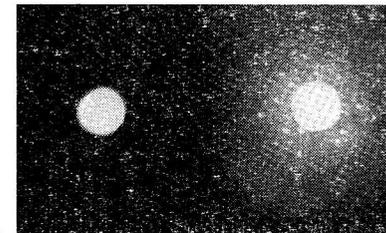
Было также установлено, что в процессе кристаллизации ртути из ее паров образуются тонкие гексагональные пластинки, прилегающие одним ребром к стенке сосуда. При этом скорость роста в направлении, перпендикулярном к оси c , значительно превышает скорость роста в других направлениях, так что эти пластинки свободно растут в пространство сосуда. Но так как подавляющее большинство атомов ртути осаждалось из паров все-таки непосредственно на плоскость пластинки, то такой рост кристаллов можно объяснить только тем, что эти атомы там не останавливаются, а перемещаются по плоскости пластинки к ее краям (в направлении призматической поверхности).

В ряде опытов для исследования поверхностной диффузии использовались радиоактивные изотопы. Так, при исследовании самодиффузии свинца важно было выяснить, не перемещаются ли конденсированные на подложке радиоактивные атомы свинца

вследствие поверхностной диффузии. Опыты Зайта и Атана [4] показали, что в исследованной области температур это явление не имеет места. Но если осадить изотоп ThV на платиновую фольгу, которую затем нагреть выше 550°C , то поверхностную диффузию нетрудно установить автордиографическим анализом. Заслуживает внимания тот факт, что ThV не распространяется одинаково во все стороны, а скопляется в отдельных местах («островках») (фиг. 142), которые распределены по всей поверхности, даже там, где ThV и не осаждался.



Фиг. 142. Диффузия ThV по поверхности платины.



Фиг. 143. Диффузия полония по поверхности серебра.

Шамье [5] наблюдал аналогичные поверхностные агрегации радиоактивных веществ, выделявшихся из раствора. Еджеёвский [6] показал, что полоний, помещенный на платиновую подложку, при температуре около 900°C диффундирует по поверхности, причем коэффициент диффузии в этом случае равен $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$.

Дальнейшие исследования в этом направлении были приняты Шварцем [7]. Он осаждал полоний на серебряную фольгу толщиной $0,1 \text{ мм}$. При 480°C полоний быстро мигрировал по поверхности и частично образовывал агрегации. Особенно хорошо видно это на фиг. 143. В то время как на поверхности величина перемещения полония достигала 1 см , на обратной стороне фольги не было найдено никаких следов полония, который мог бы проникнуть сюда благодаря объемной диффузии. Все же сохраняющееся после диффузионного прогрева резкое ограничение первоначального пятна дает основание предполагать, что при этом происходит и некоторая объемная диффузия, уменьшающая скорость перемещения атомов полония вдоль поверхности.

С помощью радиоактивных индикаторов была далее изучена поверхностная диффузия Cu^{64} на серебре [8] и поверхностная самодиффузия Ag^{110} на серебряных проволочках [9]. Было установлено, что в интервале температур $225\text{—}300^{\circ}\text{C}$

коэффициент поверхностной самодиффузии серебра определяется формулой

$$D^* = 0,16 \exp\left(-\frac{10\,300}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

В этом случае энергия активации поверхностной самодиффузии (10 300 кал/моль) значительно отличается от энергии активации объемной самодиффузии (46 000 кал/моль).

Наряду с диффузией по свободным поверхностям, в поликристаллическом веществе наблюдается также диффузия по границам зерен. Клаузинг [10] занимался исследованием диффузии тория в вольфраме. Это исследование имеет особо важное значение в связи с тем, что небольшие количества окиси тория добавляются в вольфрамовые нити ламп накаливания во избежание рекристаллизации. Вольфрамовая проволока, содержащая 1,7% окиси тория, не эмитирует торий, если она покрыта слоем монокристаллического вольфрама. Отсюда Клаузинг сделал вывод, что улетучивание тория происходит благодаря диффузии по границам зерен. Гайс и Ван-Лимпт [11] обнаружили, что при температуре 2400° С в вольфрамовой нити происходит восстановление окиси тория. В других работах [12—14] указывалось также, что углерод при температуре 1900° С диффундирует лишь в поликристаллический вольфрам. Ван-Аркель [15] вычислил коэффициенты диффузии молибдена в поликристаллический и монокристаллический вольфрам: эти коэффициенты оказались равными 10^{-18} см²/сек для монокристалла и 10^{-16} см²/сек для поликристалла вольфрама.

В ряде исследований различными авторами [16—21] было показано, что атомы Na, Ba, Cs и Th могут быстро диффундировать по поверхности вольфрамовой нити. Методика этих исследований состояла в следующем: на одну сторону нити наносились указанные элементы, а затем посредством измерения электронной эмиссии изучалось распространение атомов этих элементов в направлении противоположной стороны нити. Лэнгмюр и Тэйлор [20, 21] смогли таким образом в случае диффузии цезия даже различать первое (моноатомный слой) и второе (толстая пленка) положения абсорбционного слоя. Так, они получили, что при температуре 300° К

$$D_1 = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек.}, \quad D_2 = 0,34 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек.},$$

а при температуре 700° К

$$D_1 = 8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек.}, \quad D_2 = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Температурная зависимость коэффициентов диффузии определяется следующими уравнениями:

в первом положении

$$D_1 = 0,2 \exp\left(-\frac{14\,000}{RT}\right),$$

во втором положении

$$D_2 = 0,0164 \exp\left(-\frac{2300}{RT}\right).$$

По данным Браттэйна и Беккера [17], коэффициент диффузии Th на W при 1382° С равен $3 \cdot 10^{-9}$ см²/сек. При этом, согласно Лэнгмюру, коэффициент диффузии резко зависит от плотности покрытия.

В табл. 15 приведены значения коэффициентов диффузии тория в вольфрамовых нитях при различных размерах зерен вольфрама [22].

Таблица 15

Размер зерна, μ	Температура, °К			
	2400	2300	2200	2000
5,3	$3,19 \cdot 10^{-9}$	$1,48 \cdot 10^{-9}$	$5,8 \cdot 10^{-10}$	$2,26 \cdot 10^{-13}$
7,3	$1,34 \cdot 10^{-9}$	$6,6 \cdot 10^{-10}$	$2,18 \cdot 10^{-10}$	
3000	$1,13 \cdot 10^{-11}$			

Исходя из приведенных в табл. 15 значений, можно получить следующие уравнения, определяющие температурную зависимость коэффициента диффузии:

$$D_1 = 0,554 \exp\left(-\frac{90\,400}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.},$$

$$D_2 = 0,488 \exp\left(-\frac{94\,100}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.},$$

$$D_3 = 0,00358 \exp\left(-\frac{93\,400}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

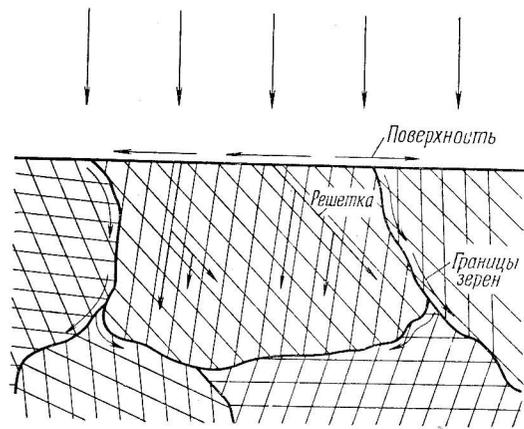
Сопоставление этих уравнений наводит на мысль, что размер зерна влияет на величину постоянной D_0 . Однако, как указывает Лэнгмюр [23], можно прийти к другим результатам, если при вычислении коэффициента диффузии использовать не радиусы нитей, а размеры зерен. Воспользовавшись данными Браттэйна и Беккера, Лэнгмюр получил для поверхностной диффузии тория на вольфраме соотношение

$$D = 0,47 \exp\left(-\frac{66\,400}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.},$$

а для диффузии по границам зерен соответственно

$$D = 0,47 \exp\left(-\frac{90\,000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

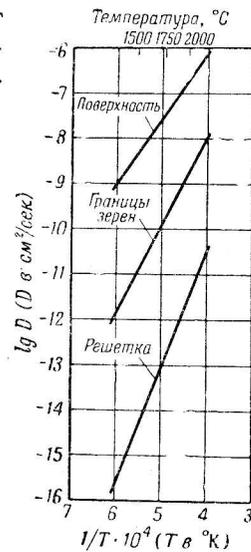
Таким образом, в этом случае удается определить коэффициенты всех возможных видов диффузии: в объеме кристалла, вдоль границ зерен и по свободной поверхности (фиг. 144 и 145). Исходя из результатов исследований, диффузию тория из торированной вольфрамовой нити можно представить следующим образом: сначала атомы тория из объема зерен диффундируют к границам зерен, причем весьма медленно, ибо энергия активации объемной диффузии велика, затем по границам зерен атомы тория перемещаются быстрее и достигают поверхности нити; здесь они могут либо непосредственно испариться, либо диффундировать по свободной поверхности.



Фиг. 144. Диффузия по поверхности, вдоль границ зерен и в кристаллической решетке (по Мелу).
Показано схематически.

Найденное выше различие между диффузией в монокристалле и поликристалле вольфрама обусловлено тем, что в последнем торий или окись тория собираются на границах кристаллитов и перемещаются вдоль этих границ к поверхности. Если же подвергнуть поликристалл спеканию, то образуются замкнутые, друг с другом не связанные области, и торий, даже если он и не весь находится в твердом растворе, может достичь внешней поверхности лишь посредством медленной объемной диффузии.

Однако диффузия по границам зерен не всегда является доминирующей — последнее показано Мелом [24, 25] на примере диффузии углерода и азота в железе (фиг. 146).

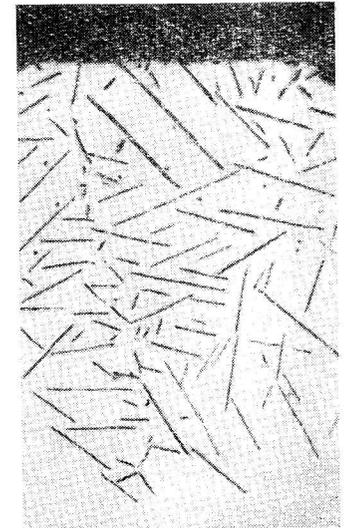


Фиг. 145. Температурная зависимость коэффициентов диффузии Th в вольфраме.

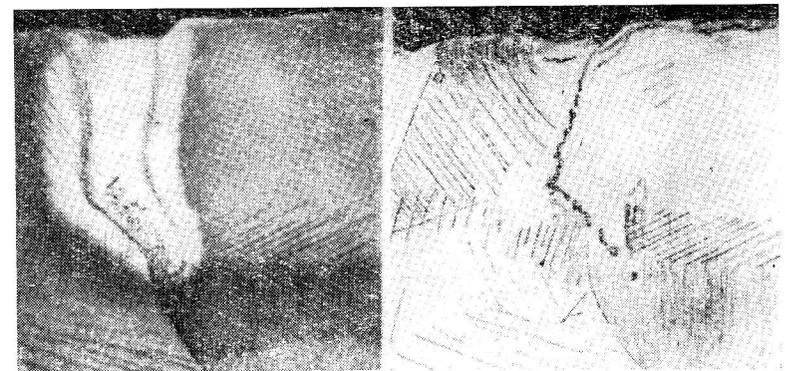
При диффузии цинка в α -латуни границы зерен особенно хорошо заметны тогда, когда цинк диффундирует из глубины образца в газовую фазу (фиг. 147).

Граф [26] исследовал диффузию серебра по границам зерен золота, а также золота по границам зерен серебра. Серебряные пластинки толщиной 0,2 мм электролитически покрывались золотом и в течение 8 час прогревались при 550° С. На фотографиях шлифов (фиг. 148 и 149) можно видеть ярко выраженную диффузию по границам зерен в обоих направлениях.

Диффузию по границам зерен можно обнаружить и с помощью радиоактивных индикаторов. Так, например, свинец не растворяется в кадмии в твердом состоянии. Если же кадмий и изотоп свинца ThV сплавить [27] в атмосфере водорода и затем закалить, то получается мелкокристаллическая структура, по границам зерен которой размещается ThV (фиг. 150). При отжиге при температуре 250° С изотоп ThV мигрирует к поверхности образца и в усачные раковины (фиг. 151). Если этот изотоп нанести тонким слоем на внешнюю поверхность поликристалла висмута,



Фиг. 146. Диффузия азота в железе (по Мелу).
Увеличение 25х.

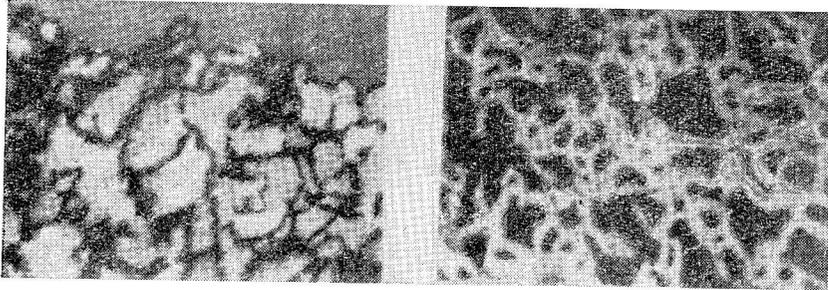


Фиг. 147. Диффузия цинка из α -латуни вдоль границы зерна (по Мелу).
Увеличение 30х.

то при прогреве он диффундирует вглубь висмута по трещинам и границам зерен (фиг. 152). Опыт, в котором для исследования

самодиффузии в висмуте был использован изотоп висмута ThC, показал, что изотоп ThC распределяется в висмуте равномерно.

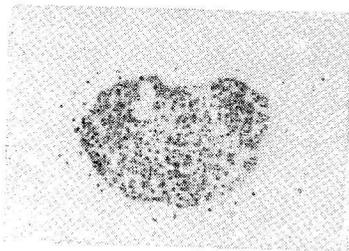
Самодиффузия свинца вдоль границ зерен изучалась Оккерсе [48]. График температурной зависимости коэффициента самодиффузии свинца представлен на фиг. 43 (стр. 111).



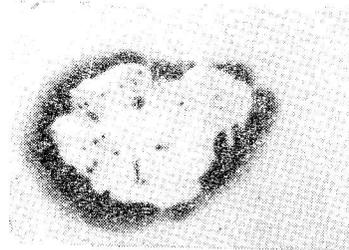
Фиг. 148. Диффузия серебра по границам зерен золота (по Графу).
Увеличение 200х.

Фиг. 149. Диффузия золота по границам зерен серебра (по Графу).
Увеличение 200х.

Для детального выяснения роли и механизма диффузии по границам зерен необходимо использовать в опытах очень чистые материалы. Однако этому обстоятельству не всегда уделялось достаточно внимания. Поскольку, как показал Тамман, примеси



Фиг. 150. Распределение ThB в кадмии после закаливания.



Фиг. 151. Диффузия ThB из кадмия при отжиге.

располагаются по границам зерен, то можно получить искаженную картину явления, если диффузию исследовать не на идеальной границе зерна, а на трещине, заполненной примесями. В последнее время появился целый ряд теорий относительно роли границ зерен в процессе диффузии, и поэтому опыты на сверхчистых металлах с известной величиной и формой зерен приобрели особо важное значение.

Фишер [28] вывел уравнение для вычисления коэффициента диффузии по границам зерен. Он исходил из простой модели границы зерна, изображенной на фиг. 153. При этом предполагалось, что граница зерна идет вглубь образца перпендикулярно к поверхности, на которую нанесен тонкий слой диффундирующего вещества, т. е. параллельно направлению диффузии. Ширина границы δ была принята равной $5 \cdot 10^{-8}$ см. Если диффузия по граничной поверхности зерен происходит быстрее, чем объемная диффузия, то возникает градиент концентрации dc/dx и начинается диффузия с границы в направлении оси x вглубь обоих зерен. Линии равной концентрации принимают при этом вид, показанный на фиг. 157.

При решении этой задачи возникает трудность, заключающаяся в том, что диффузия по границам зерен постоянно сопровождается объемной диффузией вглубь зерен и поэтому не может исследоваться самостоятельно, тогда как последняя доступна исследованию совершенно независимо от других видов диффузии. Исходя из этих представлений, Фишер получил выражение для концентрации вблизи границы зерна в точке с координатами x и y в виде

$$c_{xy} = c_0 \exp\left(-\frac{y_1 \sqrt{2}}{4 \sqrt{\pi t_1}}\right) \left[1 - \Psi\left(\frac{x_1}{2 \sqrt{t_1}}\right)\right].$$

В полученном соотношении Ψ — функция ошибок, c_0 — первоначальная концентрация для $y = 0$,

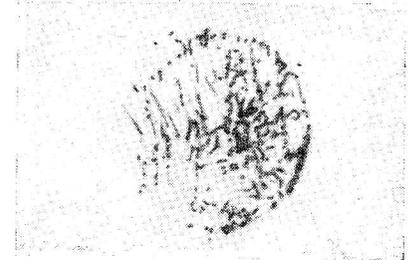
$$t_1 = \frac{D_V t}{\delta^2},$$

$$x_1 = \frac{x}{\delta},$$

$$y_1 = \frac{y}{\delta} \sqrt{\frac{D_B}{D_V}},$$

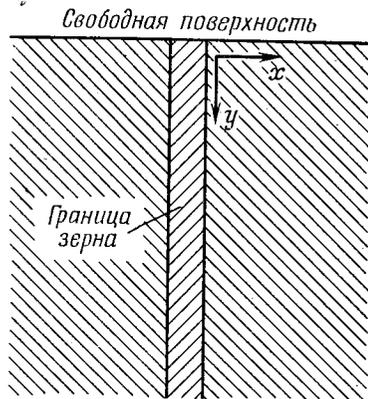
где D_V — коэффициент объемной диффузии, D_B — коэффициент диффузии по границам зерен.

Необходимым условием при выводе этого выражения является малость величины δ , а также постоянство концентрации по всей ширине границы δ ; кроме того, должно выполняться неравенство $D_B \gg D_V$.

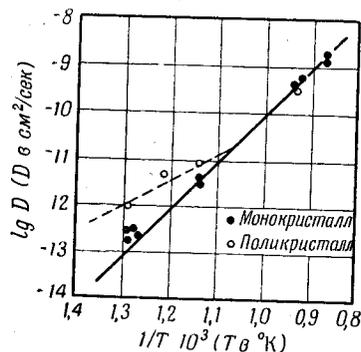


Фиг. 152. Диффузия ThB в висмуте по границам зерен.

Экспериментальным подтверждением этих соображений является уже упомянутая диффузия тория в вольфраме, которую можно разделить на объемную диффузию, диффузию по границам зерен и поверхностную диффузию. В последнее время Гофман и Тернбал [29] показали, что выше 700°C самодиффузия серебра не зависит от того, используется ли серебро в виде монокристалла или же поликристалла. Ниже 700°C коэффициент диффузии в поликристаллическом веществе превышает коэффициент



Фиг. 153. Модель границы зерна (по Фишеру).



Фиг. 154. Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии серебра (по Гофману и Тернбалу).

диффузии в монокристалле. И так как оба коэффициента диффузии известным образом зависят от температуры, а энергия активации для диффузии по границам зерен меньше, чем для объемной диффузии, то первая (диффузия по границам зерен) будет преобладать при низких, вторая же (объемная диффузия) — при высоких температурах. В монокристалле возможна только объемная диффузия, поэтому наблюдение Гофмана и Тернбала можно легко объяснить (фиг. 154). Для коэффициента самодиффузии в монокристалле Гофман и Тернбал получили следующее выражение:

$$D = 0,895 \exp\left(-\frac{45\,950}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

В поликристалле коэффициент диффузии D зависит от степени чистоты материала. При 99,97% Ag

$$D_0 = 0,03 \text{ и } Q = 20\,000,$$

а при 99,999% Ag

$$D_0 = 0,12 \text{ и } Q = 21\,500.$$

В работе [43] было установлено, что коэффициент самодиффузии в поликристаллическом серебре при 543°C зависит от времени диффузионного прогрева, уменьшаясь с ростом последнего. Этот факт находит свое объяснение в том, что в серебре при этой температуре увеличиваются со временем размеры зерен, что ведет к ослаблению диффузии по границам зерен и к преобладанию объемной диффузии.

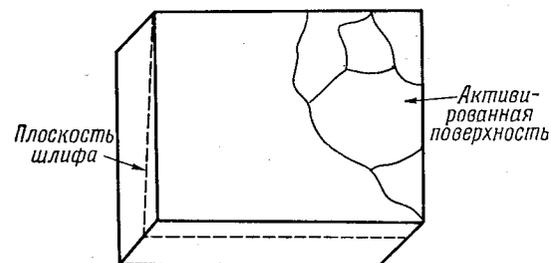
Полученные результаты удовлетворительно согласуются с уравнением Фишера, если предположить, что ширина границы зерна δ равна $5 \cdot 10^{-8}$ см.

Используя выведенное Фишером уравнение, Тернбал [30] вычислил для определенных значений отношения D_B/D_V ту величину зерна, при которой перенос вещества за счет объемной диффузии сравним с переносом вещества, осуществляемым диффузией по границам зерен. Был выбран случай, когда $D_V = 10^{-9}$ см²/сек, координата y рассматриваемой точки равна 0,2 см, концентрация в этой точке равна 15% от c_0 и время $t = 10^5$ сек. Данные, полученные Тернбалом, приведены в табл. 16.

Таблица 16

$\frac{D_B}{D_V}$	10^6	10^5	10^4	10^3
Размер зерна, см	0,26	0,0014	$2,15 \cdot 10^{-5}$	10^{-6}

Гофману и Тернбалу с помощью простого опыта удалось наглядно показать ход диффузии по границам зерен. Опыт был поставлен следующим образом. Одна из поверхностей спеченного поли-



Фиг. 155. К наблюдению диффузии по границам зерен на косом шлифе.

Показано схематически.

кристаллического образца покрывалась тонким слоем радиоактивного серебра, а затем образец подвергался диффузионному отжигу. После отжига приготавливался косошлиф (фиг. 155) и радиографическим методом снимался контактный

отпечаток этого шлифа. Проникновение серебра вглубь образца по границам зерен показано на фиг. 156.

Диффузию по границам зерен можно наблюдать и другим способом. После диффузионного отжига образец шлифуется в направлении, параллельном направлению диффузии, и исследуется распределение концентраций вблизи границы зерна. Обычно ограничиваются установлением положения линий равной концентрации, например посредством травления полученного шлифа. В зависимости от соотношения между объемной диффузией и диффузией по границам зерен линии равной концентрации будут иметь ту или иную форму (фиг. 157). Барнес [31] использовал этот метод для изучения диффузии олова в меди. Ле Клэр [32] непосредственным дифференцированием формулы Фишера (стр. 235) показал, что угол φ между границей зерна и контуром концентрации в точке

Фиг. 156. Авторадиографический отпечаток косо шлифа (по Гофману и Тернбалу).

Фиг. 157. Контур граничной концентрации и граница зерна (по Барнесу).



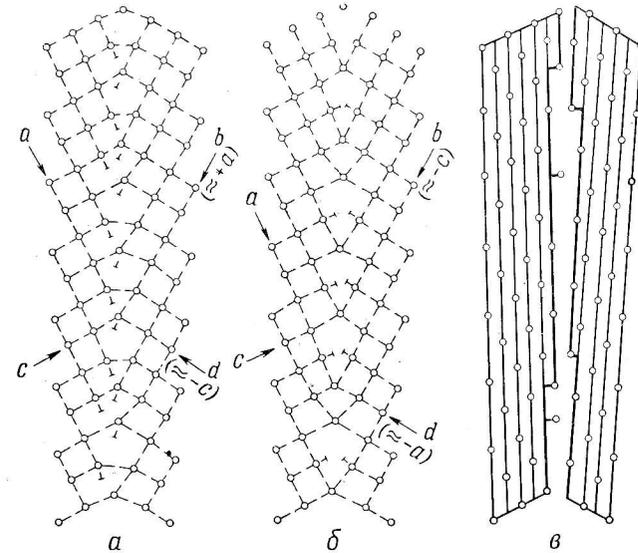
Фиг. 157. Контур граничной концентрации и граница зерна (по Барнесу).

их встречи (фиг. 157) зависит от величины коэффициентов диффузии D_B и D_V и от ширины границы зерна δ следующим образом:

$$\frac{D_B}{D_V} = \frac{1}{\delta} 2 (\pi D_V t)^{1/2} \operatorname{ctg}^2 \varphi.$$

В опытах Барнеса отношение D_B/D_V оказалось равным $8 \cdot 10^5$ при температуре 1000°C .

Вопрос о диффузии по границам зерен связан с проблемой изучения структуры самих границ зерен. Здесь имеется целый ряд теорий, которые представляют для нас интерес лишь постольку, поскольку они могут быть привлечены для решения задач, связанных с процессами диффузии по границам зерен. Прежде всего следует указать на работы Смолуховского [33—35].

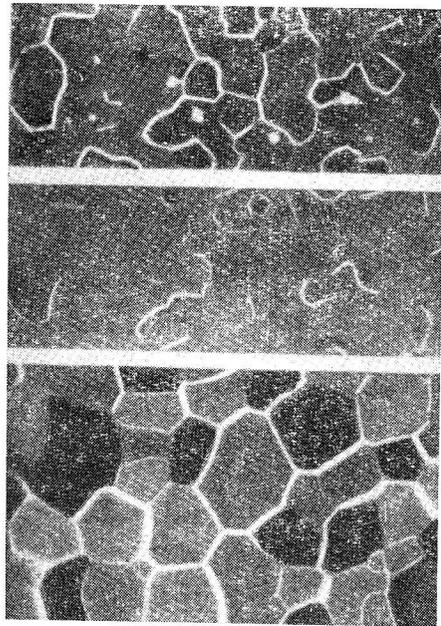


Фиг. 158. Границы зерен, ориентированных различным образом (по Риду и Шокли).

Рид и Шокли [36] сделали предположение, что в том случае, когда углы Θ между ориентациями зерен малы, невелико на границах зерен и число дислокаций, способных объединиться в столбчатые ряды (фиг. 158). Отдельные столбчатые ряды дислокаций вначале совершенно не связаны друг с другом, вследствие чего нельзя ожидать, что диффузия по границам зерен будет происходить быстрее, чем объемная диффузия. При возрастании же разориентировки зерен образуются, согласно Мотту [37, 38], целые области (острова) искажений кристаллической решетки, внутри которых осуществляется быстрый процесс обмена мест.

В соответствии с этим скорость диффузии должна зависеть от угла Θ , который образуют оси двух соприкасающихся друг с другом зерен. Должен существовать некоторый критический угол, вплоть до которого не наступает увеличения общей

диффузии. Для кубической решетки этот угол равен $\sim 20^\circ$. При больших углах диффузия должна возрастать вплоть до максимума при 45° . Если угол между осями кристаллов больше 45° , то наблюдается зеркальное ниспадание кривой, и при 70° вновь достигается значение, соответствующее объемной диффузии. На основании таких представлений могут быть сделаны предположения относительно скорости диффузии и энергии активации.



Фиг. 159. Диффузия по границам зерен (по Смолуховскому).

Увеличение 15х.

При диффузии вдоль границ зерен часть атомов серебра, естественно, проникала и вглубь зерен в направлении, перпендикулярном к исходному направлению диффузии, что нетрудно было установить с помощью последовательного снятия слоев и травления поверхности образца. Определяя всякий раз положение изоконцентрационного контура, удавалось найти то расстояние от поверхности, на котором концентрация атомов серебра имеет определенную величину. Картина различного проникновения серебра в медь по параллельным границам зерен отчетливо видна на фиг. 159. Хотя описанная методика и не позволяла найти численного значения коэффициента диффузии серебра, тем не менее скорость диффузии можно было оценить по измеренной глубине проникновения, т. е. по тому рас-

стоянию от поверхности образца, на котором травление уже не обнаруживало присутствия диффундирующего вещества.

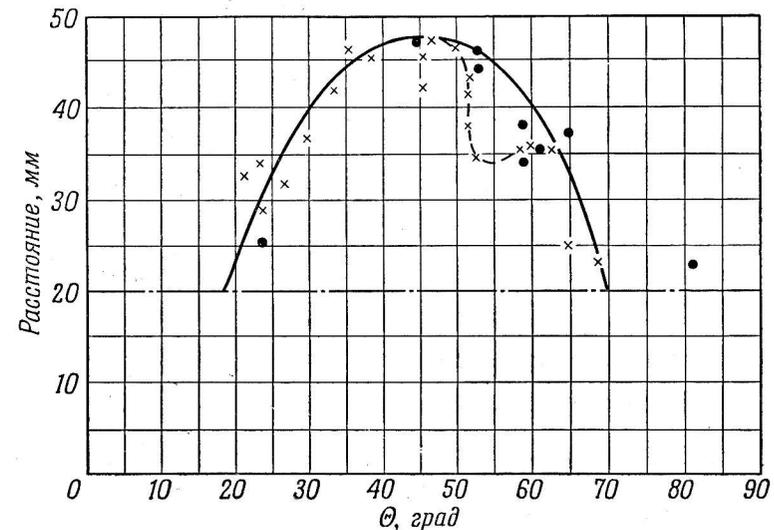
Аналогичные исследования, которые провели Флэнзген и Смолуховский [39, 40] на системе Cu—Zn, также подтвердили правильность сделанных предположений о влиянии структуры зерен на диффузию. Зависимость глубины проникновения Ag в Cu от угла Θ приведена на фиг. 160, а зависимость глубины проникновения Zn

Изложенные выше представления были экспериментально проверены Смолуховским [33—35], использовавшим для этой цели образцы меди, состоявшие из столбчатых кристаллов, ориентированных перпендикулярно к поверхности. При этом одни оси всех зерен были параллельны друг другу, а другие благодаря повороту отдельных зерен образовывали между собой углы Θ . Взаимную ориентацию зерен можно было наблюдать на предварительно протравленной поверхности образцов. В качестве диффундирующего вещества использовалось серебро, атомы которого могли передвигаться частично через кристаллиты, частично вдоль границ зерен.

стоянию от поверхности образца, на котором травление уже не обнаруживало присутствия диффундирующего вещества.

Аналогичные исследования, которые провели Флэнзген и Смолуховский [39, 40] на системе Cu—Zn, также подтвердили правильность сделанных предположений о влиянии структуры зерен на диффузию.

Зависимость глубины проникновения Ag в Cu от угла Θ приведена на фиг. 160, а зависимость глубины проникновения Zn



Фиг. 160. Зависимость глубины проникновения серебра при диффузии по границам зерен меди от величины угла Θ (по Ахтеру и Смолуховскому).

в Cu — на фиг. 161. Нетрудно видеть, что вначале, при малой величине угла, не наблюдается увеличения скорости диффузии, но, начиная с критического угла (20°), она резко возрастает и, согласно теории, достигает максимума при 45° .

Характер температурной зависимости коэффициента диффузии по границам зерен также различен для разных интервалов значений угла Θ . Основываясь на вышеупомянутых теоретических представлениях, т. е. считая, что границы зерен состоят из дислокаций, Смолуховский вывел несколько уравнений, связывающих энергию активации и глубину проникновения с углом Θ . При этом он различал три области изменения угла Θ .

В первой области углов (от нуля до некоторого значения Θ_R) дислокации разделены. Для поверхностно-центрированной кубической решетки $\Theta_R \approx 15^\circ$. Выше Θ_R отдельные дислокации группируются в столбчатые ассоциации. При дальнейшем возрастании

угла θ расстояние между столбиками дислокаций становится в конце концов равным толщине самих столбиков, и, начиная с угла $\theta = \theta_S$, образуются целые области дислокаций, описываемые предложенной Моттом [37, 38] «островной» моделью. Для указанных областей справедливы следующие уравнения, вывода которых мы приводить не будем.

1. Для $\theta < \theta_R$

$$y_V^2 = kt \exp\left(-\frac{Q_V}{RT}\right),$$

где y_V — глубина проникновения, Q_V — энергия активации объемной диффузии, k — постоянная. В этом случае имеет место только объемная диффузия.

2. Для $\theta_S < \theta < 45^\circ$, когда появляются целые области (острова) искаженных поверхностей,

$$y_S^2 = kVt \exp\left(-\frac{Q_B - \frac{1}{2}Q_V}{RT}\right),$$

где Q_B — энергия активации на границе зерна.

3. Для $\theta \approx \theta_R$, когда образуются отдельные, друг с другом не связанные ряды дислокаций, получается

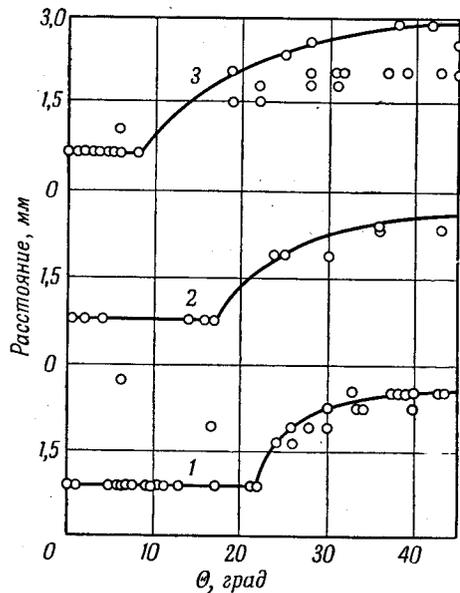
сложное выражение, в котором роль кажущейся энергии активации играет величина $Q_B - Q_V$.

4. Для $\theta_R < \theta < \theta_S$, т. е. в области, лежащей между областями 2 и 3, кажущаяся энергия активации определяется выражением

$$\left(Q_B - \frac{1}{2}Q_V\right) + qA(Q_B - Q_V)(1 + qA)^{-1};$$

здесь q — некоторая функция, изменяющаяся от 0 до 1 в интервале между областями 2 и 3. Величина A представляется сложным выражением, в которое входят D_V и ширина δ рядов дислокаций.

Существенным является то, что с помощью приведенных выше соотношений можно количественно представить диффузию



Фиг. 161. Зависимость глубины проникновения цинка при диффузии по границам зерен меди от величины угла θ (по Флэнэген и Смолюховскому).

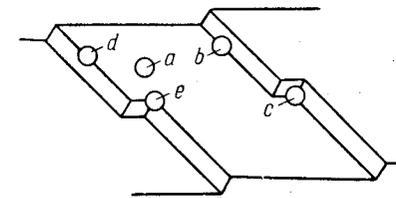
1 — 146 час, $T = 649^\circ \text{C}$; 2 — 332 час, $T = 593^\circ \text{C}$; 3 — 664 час, $T = 550^\circ \text{C}$.

цинка в меди, кристаллизованной в виде отдельных столбиков. При этом энергии активации, найденные экспериментально, хорошо согласуются с вычисленными (табл. 17).

Таблица 17

Угол, град	Энергия активации, кал/г-атом	
	экспериментальное значение	теоретическое значение
25	1960	2160
30	4050	4000
35	7210	7200
40	7500	7500
45	7500	7500

Представленные в табл. 17 значения относятся к кажущейся энергии активации, которая в соответствии с вышеприведенными уравнениями связана с Q_V и Q_B . Следует еще упомянуть, что эта кажущаяся энергия активации для $Q_B < \frac{1}{2}Q_V$ в областях 2 и 3 всегда отрицательна. Однако отрицательным значениям энергии активации нельзя приписывать какого-либо физического смысла, поскольку в тех условиях, при которых они появляются, преобладающую роль играет объемная диффузия.



Фиг. 162. Положения атома на поверхности кристалла.

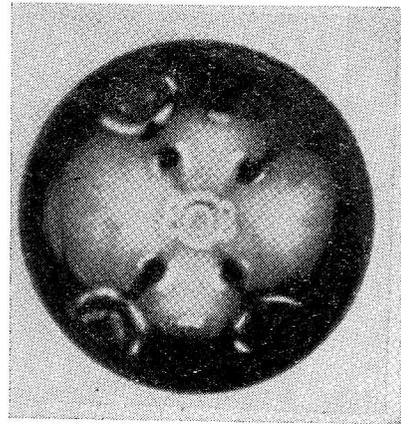
Как уже указывалось на стр. 95, можно составить некоторое представление о поверхностной диффузии, если, согласно Странскому и Сурману [41], рассчитать величину энергии активации для различных положений атома на поверхности и высоту тех энергетических барьеров, которые атому нужно преодолеть при переходе из одного положения в другое.

Таблица 18

Плоскость	Положение	Энергия активации, кал/г-атом	Седлообразная потенциальная яма	Энергия активации, кал/г-атом
011	a	113 500	a	101 100
	a ₁	133 900	b	123 800
	c	202 700	c	90 600
001	d		d	95 400
	a	168 000	a	90 300
	c	187 500	b	104 000

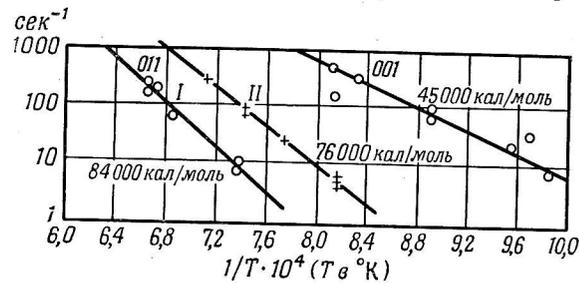
На фиг. 162 еще раз показаны некоторые возможные положения атомов на поверхности кристалла. В табл. 18 для атомов

вольфрама приведены соответствующие этим положениям значения энергии активации, которые еще понадобятся нам в дальнейшем. Положение a соответствует пространственному построению кубической объемно-центрированной решетки. Однако следует считать, что на плоскости (011) самое стабильное положение a_1 занимает единственный атом, располагающийся над тремя атомами подложки.



Фиг. 163. Вольфрам, напыленный вновь на заполненную плоскость (011) при комнатной температуре (по Мюллеру).

то вначале образуется ассоциация атомов, называемая формой роста. Эта форма при нагревании переходит в другую, так называемую форму отжига (фиг. 163). Такой переход можно



Фиг. 164. Зависимость величины, обратной длительности перехода одной формы в другую, от $1/T$ (по Мюллеру).

I — конденсация на нагретой поверхности; II — конденсация на холодной поверхности.

непосредственно наблюдать в электронном проекторе. Если отложить на графике величину, обратную длительности перехода одной формы в другую, в функции от $1/T$, то получится прямая

линия, из наклона которой нетрудно найти энергию активации (фиг. 164). Мюллер сопоставил эти значения с вычисленными энергиями активации, относящимися к соответствующему переходу (см. табл. 19).

Таблица 19

Плоскость	Переходы		Энергия активации	
	положение	седлообразная потенциальная яма	$Q_{\text{вычисл.}}$ кал/г-атом	$Q_{\text{эксп.}}$ кал г-атом
011	a_1	a	32 600	$30\,000 \pm 4\,000$
	c	b	49 000	$80\,000 \pm 8\,000$
	c	d	112 000	
001	c	e	107 000	$106\,500 \pm 8\,000$
	c	b	98 300	$85\,000 \pm 2\,000$

В первых двух случаях кажущиеся энергии активации можно однозначно приписать соответствующим переходам. В случаях 3 и 4 вычисленные энергии лежат слишком близко друг к другу, чтобы опытным путем можно было решить, какому из этих переходов, похожих друг на друга, соответствует наблюдаемое явление. Ряд других возможных переходов можно исключить с самого начала; чтобы не перегружать таблицу, эти переходы не приводятся. Теплота активации 45 000 кал/моль (фиг. 164) не укладывается в ряду вычисленных энергий. Мюллер приписывает ее сложному переходу, в котором принимает участие много атомов. Следует отметить, что электронный проектор очень полезен при исследовании перемещения отдельных атомов на поверхности кристаллической решетки.

Когда рукопись этой книги была закончена, в печати появились три сообщения Дрекслера.

В первом из них [44] рассматривается вопрос об энергии связи примесных атомов, находящихся в различных потенциальных ямах на поверхностях объемно-центрированных кубических кристаллов, и теоретически выводятся выражения для энергий, необходимых для осуществления процесса обмена мест в различных направлениях от этих потенциальных ям.

Во втором сообщении [45] на примере диффузии Ba на монокристалле вольфрама, используемом в качестве острия в электронном проекторе, показано, что преимущественные направления перемещения атомов бария, определяемые экспериментально, находятся в согласии с вычисленными теоретически. Опыты проводились на пленках, достигавших в пределе толщины

одноатомного слоя. В случае же более толстых пленок не наблюдается специфической зависимости от направления.

Из преимущественного расположения напыленных атомов вольфрама на определенных поверхностях вольфрамового острия можно получить некоторые сведения о поверхностной диффузии на кристалле. Атомы, попадающие из газовой фазы на плоскость, на которой положения равновесия соответствуют сравнительно менее глубоким потенциальным ямам, могут переместиться на соседнюю поверхность, где их положение энергетически более выгодно. Тем самым исходная плоскость растет на своих краях. Это имеет место, например, для плоскости (112). Асимметрия растущих краев плоскости позволяет определить преимущественные направления поверхностной диффузии. Направление диффузии атомов тория на вольфраме [111], установленное в работе [47], находится в согласии с теоретическими соображениями.

Наибольший интерес представляют для нас результаты, изложенные в третьем сообщении Дрексlera [46]. Так как максимуму эмиссии соответствует коэффициент покрытия поверхности, равный 0,65, то по изменению эмиссии во времени можно рассчитать величину коэффициента поверхностной диффузии. При этом длительность перехода атомов из одного состояния в другое можно непосредственно установить с помощью электронного проектора. Опыт Дрексlera сводился к тому, что для каждой поверхности подбиралась такая температура, чтобы коэффициент диффузии равнялся $2,6 \cdot 10^{-12}$ см²/сек. Коэффициенты диффузии бария при 600° К на вольфрамовых поверхностях в

Таблица 20

Диффузия Ва по поверхности W

Плоскость	T_D , °К	Энергия активации			$D_{600^\circ \text{К}} \cdot 10^{14}$, см ² /сек
		$Q_{\text{эксп.}}^{\text{эв}}$	$Q_{\text{теор.}}^{\text{эв}}$	$Q_{\text{эксп.}}^{\text{кал/г-атом}}$	
110	~ 260	~ 0,20	0,19	4 700	~ 60 000
122	310	0,24	0,22	5 500	34 000
120	600	0,50	0,46	12 000	320
111	590	0,50	0,47	12 000	260
001	800	0,66	0,65	15 000	8,3
112	~ 900	~ 0,76	~ 0,73	17 000	~ 1,8
120 (поперечн.)	—	1,45	1,34	34 000	—

преимущественных направлениях приведены в табл. 20. При пересчете на эту температуру можно использовать теоретически вычисленные значения энергий активации, поскольку опыты, про-

дившиеся при различных температурах, показали, что эти значения мало отличаются от тех, которые определены экспериментально. Так как далее было замечено, что для всех поверхностей выражение Q/D имеет одно и то же значение, то это должно быть справедливо и для коэффициента D_0 . Тем самым коэффициент D_0 также поддается определению. В результате для поверхностной диффузии бария на монокристаллах вольфрама получается соотношение

$$D = 6,3 \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right).$$

Хотя этот метод позволяет определить коэффициент поверхностной диффузии лишь для бария на вольфраме и, возможно, еще для некоторых сочетаний элементов, тем не менее результаты, полученные этим методом, имеют первостепенное значение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Volmer M. u. Mitarbeiter, Zs. Phys. Chem., **115**, 239 (1925).
2. Volmer M. u. Mitarbeiter, Zs. Phys. Chem., **119**, 46 (1926).
3. Volmer M. u. Mitarbeiter, Zs. Phys., **7**, 1, 13 (1921).
4. Seith W., Aten A. H. W., Zs. Phys. Chem., **10B**, 296 (1930).
5. Chamié T., Journ. Phys. Rad., **10**, 1344 (1932).
6. Jedrzejowski H., Compt. Rend., **194**, 1340 (1932).
7. Schwarz K., Zs. Phys. Chem., **168A**, 241 (1934).
8. Fraunfelder H., Helv. Phys. Acta, **23**, 347 (1950).
9. Nickerson R. A., Parker E. R., Trans. Amer. Soc. Metals, **42**, 376 (1950).
10. Clausing P., Physica, Haag, **7**, 193 (1927).
11. Geiss W., Van Liempt J. A. M., Zs. anorg. Chem., **168**, 107 (1928).
12. Van Liempt J. A. M., Metallwirtsch., **7**, 558 (1928).
13. Van Liempt J. A. M., Zs. Metallkunde, **16**, 317 (1924).
14. Zwikker C., Physica, Haag, **7**, 189 (1927).
15. Van Arkel A. E., Metallwirtsch., **7**, 656 (1928).
16. Becker A., Trans. Electrochem. Soc., **55**, 153 (1929).
17. Brattain W. H., Becker A., Phys. Rev., **43**, 428 (1933).
18. Лукирский П. И., Созина А. Н., Векшинский С. А., Царева Т. В., Zs. Phys., **71**, 306 (1931).
19. Bosworth R. C. L., Proc. Roy. Soc., **150A**, 58 (1935).
20. Langmuir J., Taylor J. B., Phys. Rev., **40**, 463 (1932).
21. Langmuir J., Taylor J. B., Phys. Rev., **44**, 423 (1933).
22. Fonda, Young, Walker, Physics, **4**, 1 (1933).
23. Langmuir J., Zs. angew. Chem., **46**, 719 (1933).
24. Mehl R. F., AIME techn. Publ., **726**, 23 (1936).
25. Mehl R. F., Trans. AIME, **122**, 11 (1936).
26. Graf L., Zs. Metallforsch., **38**, 191 (1947).

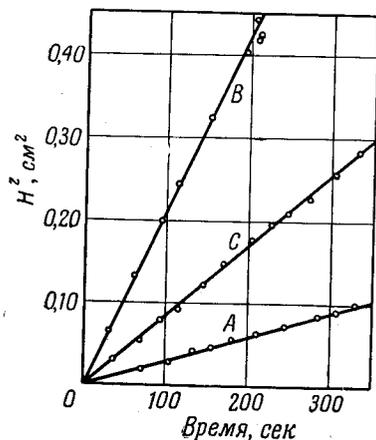
27. Seith W., Keil A., Zs. Metallkunde, 26, 68 (1934).
28. Fisher J. C., Journ. Appl. Phys., 22, 74 (1951).
29. Hoffmann R. E., Turnbull D., Journ. Appl. Phys., 22, 634 (1951).
30. Turnbull D., Atom Movements, Amer. Soc. Metals, 1951.
31. Barnes R. S., Nature, 166, 1032 (1950).
32. Le Claire A. D., Phil. Mag., 42, 468 (1951).
33. Achter M. R., Smoluchowski R., Journ. Appl. Phys., 22, 1260 (1951).
34. Smoluchowski R., Phys. Rev., 87, 482 (1950).
35. Imperfections in nearly perfect Crystals, Nat. Res. Council. Rubl., 1952, S. 451.
36. Read W. T., Shockley W., Phys. Rev., 78, 275 (1950).
37. Mott N. F., Proc. Phys. Soc., 60, 391 (1948).
38. Mott N. F., Proc. Phys. Soc., 64, 729 (1950).
39. Flanagan R., Smoluchowski R., Journ. Appl. Phys., 23, 785 (1952).
40. Flanagan R., Smoluchowski R., Journ. Appl. Phys., 23, 357 (1952).
41. Stranski, Suhrmann R., Ann. d. Phys., 1, 153 (1947).
42. Müller E. W., Zs. Phys., 126, 642 (1949).
43. Johnson R. D., Mangio C. A., U. S. Atomic Energy Commission Publ. BMI-851, 1953.
44. Drechsler M., Zs. Elektrochem., 58, 327 (1954).
45. Drechsler M., Zs. Elektrochem., 58, 334 (1954).
46. Drechsler M., Zs. Electrochem., 58, 340 (1954).
47. Ahearn J. A., Becker J. H., Phys. Rev., 54, 448 (1938).
48. Okkerse B., Acta Metall., 2, 551 (1954).

ДИФФУЗИЯ РАСТЕКАНИЯ

Под диффузией растекания следует понимать такого рода процессы, при которых жидкие металлы растекаются на поверхности твердого металла, и при этом происходят интерметаллические реакции. Таким образом, диффузия растекания не сводится к простому смачиванию, а является более сложным процессом. Так, опыт, приводимый Планком [1] в качестве примера диффузии в твердом состоянии, является типичным случаем диффузии растекания. Этот опыт состоит в следующем. Свинцовую палочку, имеющую форму сифона, погружают коротким концом в сосуд со ртутью, в то время как длинный конец ее свисает через край, и под этот конец подставляют пустой сосуд. Ртуть поднимается по поверхности свинца и медленно стекает в нижний сосуд. Об объемной диффузии ртути в свинце не может быть здесь и речи, поскольку внутренние области свинцовой палочки при исследовании оказываются совершенно свободными от ртути. Опыт интересен уже в том отношении, что он показывает, как влияет сила тяжести на слой ртути, растекающейся на поверхности. Кстати, толщина этого слоя слишком велика для того, чтобы можно было говорить об обычной адсорбции.

Аналогичные исследования проводились и на системе Sn—Hg [2]. Небольшой оловянный стержень погружался своим основанием в ртуть, и по поверхности стержня перемещалась образовавшаяся амальгама. Перемещение было пропорционально при этом квадратному корню из времени, так что величина x^2/t могла рассматриваться как мера скорости диффузии ртути. Этот закон остается справедливым до тех пор, пока в сосуде есть еще ртуть [3]. Аналогичное явление наблюдается и для больших плоскостей, например в случае погружения одним концом в ртуть оловянной фольги. В работе [2] указывается, что скорость диффузии растекания резко зависит от свойств поверхности. Так, будучи минимальной на грубо обработанной поверхности, она возрастает на поверхности, шлифованной тончайшим наждаком, и достигает наибольшей величины на поверхности, полированной до максимального блеска. При этом отношение скоростей растекания равно 1,0 : 2,8 : 7,0 (фиг. 165). Энергия активации, вычисленная из температурной зависимости величины x^2/t , для грубо

обработанных поверхностей составляет 1920 кал/моль при температурах от 2 до 90°С. Она, как и ожидалось, меньше тех значений энергии активации, которые встречаются при диффузии в твердом состоянии. Большую скорость растекания на полированных поверхностях можно объяснить тем, что такие поверхности обладают исключительно мелкозернистой структурой и в свежем, нерекристаллизованном состоянии имеют весьма деформированную кристаллическую решетку, так что их можно считать квазижидкими [4]. Диффузию растекания можно проследить таким же образом и на поверхности амальгамы (с 8 ат. % Sn). Скорость растекания по порядку величины в этом случае та же самая; интересно, однако, что с ростом температуры она уменьшается. Если растекание ртути на олове происходит не на воздухе, а в какой-либо другой среде, например в воде или в жидком парафине, то скорость процесса несколько меняется.



Фиг. 165. Растекание ртути на олове (по Олти и Кларку).

А — поверхность грубо обработанная; В — поверхность отполированная; С — поверхность отшлифованная.

Бугаков и Брежнева [5] наблюдали анизотропию диффузии растекания. Они измеряли скорость растекания капель ртути на различных гранях кристаллов цинка и кадмия. Образующиеся при этом амальгамы при растекании на базисных плоскостях имеют круглую форму, а на перпендикулярных плоскостях — эллиптическую. Измерялись оси эллипсов и определялось их отношение при различных температурах. Анизотропия оказалась не очень значительной, притом с ростом температуры она убывала.

Объемная диффузия ртути в цинк, происходящая одновременно с растеканием, и анизотропия ее были изучены Большаниной и Рыбалко [6].

Следует упомянуть еще и о том, что анизотропию растекания амальгамы на поверхности олова или свинца можно вызвать и с помощью деформации. На прокатанной оловянной фольге при нанесении капель ртути образуются амальгамные слои, имеющие

форму эллипсов, отношение осей которых зависит от степени прокатки [7].

Герлах указал на то обстоятельство, что при проникновении ртути в олово мы не имеем дела с диффузией, понимаемой в обычном смысле слова, поскольку в этом случае полного выравнивания концентраций не происходит. Растекание прекращается тогда, когда в амальгаме устанавливается определенная равномерная концентрация. При комнатной температуре эта величина составляет 11,8% Hg в Sn [8]. Она лежит в области гомогенности гексагонального типа кристаллов, простирающейся от 8 до 35 ат. %. Таким образом, величина 11,8% Hg не соответствует какой-либо заранее выделенной концентрации на диаграмме состояний. На границе между гексагональной амальгамой и тетрагональными кристаллами олова концентрация спадает скачком до нуля. Следовательно, мы имеем здесь дело не с действительной анизотропией диффузии, а, по-видимому, с различной «уязвимостью» тетрагональной решетки олова в разных направлениях, в то время как диффузия, приводящая к выравниванию концентраций внутри амальгамы, не является анизотропной. Вопрос о том, в какой мере жидкая фаза играет роль в описанных выше опытах, не ясен, однако в связи с уже сказанным он имеет лишь второстепенное значение. Тот факт, что речь здесь идет в первую очередь о поверхностных явлениях, вытекает из исследований Олти и Кларка [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Plank E. W., Journ. chem. Educat., 9, 317 (1932).
2. Alty T., Clark A. R., Trans. Farad. Soc., 31, 648 (1935).
3. Prügel H., Zs. Metallkunde, 30, 25 (1938).
4. Cochran W., Proc. Roy. Soc., 166A, 228 (1938).
5. Бугаков В. З., Брежнева Н., ЖТФ, V, 9, 1632 (1935).
6. Большанина Н. А., Рыбалко Ф. П., ЖЭТФ, сер А7, 312 (1937).
7. Gerlach W., S.-B. Bayer. Akad. Wiss., math.-phys. Klasse, 1930, 223.
8. Spiers F. W., Phil. Mag., 15, 1048 (1933).

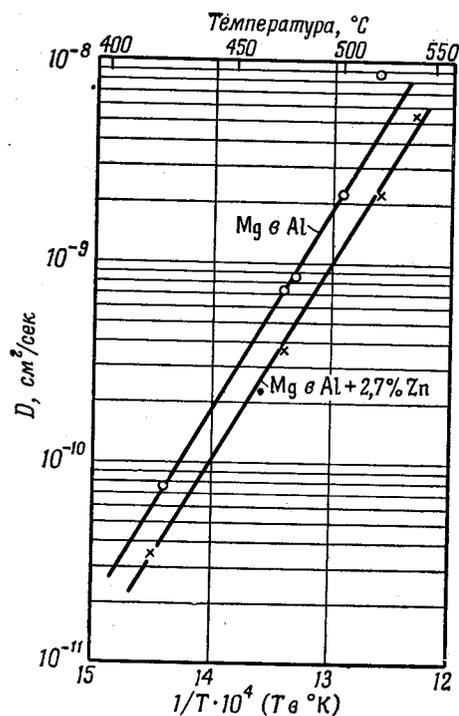
Таблица 21

Анизотропия диффузии ртути на поверхности цинка

t, °C	$\frac{r_1}{r_2}$	$(\frac{r_1}{r_2})^2$
50	0,70	0,49
100	0,72	0,51
150	0,75	0,56
200	0,89	0,79

**ВЛИЯНИЕ ТРЕТЬЕЙ КОМПОНЕНТЫ
НА ДИФФУЗИЮ**

Изучение влияния третьей легирующей компоненты на диффузию представляет интерес, так как дает возможность оценить влияние примесей¹⁾. В ранних опытах по диффузии часто использовались исходные материалы, степень чистоты которых не была известна, поэтому вопрос о том, в какой мере примеси искажали результаты приведенных опытов, несомненно заслуживает внимания.

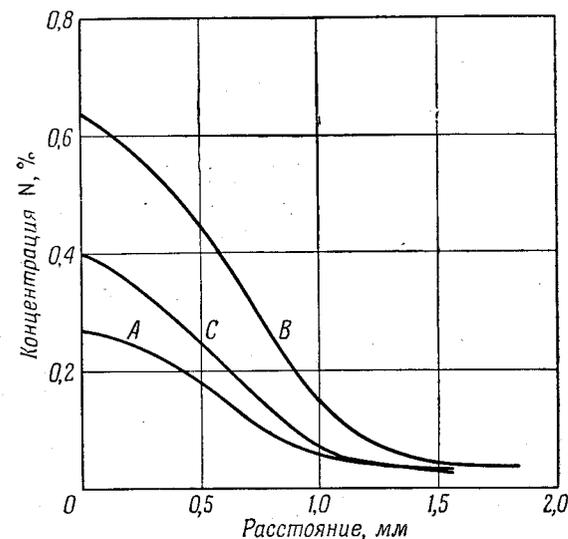


Фиг. 166. Влияние добавки цинка на коэффициент диффузии магния в алюминии (по Бунгардту и Болленрату).

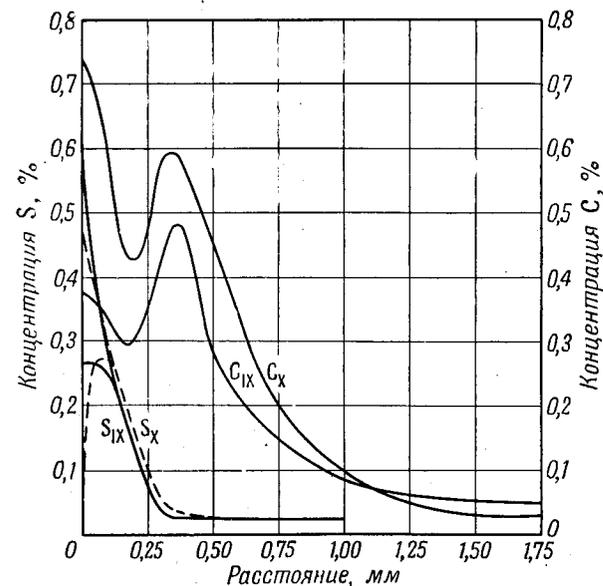
Влияние некоторых элементов на диффузию углерода в железе рассматривалось в ранних систематических исследованиях

¹⁾ Роль третьей компоненты в процессах диффузии представляет существенный интерес не только для оценки влияния примесей, но и для теории твердого тела, а также для решения ряда прикладных задач. — Прим. ред.

Грубе и Еделе [1] исследовали воздействие добавки 0,5% Mn к никелю на диффузию меди в никель. Оказалось, что коэффициент диффузии меди в никель при температуре 1000°С уменьшается за счет добавления марганца примерно на 1/3. Бунгардт и Болленрат [2] исследовали процесс проникновения магния в чистый алюминий и в алюминий, содержащий 2,7% цинка. Их результаты, представленные на фиг. 166, показывают, что цинк значительно понижает величину коэффициента диффузии.

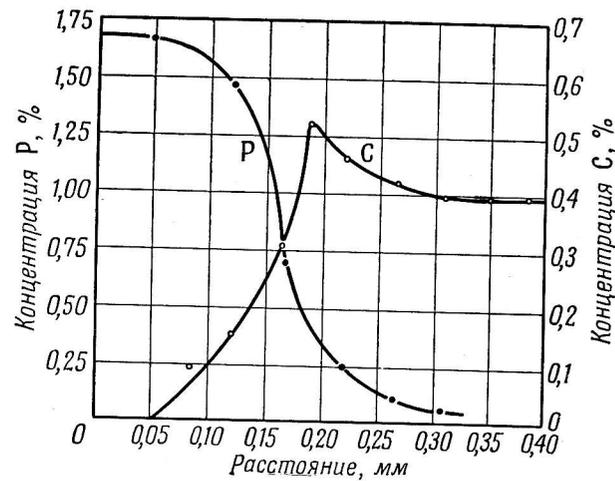


Фиг. 167. Кривые $c = f(x)$ в случае диффузии азота в железе при температуре 900°С (по Брэмлю). А — шведское железо; В — железо армо; С — сталь. $t = 20$ час, $T = 900^\circ\text{C}$.



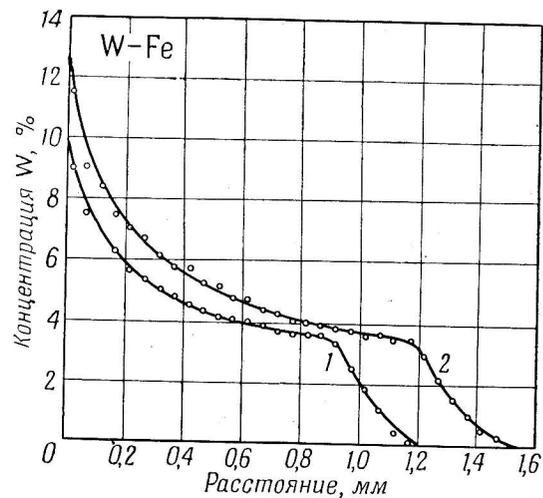
Фиг. 168. Кривые $c = f(x)$ для двух образцов железа (по Брэмлю).

Вначале образцы были сульфированы, а затем науглерожены.



Ф и г. 169. Кривые $c = f(x)$ для образца $Fe + 0,40\% C$ (по Брэмли).

Образец был фосфорирован в течение 80 час при температуре $1000^{\circ}C$.



Ф и г. 170. Кривые $c = f(x)$ в случае диффузии вольфрама в техническое железо (по Грубе).

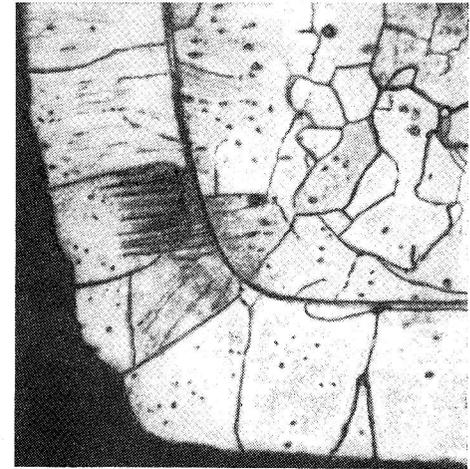
Кривая 1 — $t = 48$ час; кривая 2 — $t = 72$ час. $T = 1330^{\circ}C$.

Худремона и Шрадера [3]. Однако эти исследователи ограничились лишь определением данных, важных в техническом отношении, таких, как глубина проникновения и поверхностная твердость, и поэтому полученные ими результаты будут приведены ниже, в гл. 18.

Заслуживают внимания также работы Брэмли и сотрудников [4], изучавших взаимное влияние углерода, серы, кремния, кислорода, азота и фосфора на диффузию в железе. Авторы пришли к заключению, что углерод увеличивает скорость перемещения азота, кислород же затрудняет диффузию углерода в железе. Последнее обстоятельство иллюстрируется тем фактом, что железо армко, содержащее приблизительно $0,09\%$ кислорода, науглероживается труднее, чем, например, шведское железо, выплавленное на древесном угле. Напротив, азотирование железа ускоряется добавлением малых количеств кислорода.

На фиг. 167—169 приведены концентрационные кривые для случаев азотирования железа, содержащего кислород, науглероживания железа, содержащего серу, и фосфорирования железа, содержащего углерод. Кривые, изображенные на фиг. 168 и 169, имеют отчетливые максимумы, происхождение которых вначале оставалось неясным. Иногда получалось так, будто первоначальная примесь резко оттеснялась диффундирующей примесью вглубь образца. Предположение о том, что, например, углерод влияет на растворимость фосфора в железе и наоборот, по-видимому, лишено оснований. Более подробно этот вопрос рассматривается ниже (стр. 262).

Грубе и сотрудники [5—7] наблюдали излом на концентрационных кривых диффузии вольфрама и молибдена в техническое железо. Этот излом всегда лежал вблизи $4\% W$ (фиг. 170). В случае диффузии в электролитическое железо концентрационные кривые имели обычный вид.



Ф и г. 171. Шлиф диффузионной зоны при диффузии хрома в железо с малым содержанием углерода (по Беккеру, Гертелю и Кастеру).



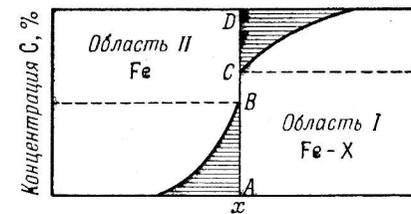
Фиг. 172. Косой шлиф (см. фиг. 171).

Беккер, Гертель и Кастер [8] получили аналогичные кривые для диффузии хрома в железо с малым содержанием углерода. Фотография шлифа (фиг. 171) показывает, что образовавшийся благодаря диффузии сплав Fe—Cr отделен узкой зоной от области исходной структуры. Косой шлиф (наклон 0,005:1) позволяет изучить всю структуру легированного слоя (фиг. 172). В отличие от сплава Fe—Cr, свободного от углерода, данный сплав состоит из ряда слоев. Это объясняется тем, что соотношение компонент в нем соответствует эвтектике. Действительно, шлиф образца с тройной эвтектикой Fe—Cr—C дает такую же картину. Чтобы разобраться в этом вопросе, необходимо изучить характер распределения углерода в полученном сплаве, но такого опыта, к сожалению, пока еще не сделано.

Корнелиус [9] указывает, что при диффузии кремния в сталь углерод также оттесняется диффундирующим кремнием. Когда внутренние области образца насыщаются углеродом, выделяется перлит.

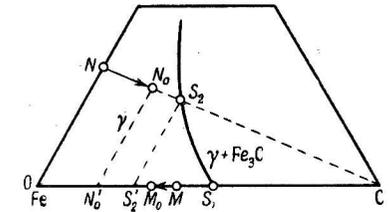
Чтобы лучше понять описанные выше явления, Зайт и Баршат [10] исследовали диффузию углерода в железо, содержащее вторую металлическую компоненту, например Co, Ni, Cu или Cr. Чтобы не готовить всякий раз тройную систему Fe + C + X (X = Co, Ni, Cu, Cr), соединились вместе двойные сплавы Fe—Cu и Fe—X. Тем самым задача несколько усложнялась по сравнению с исследованием бинарных систем. Существенным здесь является то, что скорость диффузии кобальта, никеля, меди и хрома на несколько порядков величины меньше, чем углерода. Мы можем в первом приближении принять, что при диффузии этих элементов граница между обоими полупространствами не смазывается. Хотя обе области диффузии с точки зрения металловедения принадлежат к одной и той же фазе, все же в данном случае следует говорить о диффузии вещества в двух несмешивающихся растворителях [11].

Кривая $c = f(x)$ в этом случае, вероятно, имеет вид, изображенный на фиг. 173, причем предполагается, что растворимость в области I больше, чем в области II, и что коэффициент диффузии в области I также больше, чем в области II. Для уяснения этого вопроса проследим ход диффузии в тройной системе, диаграмма которой схематически изображена на фиг. 174. В левом углу находится чистое железо, в правом — углерод. Вершина треугольника, не изображенная на фиг. 174, соответствует



Фиг. 173. Диффузия углерода из чистого железа в бинарный сплав Fe—X.

Показано схематически.



Фиг. 174. Диффузия в тройной системе.

Показано схематически.

чистой третьей компоненте X. Пусть слева от линии $S_1—S_2$ располагается гомогенная область твердых растворов. В качестве исходного здесь использован сплав Fe—C, соответствующий точке M. Этот сплав соединяется со сплавом Fe—X, состав которого соответствует точке N. В процессе диффузии на стороне сплава Fe—C концентрация углерода будет уменьшаться и соответствующая точка будет перемещаться по основанию OC влево. В области Fe—X отношение Fe к X остается постоянным; благодаря диффузии углерода образуются сплавы, которые надо искать на линии, соединяющей N и C. Теперь надо ответить на вопрос: какие концентрации установятся с обеих сторон граничной поверхности? Если растворимость диффундирующего вещества C в двух соприкасающихся средах Fe и Fe—X неодинакова, то нельзя ожидать, что на граничной поверхности будет иметь место постоянный переход. Обе ветви кривой будут пересекать поверхность раздела в точках, положение которых определяется отношением растворимостей. На основании этого для фиг. 173 можно написать

$$AB : AC = L_{II} : L_I,$$

что соответствует закону распределения Нернста при идеальных условиях. На фиг. 174 эти концентрации обозначены M_0 и N_0 . Концентрация углерода на основании OC обозначена N_0' ,

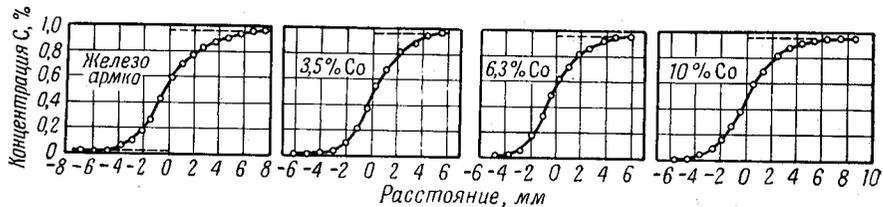
а концентрация углерода, соответствующая точке S_2 , на основании OC обозначена S_2' . Здесь справедливо соотношение

$$M_0 : N'_0 = S_1 : S_2',$$

причем

$$M_0 = AC \text{ и } N'_0 = AB.$$

Однако таким образом концентрации с обеих сторон первоначальной границы однозначно не определяются. Для этого

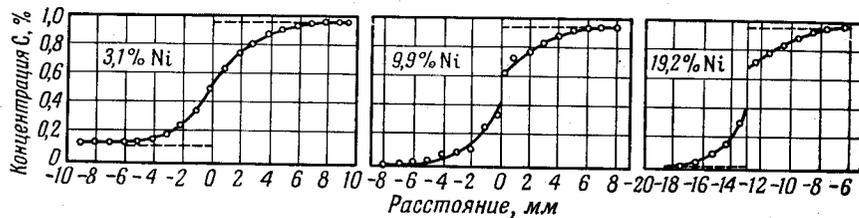


Фиг. 175. Диффузия углерода в железо, содержащее кобальт.

необходимо еще, чтобы выполнялось второе условие, получаемое из распределения концентрации при диффузии вещества в двух несмешивающихся растворителях. Для концентрации на границе имеем

$$AB : CD = \sqrt{D_I} : \sqrt{D_{II}},$$

где D_I и D_{II} — коэффициенты диффузии в областях I и II , причем предполагается, что эти коэффициенты не зависят от концентрации. Так как, далее, $AC + CD$ равно исходной концентрации, то концентрации на граничной поверхности можно вычислить лишь при знании обоих коэффициентов диффузии и растворимостей.



Фиг. 176. Диффузия углерода в железо, содержащее никель.

Экспериментальные данные, полученные на системах Fe—Co и Fe—Ni, представлены на фиг. 175 и 176. Сразу же видно, что сделанные предположения выполняются не только качественно — количественное совпадение также удовлетворительно. Получаются, например, следующие значения:

при 9,9% Со и температуре 940° С

$$D_I = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}, \quad D_{II} = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$AC : AB = 1,13, \quad L_I : L_{II} = 1,10,$$

$$AB : CD = 1,18, \quad \sqrt{D_I} : \sqrt{D_{II}} = 1,2;$$

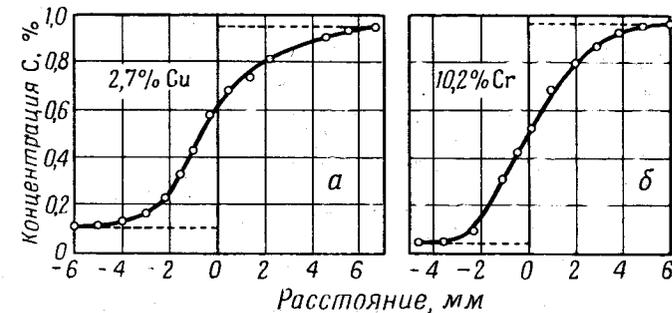
при 19,2% Ni и температуре 940° С

$$D_I = 4,6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}, \quad D_{II} = 2,6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$AC : AB = 1,70, \quad L_I : L_{II} = 1,63,$$

$$AB : CD = 1,34, \quad \sqrt{D_I} : \sqrt{D_{II}} = 1,3.$$

Для систем Fe—Cu—C и Fe—Cr—C справедливы иные соотношения, поскольку тройные диаграммы состояний не соответствуют фиг. 174. В случае сплава с 2,7% Cu (фиг. 177, а) не

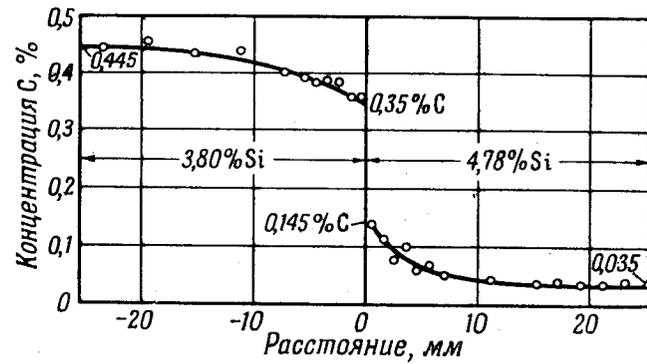


Фиг. 177. Диффузия углерода в железо, содержащее медь (а) и хром (б).

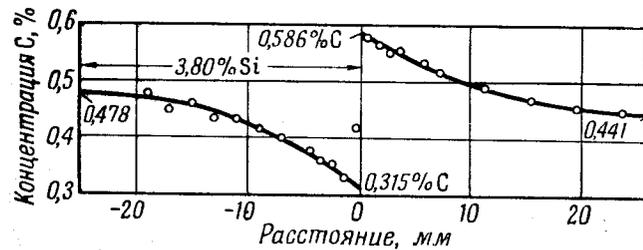
наблюдается скачка концентрации, так как растворимость углерода здесь не изменяется. На фиг. 177, б показана концентрационная кривая, получающаяся при использовании сплава с 10,2% Cr. Здесь наши предположения уже более не справедливы, поскольку две различные гетерогенные фазовые области примыкают к γ -твердому раствору.

Аналогичные явления наблюдал Даркен [12] в случае диффузии С из сплава Fe + 3,80% Si в сплав Fe + 4,78% Si (фиг. 178). Соединяя друг с другом сплавы, у которых растворимость углерода в области I была меньше, чем в области II , он даже смог показать, что на граничной поверхности возможен скачок к более высоким концентрациям. Даркен называет это явление «up hill diffusion», т. е. отрицательной диффузией (см. стр. 152 и фиг. 179—181). Даркен указывает, что причиной такого поведения является различная активность углерода в обоих сплавах.

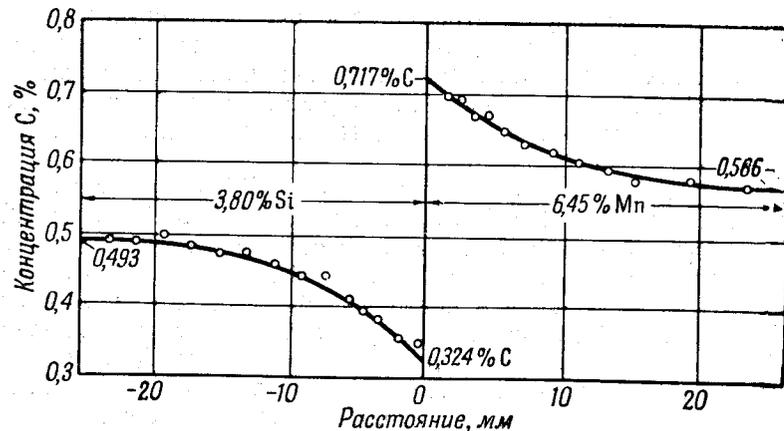
Дальнейшие исследования в этом направлении были выполнены Зайтом и Вефером [13], которые рассчитали некоторые



Фиг. 178. Диффузия углерода в двух сортах стали с различным содержанием кремния (по Даркену).

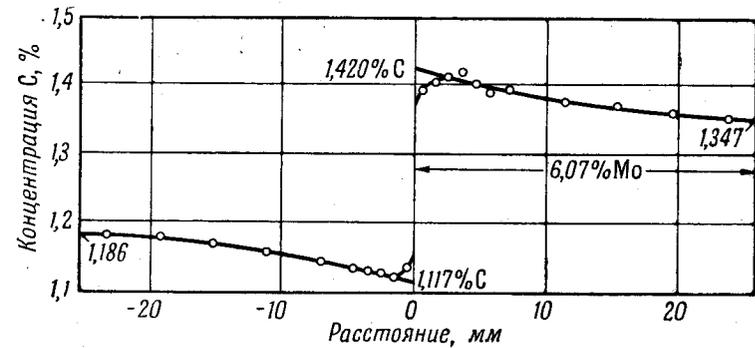


Фиг. 179. Отрицательная диффузия (по Даркену).



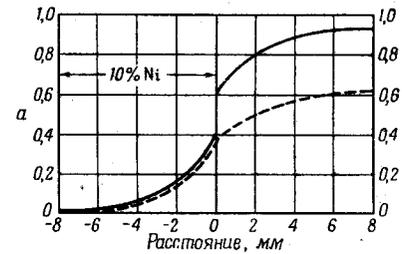
Фиг. 180. Отрицательная диффузия (по Даркену).

концентрационные кривые $c=f(x)$ и активности a . К сожалению, из опытных данных мы располагаем в настоящее время лишь оригинальными результатами Смита [18, 19], который измерял



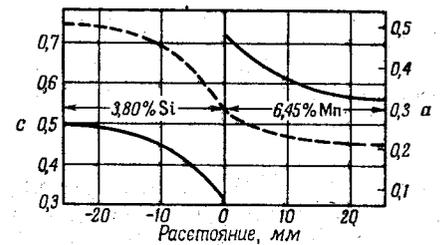
Фиг. 181. Отрицательная диффузия (по Даркену).

активность углерода в железе и в системах Fe—Mn—C и Fe—Si—C. Оказалось, что в определенных случаях активность железа в сплаве Fe—X—C обратно пропорциональна отношению



Фиг. 182. Распределение концентрации (сплошная кривая) и активности (пунктирная кривая) в случае диффузии углерода из железа в сплав Fe + 10% Ni.

$t=24$ час; $T=940^\circ\text{C}$. Для сплошной кривой $D_{\text{Fe}+\text{Ni}}=29 \cdot 10^{-8}$ см²/сек, $D_{\text{Fe}}=37,5 \cdot 10^{-8}$ см²/сек; для пунктирной кривой $D_{\text{Fe}+\text{Ni}}=28 \cdot 10^{-8}$ см²/сек, $D_{\text{Fe}}=46 \cdot 10^{-8}$ см²/сек.

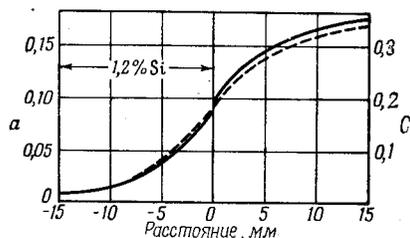


Фиг. 183. Распределение концентрации (сплошная кривая) и активности (пунктирная кривая) в случае диффузии углерода из стали с 3,80% Si в сталь с 6,45% Mn (по Даркену).

$t=10$ суток; $T=1050^\circ\text{C}$.

растворимостей S в Fe и FeX. Следовательно, активность при концентрации N_0 (фиг. 174) равна активности при концентрации N_0' , умноженной на S_1/S_2 . Это обстоятельство свидетельствует о справедливости закона распределения Нернста. Однако такие приближенные вычисления следует применять лишь тогда, когда

S_1 и S_2 примыкают к одной и той же фазовой области (справа). На фиг. 182—184 изображены экспериментальные кривые $c = f(x)$ и рассчитанные кривые $a = f(x)$, которые на граничной поверхности испытывают скорее излом, а не скачок. Хотя для системы Fe—P—C до настоящего времени не сделано измерений активности, мы попытались с помощью описанного приближенного метода пересчитать концентрационные



Фиг. 184. Распределение концентрации (сплошная кривая) и активности (пунктирная кривая) в случае диффузии углерода в полученный спеканием сплав Fe + 1,2% Si.

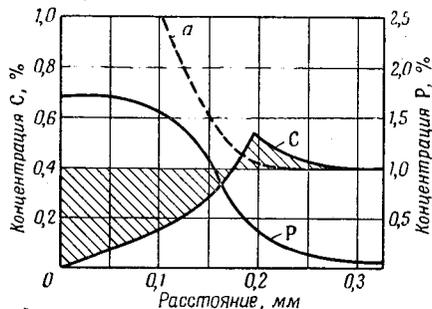
Активности даны по Смитю. $t = 10$ суток; $T = 1000^\circ \text{C}$. Для сплошной кривой $D_{\text{Fe} + \text{Si}} = 25 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$, $D_{\text{Fe}} = 23 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$; для пунктирной кривой $D_{\text{Fe} + \text{Si}} = 25 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$, $D_{\text{Fe}} = 25 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$.

кривые $c = f(x)$ с максимумами, полученные в опытах Брэмли, в кривые активностей $a = f(x)$. Здесь также был обнаружен нормальный ход кривых (фиг. 185).

Оттеснение компоненты, первоначально распределенной равномерно по образцу, диффундирующей извне компонентой является не чем иным, как диффузией при наличии градиента активности, образовавшегося за счет проникновения в образец этой третьей компоненты (см. стр. 255).

Часто возникает вопрос, насколько надежны значения коэффициентов диффузии, получаемые для металлов, содержащих посторонние примеси? Систематические исследования Уэллса и Мела [14] показали, что на диффузию углерода в γ -железе не оказывают заметного влияния следующие количества примесей:

0,005 до 0,039% P,	0,005 до 0,85% Mn,
0,001 до 0,036% S,	0,006 до 0,132% Cu,
0,005 до 0,027% Si,	0,003 до 0,08% O,
0,002 до 0,005% N.	

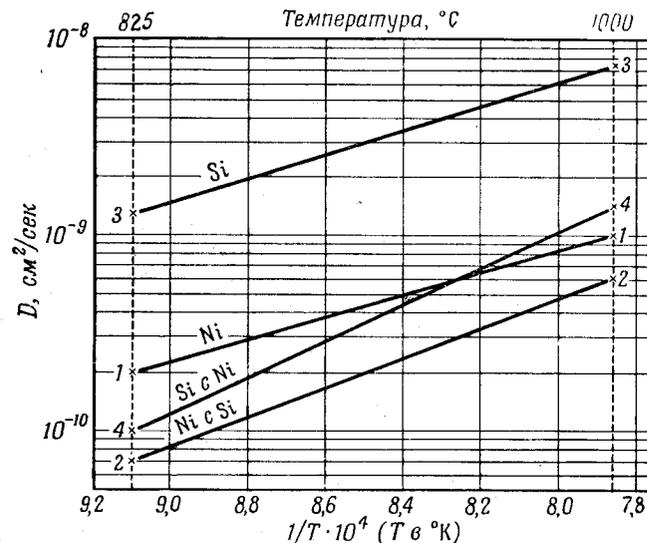


Фиг. 185. Распределение концентрации фосфора и углерода (сплошные кривые) и активности углерода (пунктирная кривая) в случае диффузии фосфора в сталь с 0,4% C (опыты Брэмли).

$t = 80$ час; $T = 1000^\circ \text{C}$.

Другими опытами этих же авторов [15] было установлено, что такие количества примесей не влияют и на диффузию никеля в железе.

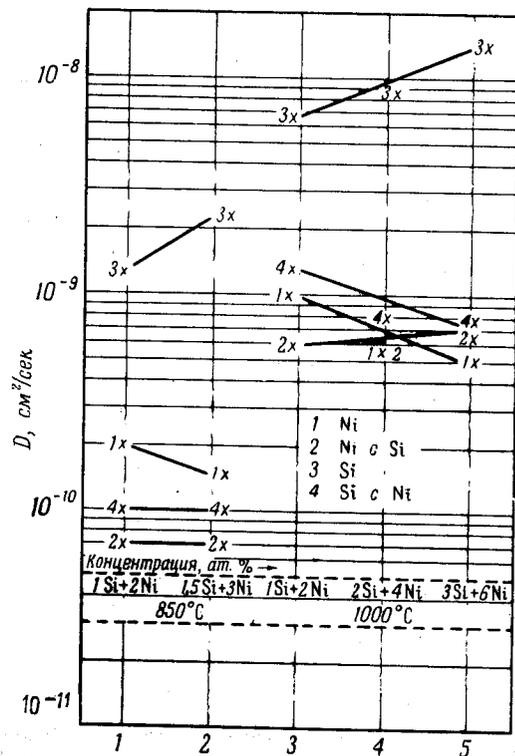
Во всех опытах, описанных выше, диффузия какого-либо элемента в чистом металле сравнивалась с диффузией элемента в этом же металле, легированном другой компонентой. Кроме этих опытов, имеются исследования одновременной диффузии двух элементов в одном металле. При этом коэффициенты диффузии каждого элемента, полученные при одновременной их



Фиг. 186. Диффузия никеля и кремния в медь (по Мелу).

диффузии, сравнивались с соответствующими значениями коэффициентов диффузии, полученными при диффузии каждого элемента порознь. Фрехе [16] изучал диффузию магния и кремния в алюминии, Райнес и Мел [17] — диффузию кремния и никеля в меди. В обоих случаях необходимо было удостовериться, наблюдается ли при отношениях концентраций, соответствующих интерметаллическим соединениям (Mg_2Si или соответственно Ni_2Si), особая картина явления, вызванная взаимодействием диффундирующих компонент. Фрехе [16] исследовал также диффузию Mg и Si в прокатанный чистый алюминий из алькклада (сплава алюминия с магнием и кремнием). При этом содержание Mg и Si в этом сплаве в одном опыте соответствовало соединению Mg_2Si , а в другом — тому же соединению с избытком кремния. Предполагалось, что диффузия происходит

преимущественно таким образом, что всегда сохраняется отношение компонент, соответствующее соединению Mg_2Si . Влияние избытка кремния сказывается вполне убедительно. Найденные отдельно для Mg и отдельно для Si коэффициенты диффузии не могут быть использованы для сравнения, так как они получены при других условиях.



Фиг. 187. Диффузия никеля и кремния в медь.

Райнес и Мел [17] несколько иначе построили свои опыты по диффузии никеля и кремния в медь. В сплаве, основой которого являлось соединение Ni_2Si и из которого происходила диффузия, варьировалось содержание компонент; для сравнения были поставлены опыты отдельно с Ni и Si при тех же начальных концентрациях. На фиг. 186 и 187 представлены результаты опытов, проведенных один раз с 1 ат. % Si и 2 ат. % Ni при температурах 825 и 1000°C, а другой раз — с различными исходными концентрациями. Во всех случаях скорость диффузии одного кремния была наибольшей. Величина этой ско-

рости резко уменьшалась при добавлении никеля в количествах, отвечающих соединению Ni_2Si . Для Ni соотношения не так просты. При низких концентрациях одновременно присутствующий кремний препятствует диффузии никеля, а при высоких концентрациях благоприятствует диффузии. Чтобы дать количественную характеристику этих результатов, необходимо знать зависимость активностей отдельных компонент от их концентрации. Влияние никеля на кремний можно также объяснить следующим образом. Активность кремния понижается никелем, присутствующим в стехиометрическом отношении. Если диффузия кремния предшествует диффузии никеля, то кремний попадает в области, где его активность по отношению к его концентрации сравнительно высока. Следовательно, в ходе диффузии активность будет медленнее убывать, чем концентрация. Тем самым кривая $a = f(x)$ будет более пологой, чем кривая $c = f(x)$, из-за чего скорость диффузии будет снижаться¹⁾.

ЛИТЕРАТУРА

1. Grube G., Jedele A., Zs. Elektrochem., 38, 799 (1932).
2. Bungardt W., Bollentrath F., Zs. Metallkunde, 30, 377 (1938).
3. Houdremont E., Schrader A., Arch. Eisenhüttenw., 8, 445 (1935).
4. Bramley A., Haywood F. W., Coopers A. T., Watts J. Th., Trans. Farad. Soc., 31, 707 (1935).
5. Grube G. u. Mitarbeiter, Zs. anorg. Chem., 154, 314 (1926).
6. Grube G. u. Mitarbeiter, Zs. anorg. Chem., 168, 17 (1928).
7. Grube G. u. Mitarbeiter, Zs. anorg. Chem., 188, 274 (1930).
8. Becker G., Hertel E., Kaster C. L., Zs. Phys. Chem., 177A, 213 (1936).
9. Cornelius A., Metallwirtsch., 17, 273 (1938).

¹⁾ Следует отметить, что в этой главе автор совершенно не рассматривает выполненные за последние годы исследования советских физиков-металлологов, представляющие значительный интерес для теории твердого тела и имеющие большое практическое значение. Так, в результате исследований С. Д. Гердрикена и И. Я. Дехтяра [20, 21] выявлен ряд закономерностей, связывающих энергию и энтропию активации при диффузии с валентностью и атомным номером примесных атомов. Физическая интерпретация наблюдаемых закономерностей и выполненный ими теоретический анализ имеют важное значение для дальнейшего развития теории диффузии в твердых телах.

Следует указать также на важные исследования В. И. Архарова с сотрудниками [22, 23], касающиеся влияния примесей на фронтальную диффузию некоторых элементов в поликристаллические слитки железа и меди, а также на кинетику старения сплавов.

Влияние третьей компоненты на самодиффузию в железе рассмотрено в работах П. Л. Грузина с сотрудниками [28].

В этой главе Зайт не рассматривает также и ряд исследований зарубежных авторов, например работы [24—27]. — Прим. ред.

10. Seith W., Bartschat Fr., Zs. Metallkunde, 34, 125 (1942).
11. Jost W., Diffusion und Reaktion in festen Stoffen, Leipzig, 1937, S. 20.
12. Darken L. S., Trans. AIME, Techn. Publ. 2311, 1948.
13. Seith W., Wever H., Zs. Elektrochem., 55, 380 (1951).
14. Wells C., Mehl R. F., Metals Technol., 7, Techn. Publ. 1180 (1940).
15. Wells C., Mehl R. F., Metals Technol., 8, Techn. Publ. 1281 (1941).
16. Freche H., Trans. AIME, 122, 324 (1936).
17. Rhines F. N., Mehl R. F., Metals Technol., 6, 1072 (1939).
18. Smith L. P., Journ. Amer. Soc., 68, 1163 (1946).
19. Smith L. P., Journ. Amer. Soc., 70, 2724 (1948).
- 20*. Герцрикен С. Д., Дехтяр И. Я., ЖТФ, XX, вып. 1, 38 (1950).
- 21*. Герцрикен С. Д., Дехтяр И. Я., ЖТФ, XX, вып. 1, 45 (1950).
- 22*. Архаров В. И., Ивановская С. И. и др., ДАН СССР, XXXIX, 4, 669 (1953).
- 23*. Архаров В. И. и др., ДАН СССР, XXXIX, 2, 269 (1953).
- 24*. Overhauser A., Phys. Rev., 91, 1, 246 (1953).
- 25*. Sonder E., Phys. Rev., 98, 1, 245 (1955).
- 26*. Sonder E., Phys. Rev., 100, 6, 1662 (1955).
- 27*. Wagner C., Journ. Metals, 4, 1, 91 (1952).
- 28*. Грузин П. Л. и др., Проблемы металловедения и физики металлов, IX сборник трудов ГНТИЛ по черной и цветной металлургии, М., 1955, стр. 498.

Глава 15

ТЕОРИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ФАЗ

Если охлаждать находящийся в жидком состоянии бинарный сплав, то при определенной температуре появляется твердая фаза. Дальнейшее понижение температуры приводит к увеличению количества выделяющейся фазы, причем это увеличение может происходить двумя путями: а) за счет роста уже образовавшихся зерен и б) за счет возникновения новых зерен. Эти два принципиально различных по своей природе процесса одновременно происходят при кристаллизации расплава. Первый из этих процессов обусловлен тем, что активность одной или обеих компонент в получающемся при переохлаждении пересыщенном растворе оказывается большей, чем в соседней твердой фазе. Благодаря этому все атомы, которые достигают поверхности твердой фазы, удерживаются на ней, и таким образом происходит рост зерен. Появлению же нового зерна должно предшествовать образование зародыша — процесс сложный и пока еще недостаточно выясненный.

Новая фаза может также выделяться и в твердом состоянии. При этом картина явления в основных чертах остается той же самой, что и в случае расплава. Диффузионные явления, естественно, имеют большое значение для образования зародыша и его роста, поскольку определяют собой скорость доставки вещества к центрам кристаллизации. Теоретические исследования, посвященные этому вопросу, были выполнены ранее Делингером [1] и Беккером [2], а в последнее время — Борелиусом [3], Мелом и др. [4] и Харди [5]. В данной книге будет сделан лишь краткий обзор этих работ [6], причем в первую очередь будут затронуты те вопросы, которые непосредственно связаны с процессами диффузии.

Выделение новой фазы при кристаллизации определяется следующими факторами: 1) образованием зародышей, 2) диффузией вещества к поверхности выделившейся фазы, 3) поверхностными реакциями, происходящими в процессе пристраивания новых атомов к зародышу; эти реакции должны протекать достаточно быстро, чтобы скорость роста фазы не определялась ими.

Процессы выделения фаз в твердом состоянии играют важную роль в технике, поскольку они оказывают влияние на

изменение прочности сплавов при старении. По этой причине им было посвящено большое число исследований. Обычно наблюдаются два совершенно различных типа старения, которые особенно хорошо различимы на примере дюралюминия, поскольку один тип имеет место уже при комнатной температуре, а другой — лишь при температуре выше 100°С. Поэтому они называются соответственно естественным и искусственным старением. Хотя позднее было установлено, что в других системах соответствующие температуры могут лежать выше, тем не менее и для остальных систем была сохранена такая же терминология. Как показывает опыт, свежезакаленный пересыщенный твердый раствор Al—Cu, находящийся при комнатной температуре, с течением времени увеличивает свою твердость. В результате этого наблюдения Вильм [7] открыл дюралюминий. При нагревании твердость сплава вначале уменьшается, а затем вновь возрастает. Процесс естественного старения не приводит к какому-либо изменению структуры твердого раствора, которое можно было бы наблюдать под микроскопом. Однако на рентгенограмме появляются характеристические полосы, которые можно приписать скоплению растворенных атомов в определенных плоскостях кристаллической решетки твердого раствора. В дюралюминии атомы меди собираются в плоскостях, параллельных граням куба. Зоны таких двумерных решеток называются зонами Гинье — Престона [19, 20]¹⁾. Как показали Кэстер и др. [22, 23] на примере сплавов алюминия с серебром, появление этих зон не всегда связано с процессом естественного старения. Исследование показывает, что лишь при искусственном старении наблюдаются признаки действительного выделения фаз.

Объяснение этим явлениям дал Делингер, развивший далее представления о процессе диффузии. Согласно законам Фика, перенос вещества при диффузии происходит из областей с более высокой концентрацией в области с более низкой концентрацией. Однако, как уже указывалось в предыдущих главах, ход диффузионного процесса определяется не градиентом концентрации, а градиентом активности. Исходя из этого, Делингер вывел уравнение

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = D \frac{\gamma}{a} \frac{\partial a}{\partial \gamma} \frac{\partial^2 \gamma}{\partial x^2}, \quad (15.1)$$

где a — активность растворенных атомов. Активность можно, например, определить как отношение упругости паров рассматриваемой компоненты над сплавом к упругости паров этой же компоненты над чистой компонентой при температуре опыта. Выражение

$$D \frac{\gamma}{a} \frac{\partial a}{\partial \gamma} \equiv D' \quad (15.2)$$

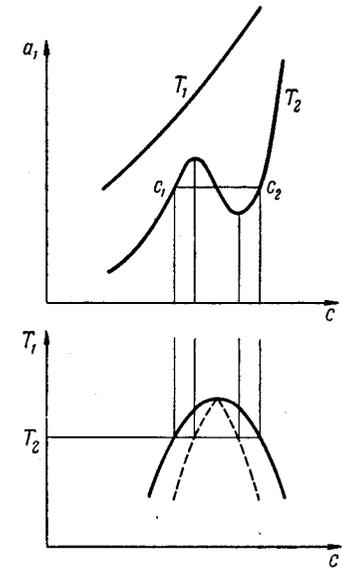
¹⁾ В связи с этим вопросом см. работы [25—27]. — *Прим. ред.*

называется эффективным коэффициентом диффузии. Эта величина может принимать не только положительные значения, но и вместе с $da/d\gamma$ обращаться в нуль или становиться отрицательной. Если $D' = 0$, то это значит, что локальные разности концентраций остаются неизменными. Если $D' < 0$, то разность концентраций еще более увеличивается в результате диффузии. В этом случае диффундирующее вещество перемещается из мест с более низкой концентрацией в места с более высокой концентрацией. Соотношение Делингера (15.2) идентично выражению (9.1)

$$D_A = D_A^* \left(1 + \frac{d \ln f_A}{d \ln \gamma_A} \right),$$

где D_A — химический коэффициент диффузии и D_A^* — коэффициент самодиффузии.

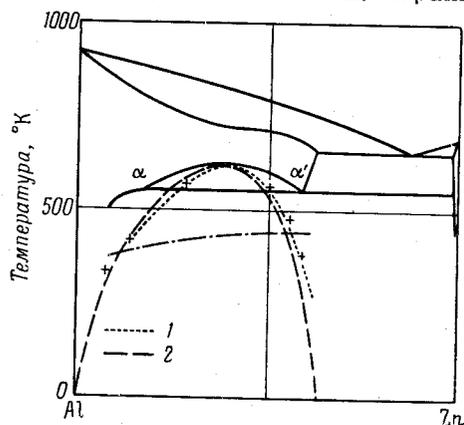
Далее, как показал Делингер, линия, разделяющая области положительного и отрицательного коэффициентов диффузии, проходит на диаграмме состояний сплава (фиг. 188) внутри области распада твердого раствора. На верхнем графике изображена зависимость активности от концентрации для двух температур. (На фиг. 188 величина c представляет собой число молей, которое в уравнении обозначено через γ .) При более высокой температуре T_1 внутри области гомогенного твердого раствора активность увеличивается с ростом концентрации. При более низкой температуре T_2 в области распада твердого раствора кривая имеет максимум и минимум. При температуре T_1 производная $da/d\gamma$ всюду положительна, а при температуре T_2 она обращается в нуль в двух точках, принимая между этими точками отрицательные значения. Если охлаждать твердый раствор приближенно по одной из обозначенных ординат, то при пересечении линии, соответствующей пределу растворимости, химический коэффициент диффузии будет изменяться. Сначала он будет медленно убывать, в точке пересечения с пунктирной линией обратится в нуль, а затем будет принимать отрицательные значения. Пунктирную линию называют спинопалью. Ее можно также определить как линию, на которой выражение $d^2F/d\gamma^2 = 0$. Исходя из этого, можно рассчитать положение



Фиг. 188. Изменение активности при переходе через фазовую границу (по Делингеру).

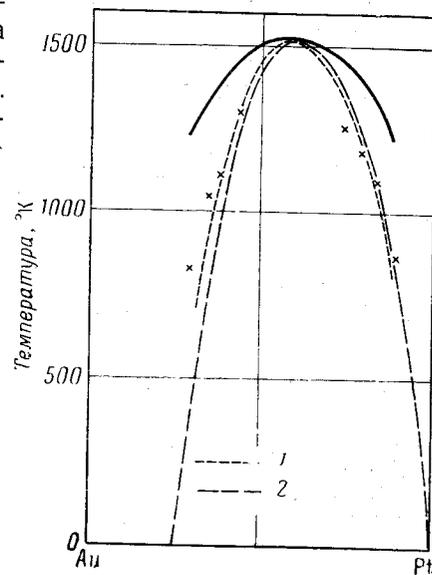
спинодалей. На фиг. 189 и 190 приведены два примера расчета, сделанного Харди [8].

Если твердый раствор путем закалки с более высокой температуры приводится в область, ограниченную спинодалью, то наступает естественное старение. Оно обусловлено тем, что в местах, где концентрация растворенных атомов случайным образом оказалась несколько большей, чем в окрестности, она еще более увеличится вследствие отрицательного значения коэффициента диффузии, причем выделения новой фазы вначале не произойдет. Если сплав нагреванием выводится за пределы области, ограни-



Фиг. 189. Спинодаль в системе Al—Zn.

1 — кривая, полученная Борелиусом и Ларсоном; 2 — кривая, полученная Харди.



Фиг. 190. Спинодаль в системе Au—Pt.

1 — кривая, полученная Викторэном; 2 — кривая, полученная Харди.

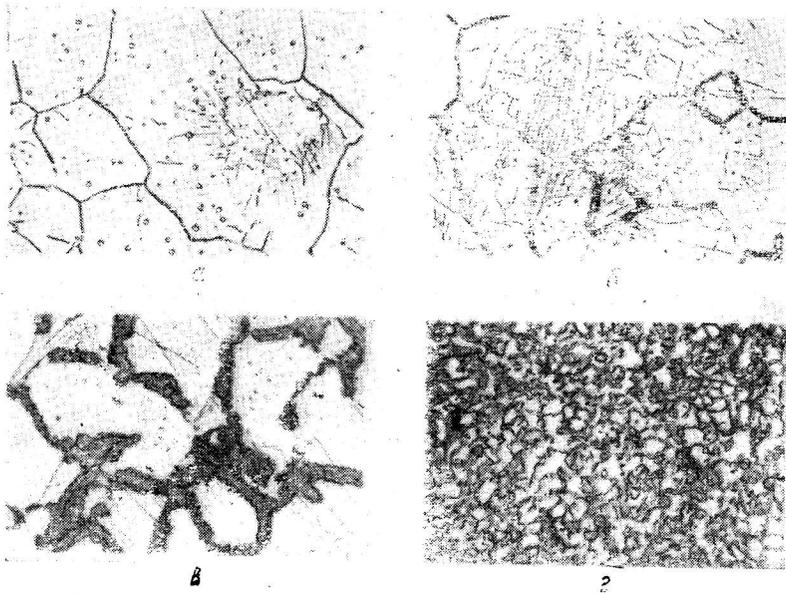
ченной спинодалью, то коэффициент диффузии становится положительным, концентрации выравниваются и твердость уменьшается. Справедливость всех этих представлений была подтверждена многочисленными экспериментами. На фиг. 189 нанесены точки, полученные Борелиусом и Ларсоном [10] при исследовании выделения фаз, а на фиг. 190 — точки, полученные Викторэном [9] при аналогичном исследовании.

То обстоятельство, что область естественного старения может выходить за пределы спинодали, было выяснено Делингером и Кнаппом [21] на основании термодинамических расчетов. Предыдущие представления удалось расширить благодаря тому, что была принята во внимание энтропия комплексов, образующихся при старении, а также учтено влияние упругих напряжений

в окрестности таких комплексов. Можно указать граничную кривую, расположенную между действительной кривой равновесия и спинодалями, выше которой образование комплексов невозможно. В согласии с экспериментальными данными в области естественного старения существует непрерывное метастабильное равновесие, зависящее от температуры.

Однако все сказанное выше справедливо лишь для однофазного состояния. Если образовалась вторая фаза, хотя бы в виде зародыша, то все эти представления теряют свою силу, поскольку появляется скачок концентрации на граничной фазовой поверхности. Такое видимое выделение обуславливает искусственное старение. Оно может быть осуществлено обратным путем, если нагревание образца производится уже за граничной линией двухфазной области. Вопросу возникновения зародышей также посвящен ряд теорий, которые, однако, выходят за рамки этой главы. Следует указать, что возникновение и последующий рост зародыша зависят не только от статистического накопления атомов, но и от выполнения условий, определяющих термодинамическую стабильность ассоциаций атомов. Поверхностная энергия играет при этом немаловажную роль.

Зародыши выделяющейся новой фазы образуются преимущественно по границам зерен. Интересно отметить, что при искусственном старении наблюдаются два механизма процесса выделения фаз, устанавливаемые с помощью микроскопического, рентгенографического и магнитного методов исследований. При так называемом микроскопически однородном высокотемпературном выделении фаз рентгеновские линии [11], а также точка Кюри [12] всегда перемещаются из своего положения, которое они занимают в случае пересыщенного твердого раствора, в положение, занимаемое ими в случае твердого раствора, являющегося стабильным после выделения фаз. При микроскопически неоднородном высокотемпературном выделении фаз наряду с рентгеновскими линиями и точкой Кюри исходного состояния появляются еще рентгеновские линии и точка Кюри, соответствующие конечному состоянию, причем первые в конце концов уступают место последним. В первом случае выделение высокодисперсной фазы происходит настолько равномерно, что практически весь твердый раствор одновременно изменяет свою концентрацию. Во втором случае сразу же возникают зоны полного выделения фазы, которые распространяются по всему кристаллу, причем одновременно исчезает пересыщенная фаза. Сказанное поясняет фиг. 191, а—г, взятая из работы Графа и Бума [13]. При рентгенографическом исследовании линии выделившейся фазы появляются только тогда, когда эта фаза из высокодисперсной переходит в микроскопически видимые кристаллы.



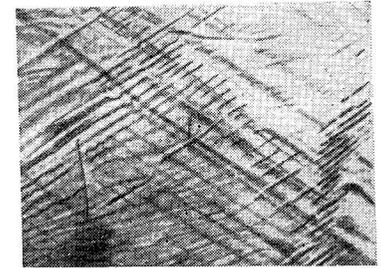
Фиг. 191. Последовательные стадии микроскопически неоднородного высокотемпературного выделения фазы, начиная от границ зерен (по Графу).



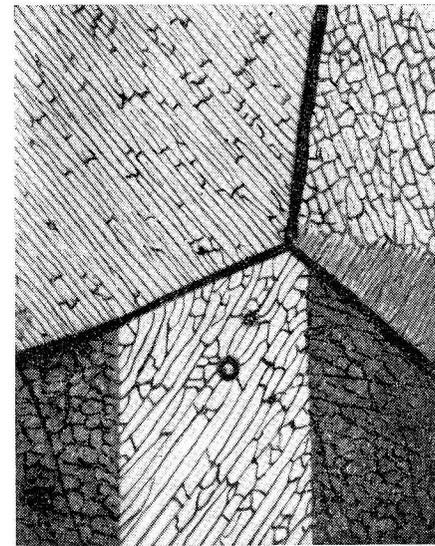
Фиг. 192. Выделение фазы в деформированном сплаве Ni—Be (по Графу).

a — до отжига; *b* — после отжига.

Для сплавов меди с серебром в случае монокристаллов, а также литых образцов выделение фазы всегда носит гомогенный характер. В деформированном материале, напротив, наблюдается микроскопически неоднородное выделение фазы [14—16]. Кроме того, в деформированном материале нередко наблюдается значительное ускорение процесса выделения фазы [13]. На фиг. 192, *a* показан сплав Ni—Be (2,5%) в пересыщенном и закаленном состоянии, а на фиг. 192, *b* представлен тот же сплав после отжига при 450°С. Вдоль царапин, образовавшихся при шлифовке и исчезнувших при последующем полировании, происходит выделение фазы. Гомогенное выделение фазы также наблюдается в деформированных монокристаллах Ni—Be, при этом оно происходит преимущественно по плоскостям скольжения (фиг. 193).



Фиг. 193. Выделение фазы по плоскостям скольжения (по Графу).

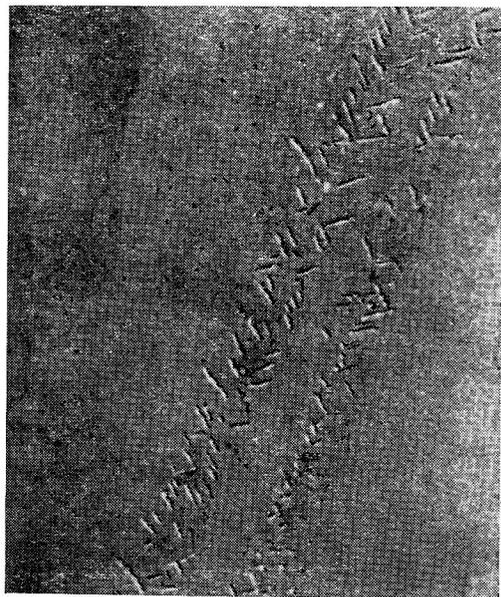


Фиг. 194. Выделение фазы вдоль границ зерен и вдоль субграниц (по Корсону).

Увеличение 380х.

Из этого краткого обзора видно, что процессы выделения фаз значительно более сложны, чем нормальные процессы диффузии. Поэтому непосредственное измерение скорости диффузии, определяющей перенос вещества в процессах

старения, является совсем не легкой задачей. Тем не менее из температурной зависимости хода старения во времени удалось



Фиг. 195. Выделение фазы по плоскостям скольжения в сплаве $Al + 14\% Cu$ (по Кастэну и Гинье).

$t = 3$ час; $T = 90^\circ C$ Увеличение $17\ 000\times$.

вычислить энергию активации соответствующего процесса обмена

Таблица 22
Концентрационная зависимость энергии активации

Концентрация серебра		Энергия активации, кал/моль
вес. %	ат. %	
0		32 600
5	1,3	—
10	2,7	29 500
20	5,9	29 000
30	9,7	25 800
38	13,1	25 000
50	20	21 500

видно из табл. 22, энергия активации уменьшается с ростом концентрации серебра, причем зависимость энергии активации

мест, лежащего в основе явления старения.

Кёстер, Шпернер и Браун (см. работы [22, 23]) изучали старение сплавов $Al-Ag$. Эта система представляет собой особенно удобный объект для исследования в том отношении, что равновесная концентрация, составляющая при эвтектической температуре $55,6\% Ag$, при охлаждении до комнатной температуры спадает почти до нуля. Как

от концентрации линейна. Значение, полученное экстраполяцией к $0\% Ag$, равно $32\ 600$ кал/моль. Такое же значение найдено Беервальдом [24] из диффузионных измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dehlinger U., Chemische Physik der Metalle und Legierungen, Leipzig, 1938; Zs. Metallkunde, **29**, 401 (1937); Zs. Phys. Chem. Unterr., **50**, 134 (1937).
2. Becker R., Zs. Metallkunde, **29**, 245 (1937); Ann. d. Phys., **32**, 128 (1938).
3. Borelius G., Ann. d. Phys., **28**, 507 (1937); **32**, 517 (1938); Arkiv. Mat. Astron-Fysik (A), (1) **33**, 1 (1945); Journ. Metals (Trans. AIME), **3**, 477 (1951).
4. Mehl F. R., Jetter L. K., Age Hardening of Metals. Amer. Soc. Met. Symp. (Cleveland, Ohio) 342 (1939).
5. Hardy H. K., Journ. Inst. Metals, **75**, 707 (1948/49).
6. Hardy H. K., Heal T. J., Progr. Met. Phys., **5**, 143 (1954).
7. Wilm A., Metallurgie, **8**, 223 (1911); Aluminium, **18**, 366 (1936).
8. Hardy H. K., Acta Metall., **1**, 202 (1953).
9. Wictorin C. G., Studies in Gold-Platinum Alloys, Stockholm, 1947.
10. Borelius G., Larrson L. E., Arkiv. Mat. Astron-Fysik, (A), (1) **35**, 13 (1948).
11. Graf L., Zs. Metallkunde, **30**, 59 (1938).
12. Gerlach W., Zs. Metallkunde, **28**, 80 (1936); **29**, 124, 183 (1937).
13. Graf L., Bumm H., Zs. Metallkunde, **29**, 30 (1937).
14. Wiest P., Zs. Phys., **74**, 225 (1932).
15. Wiest P., Dehlinger U., Zs. Metallkunde, **26**, 150 (1934).
16. Ageew, Hansen, Sachs, Zs. Phys., **66**, 350 (1933).
17. Corson M. G., Iron Age, 148 (8) 45 (10) 56 (1941).
18. Castaing R., Guinier, Compt. Rend., **228**, 2033 (1949); La Recherche Aeronautique, **13**, 3 (1950).
19. Guinier A., Compt. Rend., **206**, 164 (1938); Ann. d. Phys., **12**, 161 (1939); **15**, 124 (1942).
20. Preston G. D., Proc. Roy. Soc., **167A**, 526 (1938).
21. Dehlinger U., Knapp H., Zs. Metallkunde, **43**, 223 (1952).
22. Köster W., Sperner F., Zs. Metallkunde, **44**, 217 (1953).
23. Köster W., Braumann F., Zs. Metallkunde, **43**, 193 (1952).
24. Beerwald A., Zs. Electrochem., **45**, 789 (1939).
- 25*. Елистратов А. М., ДАН СССР, **101**, 69 (1955).
- 26*. Елистратов А. М., ДАН СССР, **101**, 473 (1955).
- 27*. Guinier A., Journ. Metals., **8**, 673 (1956).

Глава 16

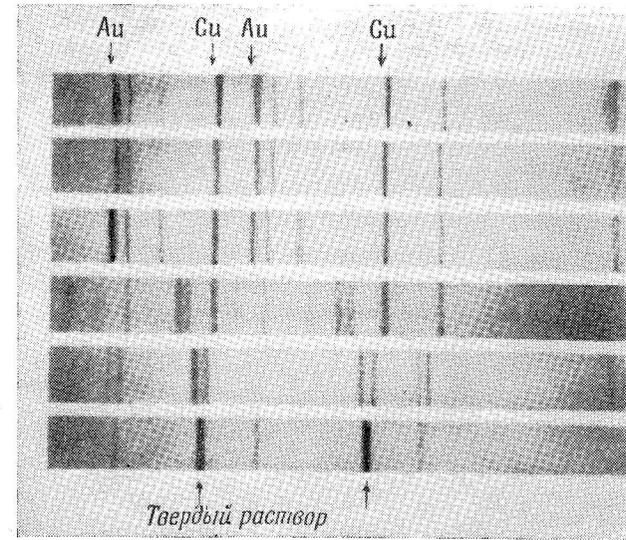
РАЗЛИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ, СВЯЗАННЫЕ С ОБМЕНОМ МЕСТ В КРИСТАЛЛАХ

При деформации металла в его решетке возникают нарушения, приводящие к увеличению средней энергии атомов по сравнению со средней энергией атомов в недеформированном металле. В результате этого создаются условия, способствующие более интенсивному протеканию процесса обмена мест. Ускорение процесса обмена мест должно наблюдаться и при рекристаллизации. Следовательно, во всех этих случаях должна возрастать скорость диффузии. Однако экспериментально доказать это нелегко.

Ван-Аркель [1] установил, что коэффициент диффузии молибдена в вольфраме увеличивается, если кристалл вольфрама подвергнуть деформации. Мурадян и Нортон [2] изготовили образцы из нескольких осажденных электролитическим способом тонких слоев двух металлов. Они использовали следующие пары металлов: Cu—Ni, Cu—Au, Ag—Au, Ni—Co. Изменения, происходившие при нагревании образцов, исследовались методом рентгеноструктурного анализа. Рентгенограммы снимались непосредственно после окончания отжига, длившихся в течение 24 час при температурах 150, 200, 300, 400 и 500°С. По ширине линий на рентгенограммах (фиг. 196) можно было заключить, что либо имеют место искажения решетки металла, либо образование очень маленьких зерен кристаллов. Так как никаких доказательств в пользу последнего предположения не было, то авторы остановились на первом из них.

При нагревании до 150 и до 200°С как линии золота, так и линии меди становились более резкими, что свидетельствовало об упорядочении кристаллической структуры. Лишь при 300°С становились заметными существенные изменения в положении и во внешнем виде линий золота. В то время как линии меди оставались еще совершенно неизменными, линии золота приблизились к ним и одновременно при этом расплылись. Причину такого поведения следовало искать в начавшейся диффузии меди в золото, которая приводила к тому, что постоянная решетки образующегося твердого раствора Au—Cu уменьшалась. Неравномерное распределение диффундирующего элемента, вызванное наличием градиента концентрации, обуславливало размы-

тость линий. При 400°С начиналась также диффузия золота в медь, сопровождавшаяся аналогичными явлениями, и при 500°С образовывался однородный твердый раствор. Такие же результаты были получены и для систем Cu—Ni, Ag—Au, Ni—Co. Отсюда Мурадян и Нортон сделали вывод, что еще до начала заметной диффузии рекристаллизация была уже закон-

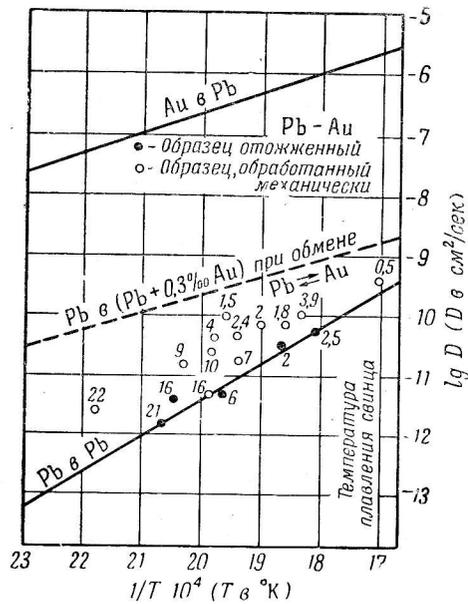


Фиг. 196. Рентгеноструктурное наблюдение взаимодиффузии золота и меди (по Мурадян и Нортону).

чена. Первую стадию процесса, когда искомое ускорение диффузии должно было наступить, они, к сожалению, при описанной методике установить не смогли.

Исследования в этом направлении были предприняты также Зайтом и Кайлем [3]. Уже ранее было установлено, что экспериментальные значения коэффициента самодиффузии в свинце не зависят от того, используются ли в опыте монокристаллы или механически обработанные поликристаллы. На основании этого было сделано предположение, что свинец рекристаллизуется уже при комнатной температуре и, следовательно, искажение решетки, вызванное обработкой, тотчас же залечивается. Кроме того, было известно, что температура рекристаллизации свинца может быть значительно повышена путем небольших добавок примесей других металлов [4]. Действительно, коэффициенты самодиффузии в образцах свинца, легированных 0,08 ат. % Ag, и в образцах, легированных 0,03 ат. % Au, существенно

различались в зависимости от того, проводился ли опыт на свежеработанных или же на отожженных образцах (фиг. 197). Особенно резко такое различие проявлялось в том случае, когда продолжительность опыта была мала; это свидетельствовало о том, что процесс рекристаллизации, вызывающий ускорение диффузии,



Фиг. 197. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии свинца в деформированных и отожженных сплавах Pb—Au.

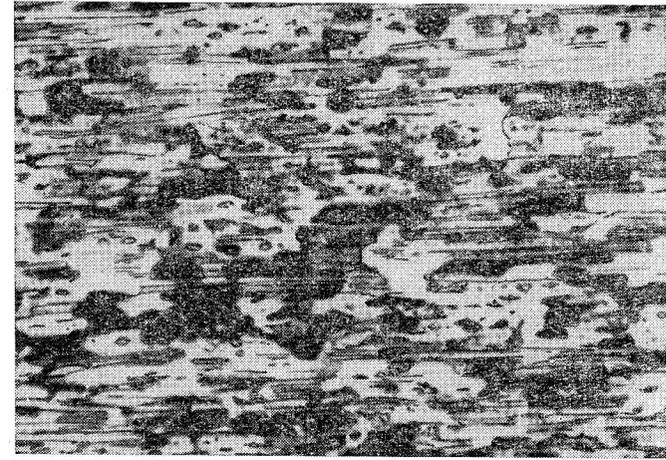
Числа рядом с точками указывают на продолжительность диффузионного отжига в часах.

чено также Зёнхеном [9] — процесс старения дюралюминия может быть во много раз ускорен, если подвергнуть дюралюминий холодной обработке.

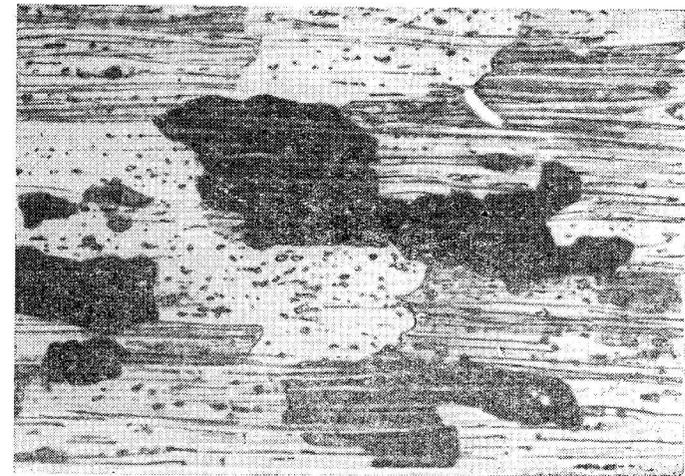
Делингер [10] полагает, что переход при рекристаллизации от одной кристаллической структуры к другой происходит не за счет беспорядочного обмена мест. Атомы наружных кристаллических плоскостей зерен перестраиваются главным образом при помощи скольжения, не перемещаясь при этом на большие расстояния. Хотя в момент перестройки атомы и приобретают большие подвижности, все же такое состояние длится очень короткое время, так что обычно при рекристаллизации выравнивание концентраций в больших областях не может иметь места. На фиг. 198 и 199 представлены полученные Болленратом и

заканчивался очень быстро. Измеренные значения коэффициентов самодиффузии уменьшались по мере увеличения продолжительности эксперимента. На фиг. 197 числа рядом с точками указывают на продолжительность диффузионного отжига.

Процессы деформации и рекристаллизации оказывают сильное влияние также на явление старения, которое связано с процессами обмена мест. Кёстер [5, 6] и Брунс [7] наблюдали ускорение выделения карбидов, нитридов и фосфидов. Брик [8] обнаружил, что скорость выделения фазы в прокатанном сплаве Al—Mg, обжатие которого составляло 85%, при нагревании возрастает в 1000 раз, причем рекристаллизация происходит уже после выделения фазы. Аналогичное явление отме-

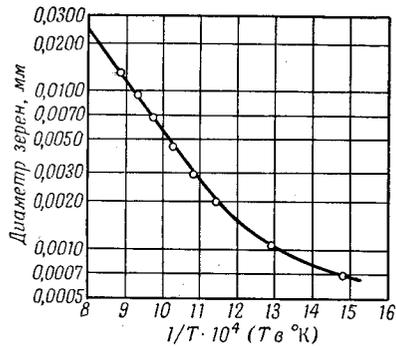


Фиг. 198. Фольга из алюминиевого сплава с полосами сегрегационных включений.



Фиг. 199. Фольга из алюминиевого сплава с полосами сегрегационных включений после рекристаллизации (по Болленрату и Бунгардту).

Бунгардтом¹⁾ фотографии прокатанной дюралюминиевой фольги с полосами сегрегационных включений. Области повышенной и пониженной концентраций чередуются здесь друг с другом (фиг. 198). После рекристаллизации полосы сегрегационных включений не исчезают (фиг. 199), следовательно, области чередования концентраций сохраняются и во вновь возникающих больших кристаллах. Как уже упоминалось выше, кратковременного увеличения подвижности атомов в процессе рекристаллизации все же недостаточно для того, чтобы происходила гомогенизация значительных областей.



Фиг. 200. Рост зерен в латуни (по Дэшману).

В последнее время рядом авторов были предприняты попытки установить связь между рекристаллизацией и самодиффузией. Так, американские исследователи [11] изучали вторичный рост зерен в серебре (99,99%), прокатанном в двух перпендикулярных направлениях. Опыты проводились при температурах 433, 478, 502 и 533°С на электролитически протравленных образцах. Значения скорости роста зерен, полученные путем статистического усреднения значений, соответствующих отдельным наблюдениям, были представлены графически в виде зависимости от $1/T$. Вычисленная из этих графиков энергия активации оказалась равной 28 000 ккал/моль. Энергия активации самодиффузии серебра при высоких температурах (800—950°С) составляет около 45 000 ккал/моль, а при низких температурах (500—600°С) она равна 26 000 ккал/моль (для поликристаллического материала) [13]. Если скорость роста зерен отложить на графике в зависимости от времени, то получится прямая линия, отсекающая от оси абсцисс отрезок t_0 , соответствующий так называемому «инкубационному периоду», также зависящему от температуры. Функция $1/t_0 = f(1/T)$ изображается прямой линией, из наклона которой для энергии активации не поддающегося макроскопическому наблюдению процесса роста зерен получается значение 30 000 ккал/моль.

Аналогичным закономерностям подчиняется и рост зерен в латуни. На фиг. 200 отложена (в логарифмическом масштабе) величина зерна латуни, прокатанной с относительным обжатием 50%, в зависимости от обратного значения абсолютной темпера-

¹⁾ Vollenrath, Bungardt, частное сообщение.

туры отжига. Наклон прямой соответствует энергии активации, равной 28 000 ккал/г-атом¹⁾. Согласно Джефрису [28], энергия активации, полученная таким путем в случае спекания порошка вольфрама, имеет значение 80 000 ккал/г-атом, близкое к энергии активации тория в вольфраме.

Андерсон и Мел [12] посвятили большое число исследований процессу рекристаллизации алюминия. Опыты проводились при различных температурах на тонких листках алюминия, подвергнутых различной степени деформации. Из температурной зависимости скорости образования зародышей и скорости роста зерен можно определить значения энергии активации; они уменьшаются при увеличении деформации. Так, при 5-процентном растяжении энергия активации процесса образования зародышей составляет 78 ккал/моль, а при 15-процентном растяжении — всего лишь 53,5 ккал/моль. Аналогичные значения для процесса роста кристалла равны 59,5 и 55,0 ккал/моль. Хотя эти энергии активации по порядку величины соответствуют энергиям активации диффузионного процесса, все же следует иметь в виду [14], что экспериментальное значение постоянной v_0 в уравнении для скорости роста

$$v = v_0 e^{-Q/RT} \text{ см/сек}$$

в 10^{10} раз превышает теоретическое значение, вычисляемое в предположении, что имеет место простой механизм диффузии. Подробный обзор по рекристаллизации дан Бурке и Тернбалом [25].

Экспоненциальная форма температурной зависимости процессов обмена мест обуславливает тот факт, что они проявятся лишь в ограниченном интервале температур и наблюдаются при некоторых определенных условиях. Тамман пытался различными методами определить эту «температуру начала процесса обмена мест». Так, например, Тамман и Мензури [15] помещали в сосуд, наполненный металлическим порошком, мешалку и подбирали минимальное значение момента вращения таким образом, чтобы еще могло осуществляться непрерывное перемешивание порошка. Температуру порошка повышали до тех пор, пока не получали вполне определенную, хорошо воспроизводимую температуру, при которой мешалка оставалась неподвижной. Другой метод (метод Таммана и Зальге [16]) заключается в том, что две полированные металлические пластины располагаются наклонно одна на другой таким образом, что верхняя едва скользит по нижней. При определенной температуре скольжение прекращается; это вызывается тем, что полированная поверхность становится более грубой. Этот момент можно установить как при наблюдении

¹⁾ См. работу [21].

с помощью микроскопа по появлению небольших неровностей, так и визуально по помутнению поверхности. Определяемые описанными методами значения «температуры начала процесса обмена мест» близки друг к другу и равны приблизительно 0,3—0,4 абсолютной температуры плавления.

К аналогичным результатам приводит рассмотрение температур рекристаллизации. Бочвар [17, 18] ввел в рассмотрение величину отношения абсолютных температур начала роста зерен T_R для различных металлов к абсолютным температурам плавления T_S этих металлов. Как показывает табл. 23, все отношения T_R/T_S лежат вблизи 0,4. Однако необходимо учитывать, что в соответствии с современными результатами температура рекристаллизации весьма резко зависит от имеющихся в веществе примесей.

Таблица 23

Металл	T_R , °К	T_S , °К	$\frac{T_R}{T_S}$
Au	473	1336	0,35
Ag	473	1234	0,38
Cu	473—503	1357	0,35—0,37
Fe	623—723	1803	0,35—0,4
Ni	803—933	1724	0,46—0,54
W	1473	3630	0,4
Ta	1273	3123	0,41
Mo	1173	2773	0,42
Al	423—513	932	0,45—0,55
Zn	~280—348	692	0,40—0,50
Sn	~270—298	505	0,53—0,59
Cd	~280	594	0,49
Pb	~270	600	0,45
Pt	723	2037	0,35
Mg	423	923	0,45

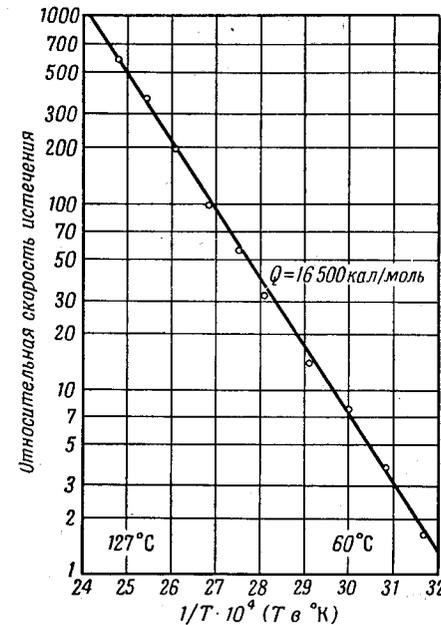
Согласно расчетам Ван-Лимпта, энергия активации в первом приближении равна $80 T_R$ или $32 T_S$. Для энергии активации свинца Ван-Лимпт [19] получил, таким образом, величину

22 000 кал/моль, для золота 38 000 кал/моль и для вольфрама 112 000 кал/моль. Все эти величины могут рассматриваться, конечно, лишь как очень грубое приближение.

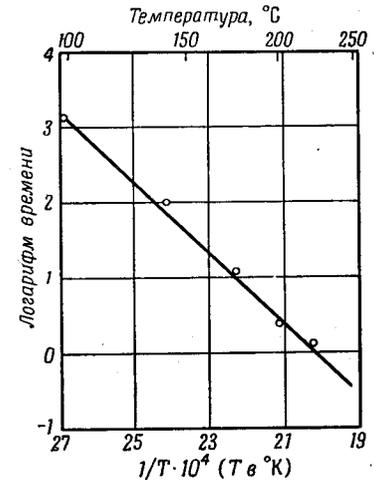
Пластичность металлов также связана с процессами обмена мест. Наблюдаемые здесь закономерности довольно сложны, поскольку одновременно с процессом текучести всегда идет процесс упрочнения. Кроме того, решающую роль играют здесь не процессы обмена мест, которые фигурируют в случае диффузии, а процессы скольжения. Все же Беккеру [20] удалось наблюдать на монокристаллах вольфрама резкую температурную зависимость процессов пластичности, вытекающую из связи этих процессов с обменом мест. Дэшман [21] построил график зависимости измеренной Лудвиком [22, 23] твердости ряда металлов от величины $1/T$. При этом получились кривые, ход которых при высоких температурах соответствовал линейной зависимости. Значения энергий, вычисленные по наклону прямых, равны для Ni 13 800, для Sn 11 000, для Cu 10 000, для Al 5000 и для

Pb 4300 кал/г-атом. Относительно связи этих величин с энергиями активации самодиффузии трудно сделать какие-либо заключения, следует лишь указать, что приведенные значения превышают значения теплоты плавления, что они меньше теплот испарения и что с понижением температур плавления они уменьшаются.

Истечение металлов, таких, как свинец и олово, из



Фиг. 201. Скорость истечения свинца (по Дэшману).



Фиг. 202. Выделение γ -фазы в сплаве Al—Ag (по Зельцу и Хоне).

узких отверстий исследовалось Веригиным, Левкоевым и Тамманом [24]. При этом была обнаружена линейная зависимость логарифма скорости истечения от $1/T$ (фиг. 201). Из наклона этой прямой можно вычислить энергию активации; она оказалась равной приблизительно половине энергии активации самодиффузии.

В последнее время группой американских авторов [11] были исследованы процессы текучести в золотых нитях (диаметр 0,0028 см, длина 25 см) при небольших нагрузках, вблизи точки плавления. При нагрузке, равной $32 \cdot 10^5$ дин/см², удлинение было пропорционально времени. Если скорость удлинения отложить в зависимости от величины нагрузки, то значение вязкости определяется непосредственно. Нанеся на график значения вязкости в функции от $1/T$, получим прямую, из наклона которой найдем энергию активации, равную 48 000 кал/г-атом. В то же

время для самодиффузии золота Мак-Кей [26] получил значение 51 000 кал/г-атом.

Набарро [27], предположив, что вакантные места на границе мозаичных блоков могут находиться в равновесном состоянии, получил формулу

$$\eta \approx \frac{A^2 b T}{D a^3},$$

где η — коэффициент вязкости, A — размер мозаичных блоков, a^3 — объем атома.

Если принять, что $A = 10^{-4}$ см, то $\eta \approx 10^{12}$ при 1000°C , тогда как опыт дает $1,2 \cdot 10^{12}$ пуаз. Совпадение весьма хорошее. Кроме теории Набарро, существует еще ряд теорий, и игнорировать их на основании одного этого совпадения не следует.

Сходные закономерности найдены и для процессов упрочнения. Зельц и Хоне [29, 30] изучали выделение γ -фазы в сплаве $\text{Ag} + 38\% \text{Al}$ по изменению электропроводности. При различных температурах отжига скорости изменения электропроводности различались весьма значительно. График зависимости логарифма скорости от $1/T$ позволяет найти энергию активации, имеющую тот же порядок величины, что и энергия активации диффузионного процесса в этой системе. Если же вместо логарифма скорости нанести величину логарифма времени (фиг. 202), необходимого для того, чтобы данный сплав (лауталь) приобрел максимальную твердость, то получается также прямая линия, причем энергия активации оказывается равной 12 500 кал/г-атом [31].

ЛИТЕРАТУРА

1. Van Arkel, Metallwirtsch., 7, 656 (1928).
2. Moogadian V. G., Norton J. T., Trans. AIME, Inst. Met. Div., 117, 89 (1935).
3. Seith W., Keil A., Zs. Phys. Chem., 22B, 350 (1933).
4. Garre B., Müller A., Zs. anorg. Chem., 190, 120 (1930).
5. Köster W., Arch. Eisenhüttenw., 3, 52 (1929/30).
6. Köster W., Arch. Eisenhüttenw., 4, 609 (1930/31).
7. Bruns J. L., Trans. AIME, Inst. Met. Div., 117, 99 (1935).
8. Brick R. M., Trans. AIME, Inst. Met. Div., 117, 100 (1935).
9. Söhnchen E., Metallwirtsch., 14, 205 (1935).
10. Dehlinger U., Metallwirtsch., 12, 48 (1933).
11. Alexander B. H., Baluffi R., Dawson M. H., Kling H. P., Rosi F. D., Sylvania Electric Products Inc. Rep. No. NYO-663 (1949/50).
12. Anderson W., Mehl R., Trans. AIME, 181, 140 (1945).
13. Turnbull D., Phys. Rev., II 76, 471 (1949).
14. Lücke K., Zs. Metallkunde, 41, 114 (1950).

15. Tammann G., Mansuri Q., Zs. anorg. Chem., 126, 119 (1923).
16. Tammann G., Salge W., Zs. Metallkunde, 19, 187 (1927).
17. Бочвар А. А., Zs. anorg. Chem., 157, 319 (1926).
18. Бочвар А. А., Zs. anorg. Chem., 176, 46 (1928).
19. Van Liempt I. A. M., Zs. Phys., 96, 534 (1935).
20. Becker R., Phys. Zs., 26, 919 (1925).
21. Dushman S., Proc. Amer. Soc. Test. Mater., 29, Part 2, 7 (1929).
22. Ludwik P., Z. VDI, 59, 657 (1915).
23. Ludwik P., Zs. Phys. Chem., 91, 232 (1916).
24. Werigin N., Lewkojeff I., Tammann G., Ann. d. Phys., 10, 647 (1903).
25. Burke J. E., Turnbull D., Progr. Metal Phys., 3, 220 (1952).
26. McKay H. A. C., Trans. Farad. Soc., 34, 845 (1938).
27. Nabarro F. R. N., Conference on Strength of Solids, The Physical Society, 1948.
28. Jeffries Z., Trans. AIME, 60, 588 (1919).
29. Seltz, Hone, Rev. trimestr. Can., 19, 396 (1933).
30. Seltz, Hone, Rev. trimestr. Can., 20, 376 (1934).
31. Jenkins C. H. M., Bucknall E. H., Journ. Inst. Metals, 57, 141 (1935).

Глава 17

СПЕКАНИЕ

Спекание фасонных изделий из металлического порошка производится после предварительного уплотнения его в прессформе под высоким давлением. Прессованные изделия либо имеют окончательную заданную форму (например, фасонные изделия из порошкового железа или стали), либо им можно придать окончательную форму последующей механической обработкой (например, фасонные изделия из твердых сплавов). При производстве изделий из тугоплавких металлов (молибдена и вольфрама) сперва прессуют штабики и заготовки, которые в дальнейшем подвергаются механической обработке. Спекание заключается в нагреве прессованных изделий при достаточно высокой температуре в восстановительной атмосфере. При этом отдельные зерна порошка слипаются друг с другом и получаемый материал по своей плотности и прочности становится близким к литому. Порошковую металлургию приходится применять при производстве изделий из тугоплавких металлов, например молибдена, вольфрама, тантала, а также твердых сплавов на карбидной основе. Ее можно также использовать при изготовлении таких сплавов, которые трудно получать путем литья из-за большого различия в температурах плавления отдельных компонент, либо из-за того, что эти компоненты даже в жидком состоянии не смешиваются друг с другом (например, материалы для контактов на основе $W-Cu$, $W-Ag$ и т. д.). Изготовление пористых подшипников и фильтров также связано со спеканием. Детали машин, изготовленные путем спекания порошкового железа или стали, по экономическим соображениям в ряде случаев следует предпочитать деталям, полученным механической обработкой литых заготовок.

На технологии спекания, которой уже был посвящен ряд статей и докладов [1—12], мы остановимся лишь кратко. Для изучения механизма спекания в многочисленных работах измерялись плотность, усадка, рост зерен, твердость, прочность при растяжении, удлинение, электропроводность, магнитные свойства, термо-э. д. с. и др. При этом варьировались длительность и температура спекания, давление при прессовании и другие факторы, касающиеся предварительной обработки. Результаты подобных опытов оказались исключительно ценными для разработки техно-

логии спекания. И хотя они показали, что механизм спекания нельзя сводить исключительно к процессам обмена мест, все же на основании законов диффузии можно сделать ряд важных заключений [3, 4]¹⁾.

1. В тщательно перемешанных металлических порошках диффузия благодаря небольшим размерам частиц и большой величине поверхности соприкосновения значительно быстрее приводит к гомогенизации, чем в компактном металле. Так как в уравнение диффузии входит корень квадратный из времени, то увеличение диаметра зерен в 2 раза вызывает увеличение в 4 раза времени спекания, необходимого для достижения такого же эффекта гомогенизации.

2. Скорость диффузии экспоненциально возрастает с температурой.

3. Если в процессе нагрева металлический порошок переходит в другую модификацию, то такое изменение, естественно, может оказать влияние на ход диффузии.

4. На обмен мест между атомами оказывают отрицательное воздействие все те факторы, которые препятствуют объединению частиц, например, слабый контакт между частицами из-за недостаточного приближения их друг к другу или из-за возникновения оксидных или газовых пленок на их поверхности и т. д.

5. Гомогенизация происходит гораздо быстрее в присутствии небольшого количества жидкой фазы и особенно тогда, когда в этой фазе растворяются оксидные пленки и примеси.

С точки зрения протекания процессов диффузии при спекании порошков следует различать три случая.

1. Спекание однородного металлического порошка (например, чистого порошка железа или чистого порошка никеля) или различных металлических порошков, совершенно не образующих друг с другом соединений или твердых растворов (например, спекание порошка меди с порошком графита).

2. Спекание смесей порошков, образующих твердые растворы или соединения, без возникновения в процессе спекания жидкой фазы, например $Fe-Cr-Ni$ (сталь 18-8).

3. Спекание смесей порошков, образующих твердые растворы или соединения, с появлением жидкой фазы при температуре спекания, например $W-C$ и Co (твердые сплавы), $Fe-Ni-Al$ (магниты).

¹⁾ Физическая теория спекания была разработана одновременно и независимо Я. И. Френкелем [38] и Б. Я. Пинесом [36]. Оба автора исходили при этом из сходных по существу предпосылок, рассматривая спекание как явление, обусловленное процессами диффузионного перемещения атомов твердого тела.

Подробному обзору теории спекания и экспериментальных данных посвящена обзорная статья Б. Я. Пинеса [37]. — *Прим. ред.*

При спекании порошка, состоящего из частиц одного и того же сорта, срастание частиц может произойти лишь путем самодиффузии. В особых случаях между не вступающими в реакцию друг с другом частицами различного сорта может возникнуть сцепление (адгезия). Если процесс спекания, как предполагается в случае 2, сопровождается образованием твердого раствора, то гомогенизация происходит благодаря диффузии. В случае 3 реакция сильно ускоряется появлением жидкой фазы. При этом не только энергично проходящие процессы растворения способствуют гомогенизации, но и смачивание частиц жидкой фазой приводит к заметному уплотнению (усадке) спеченного материала. Во время спекания вся жидкая фаза либо может быть израсходована, и тогда реакция будет уже идти до конца как в случае 2, либо жидкая фаза исчезнет лишь при охлаждении. По диаграмме состояний можно заранее предугадать, какие фазы должны появиться при спекании данной исходной смеси.

Основываясь на наблюдениях, относящихся к явлениям адсорбции, Хюттиг [15] попытался описать механизм спекания при различных температурах. При этом он сравнивал металлы при одинаковых приведенных температурах $\theta = T/T_s$, где T_s — абсолютная температура плавления. Хюттиг принял, что при $\theta = 0,25$ начинается заметная поверхностная диффузия, которая между $\theta = 0,33$ и $\theta = 0,45$ ведет к стабилизации поверхности. Между $\theta = 0,37$ и $\theta = 0,53$ становится заметной объемная диффузия, приводящая между $\theta = 0,48$ и $\theta = 0,8$ к кристаллизации. Выше $\theta = 0,8$ начинается подготовка к плавлению.

Шрайнер и Главич (см. работы [29—31]) подтвердили эту рабочую гипотезу опытами, в которых применялся эманационный метод исследования к процессу спекания прессовок из порошка меди. Эманационные кривые для прессовок, полученных из смесей Fe—Cu и Fe—Ni, позволяют сделать определенные качественные заключения относительно процесса спекания. Систематическое исследование процессов спекания эманационным методом до настоящего времени, однако, еще не проведено.

В какой мере эти данные отражают действительный ход процесса спекания, пока сказать трудно. На основании работ Кучинского и Дедрика [13, 14], а также Кайзера, Кнаке и Странского [16] можно сделать вывод, что в любом случае значительный перенос вещества, необходимый для роста продукта спекания, осуществляется главным образом посредством объемной диффузии.

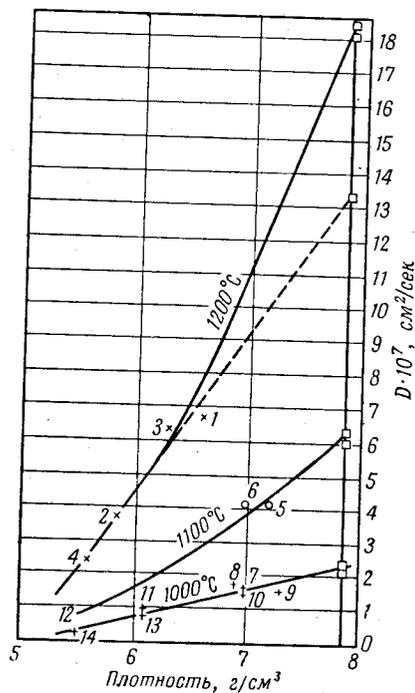
С технологической точки зрения существенно, чтобы во время спекания происходило достаточное уплотнение материала, т. е. чтобы оставшиеся после прессовки промежутки между части-

цами и поры по возможности исчезли. Это достигается в общем случае совместным действием диффузии, поверхностной энергии и роста зерен. Однако известно, что из-за различий парциальных коэффициентов диффузии в порошковых смесях различных металлов сама по себе может приводить к образованию новых пор. Так, Раубу и Плате [23] удалось с помощью dilatометрических измерений показать, что при спекании порошков золота и серебра наблюдается явное увеличение объема, обусловливаемое, очевидно, образованием пор. Аналогичное явление было отмечено Батлером и Хором [35] при спекании порошков меди и никеля. Таким образом, можно сделать вывод, что во многих случаях при спекании нельзя получить сплавы, лишенные пор. Систематические исследования в этой области до настоящего времени не проводились.

Нас интересовала диффузия углерода в бинарных сплавах железа, а так как получить исходные сплавы путем расплавления компонент оказалось для нас затруднительным, то мы [18] попытались получить нужные сплавы спеканием смеси порошков этих компонент, взятых в соответствующем количестве. Однако прежде чем перейти к изложению этих экспериментов, необходимо уточнить вопрос о влиянии плотности спеченного образца на диффузию углерода. Если диффузия происходит лишь внутри кристаллической решетки, то уменьшение плотности вследствие возникновения пор будет сказываться так же, как уменьшение поперечного сечения, что приведет к небольшому уменьшению коэффициента диффузии. Если же возможна диффузия вдоль внутренних поверхностей, то уменьшение плотности может при соответствующих обстоятельствах ускорить процесс диффузии. То же самое может иметь место и в том случае, если внутри пор происходит перенос диффундирующего вещества газовой фазой.

Зайт и Шмекен [18] изучали диффузию углерода в образцах, полученных из порошков электролитического железа прессованием под различным давлением и спеканием в течение 2 час при 1200°C . В каждом опыте соединялись два образца одинаковой плотности, один из которых содержал углерод. Диффузионный нагрев производился при температурах 1000, 1100 и 1200°C . Зависимость полученных коэффициентов диффузии углерода от плотности представлена на фиг. 203. Значения для компактного железа ($\rho = 7,87$) заимствованы из работы Пашке и Хаутмана [26]. Во всех случаях наблюдается повышение коэффициента диффузии с увеличением плотности. Правильно ли экстраполировать кривые до значения, относящегося к компактному железу, сказать нельзя, поскольку не исключена возможность, что в спеченном материале, даже при теоретической плотности, диффузия из-за наличия сопротивления переходам между

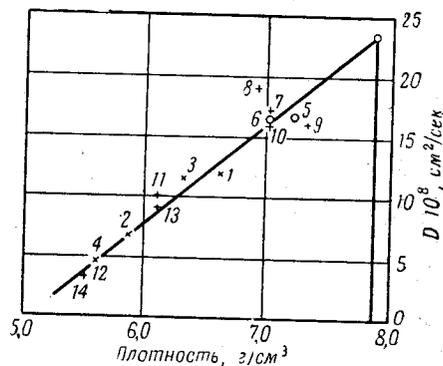
зернами будет происходить медленнее, чем в литом. Энергия активации оказалась в этих опытах в среднем, независимо от плотности, равной 33 500 кал/моль. Для компактного железа Пашке и Хаутманом найдено несколько большее значение, равное 38 200 кал/моль. Если, пользуясь полученным нами значением



Фиг. 203. Зависимость коэффициента диффузии углерода в спеченном образце железа от плотности.

энергии активации, отнести все коэффициенты диффузии к температуре 1000° С, то получится картина, изображенная на фиг. 204. Расхождение между энергиями активации углерода в литом и в спеченном железе представляется вполне реальным.

Таким образом, согласно нашим опытам, скорость диффузии в спеченном железе снижается за счет уменьшения поперечного



Фиг. 204. Зависимость коэффициента диффузии углерода в спеченном образце железа от плотности.

Значения коэффициента диффузии даны в пересчете с 1100—1200° С на 1000° С, $Q = 33\,500$ кал/моль.

сечения. Диффузия по внутренним поверхностям не может играть существенной роли. Мы отказались от вывода количественной зависимости наблюдаемой величины коэффициента диффузии от плотности, так как плотность материала в образцах не была вполне однородной, а коэффициент диффузии зависел от концентрации. К тому же плотность и коэффициент диффузии несколько изменяются во время самого опыта.

Ранее упомянутые коэффициенты диффузии углерода в спеченных сталях можно сравнивать не непосредственно с коэффи-

Таблица 24

	D_{T_1}	D_{T_2}	D_{T_3}	$Q_{T_1-T_2}$ ккал/моль	D_0	D_{T_1}	D_{T_2}	D_{T_3}	D_{T_1}	D_{T_2}	D_{T_3}
Fe ($\rho = 6,9$)	$1,12 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$1,56 \cdot 10^{-7}$	36,8	0,318	$1,12 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$1,56 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$
20% Co	$1,28 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	33,9	0,137	$1,28 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$
50% Co	$1,12 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$1,56 \cdot 10^{-7}$	36,8	0,319	$1,12 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$1,56 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$
5% Cr	—	$3,1 \cdot 10^{-7}$	—	—	—	—	$3,1 \cdot 10^{-7}$	—	—	$5,5 \cdot 10^{-7}$	—
5% Cu	$1,96 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$1,74 \cdot 10^{-7}$	45,1	9,7	$1,96 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$1,74 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$1,08 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$
10% Mn	$1,12 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—	$1,12 \cdot 10^{-6}$	—	—	$2,0 \cdot 10^{-6}$	—	—
10% Ni	$1,68 \cdot 10^{-6}$	$6,4 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	36,0	0,37	$1,68 \cdot 10^{-6}$	$6,4 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$1,15 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$
20% Ni	$8,3 \cdot 10^{-7}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$1,74 \cdot 10^{-7}$	29,2	0,181	$8,3 \cdot 10^{-7}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$1,74 \cdot 10^{-7}$	$1,47 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$
40% Ni	$1,11 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$1,62 \cdot 10^{-7}$	35,9	0,234	$1,11 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$1,62 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$
1% Si	$1,17 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$(3,1 \cdot 10^{-7})$	43,8**	—	$1,17 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$(3,1 \cdot 10^{-7})$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$	$(5,6 \cdot 10^{-7})$
0,4% V	$1,28 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	33,7	0,128	$1,28 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$
0,8% V	$1,11 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$1,39 \cdot 10^{-7}$	38,75	0,62	$1,11 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$1,39 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$
1,2% V	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	26,45	0,0088	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$8,2 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$
2% W	$1,04 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$0,93 \cdot 10^{-7}$	45,1	5,1	$1,04 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$0,93 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$1,62 \cdot 10^{-7}$
4% W	$8,5 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$0,87 \cdot 10^{-7}$	42,4	1,65	$8,5 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$0,87 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$1,50 \cdot 10^{-7}$

Примечания.

1. T_1 — 1200° С; T_2 — 1100° С; T_3 — 1000° С.

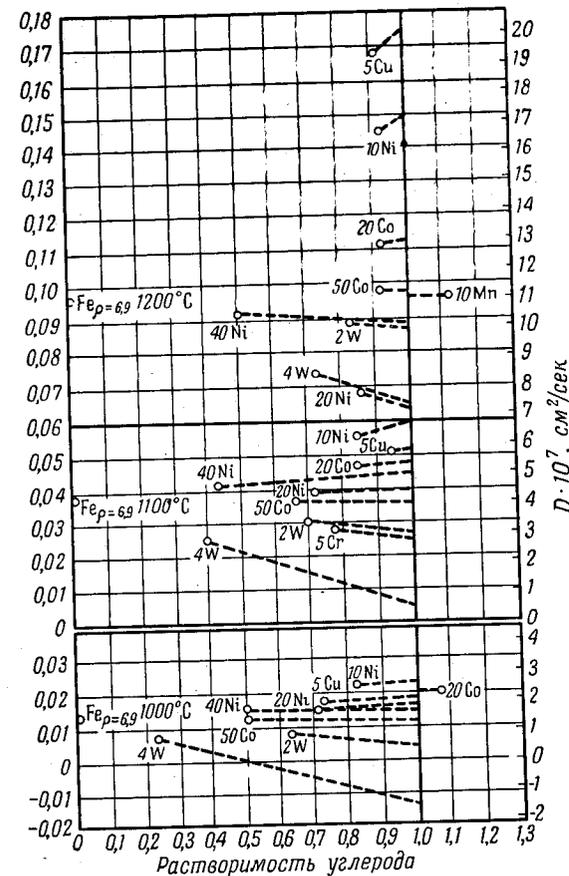
2. Звездочки у D_{T_1} , D_{T_2} , D_{T_3} показывают, что соответствующие значения экстраполированы к нулевой пористости.

3. Двумя звездочками отмечено значение энергии активации при $Q_{T_1-T_2}$.

циентами диффузии в компактном материале, а только между собой, если они получены идентичным путем. Зайт и Шмекен [17] приготовили бинарные сплавы железа с кобальтом, хромом, медью, марганцем, никелем, кремнием, ванадием и вольфрамом в различных концентрациях и, кроме того, те же сплавы с добавкой 1% графита. Хорошо перемешанные порошки прессовались под давлением 6 т/см^2 и спекались в течение 2 час при температурах $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ в защитной атмосфере, а в случае надобности и под флюсом. Затем они подвергались повторному уплотнению под давлением 6 т/см^2 и вновь нагревались в течение 1 час. Тем самым достигалась максимальная возможная плотность образцов. Результаты опытов сопоставлены в табл. 24. Здесь же приведены значения, полученные экстраполяцией к теоретической плотности. При этом предполагается, что влияние изменения плотности в сплавах на величину коэффициента диффузии носит такой же характер, что и влияние изменения плотности в чистом железе.

Сопоставление данных, полученных на различных сплавах железа, показывает, что скорость диффузии углерода в этих сплавах зависит от положения компонент в периодической системе элементов. Элементы, образующие характерные карбиды и расположенные слева от железа, понижают скорость перемещения углерода, тогда как элементы, стоящие справа от железа, повышают ее. Влияние этих последних элементов увеличивается при переходе от кобальта к никелю и затем к меди, в то время как тормозящее влияние первых (стоящих слева от железа) сказывается не так явно. Марганец, не оказывая никакого влияния, занимает промежуточное положение. Сравнение коэффициентов диффузии при одинаковом процентном содержании различных легирующих элементов отнюдь не лишено смысла, так как на растворимость углерода в аустенитной фазе эти элементы оказывают весьма различное воздействие. Если растворимость углерода в чистом железе при температуре опыта принять равной 1 и изобразить графически значения коэффициентов диффузии углерода в использованных сплавах как функцию от относительной концентрации углерода, то получается диаграмма, приведенная на фиг. 205. Значения коэффициентов диффузии спроектированы здесь на линию, соответствующую пределу растворимости 1,0, для того чтобы иметь возможность сравнивать между собой различные данные. Это производилось следующим образом: величина коэффициента диффузии углерода в чистом железе откладывалась на графике слева и из этой точки проводились пунктирные линии к точкам, соответствующим результатам измерений. Те легирующие добавки, которые более других уменьшают растворимость углерода, приобретают тем самым большее значение.

Если привлечь сюда для сравнения известные теплоты образования карбидов, то можно видеть, что влияние третьей компоненты сказывается почти в той же последовательности. Элементы, карбиды которых имеют большую теплоту образования,



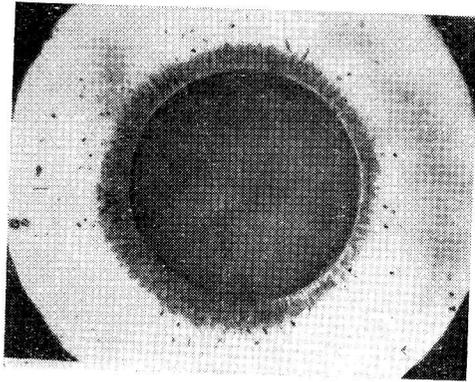
Фиг. 205. Диффузия углерода в различных сплавах железа, полученных спеканием.

Значения коэффициентов диффузии спроектированы на границу растворимости углерода в чистом железе принята равной 1.

чем Fe_3C , затрудняют диффузию, а те, карбиды которых имеют меньшую теплоту образования, способствуют диффузии. То же самое можно сказать и о большей или меньшей величине атомных радиусов в случае металлической связи.

Тот факт, что углерод в спеченном железе диффундирует медленнее, чем в компактном материале, разумеется, не может быть как-то обобщен. На это указывают результаты следующих работ. Недавно в Швейцарии был получен новый материал, так называемый SAP. Он получается спеканием алюминиевого порошка. Технология его изготовления и его технические свойства описаны Ирманом¹⁾, а также Цеерледером и Ронером [19].

Материал SAP состоит из пластиночек длиной и шириной от 3 до 5 μ и толщиной в несколько десятых микрона. Его плот-



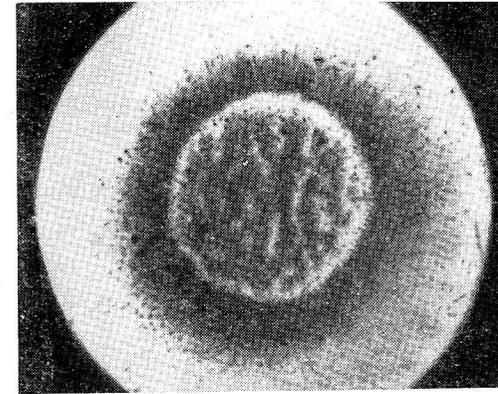
Фиг. 206. Диффузия меди из сплава Al—Cu в литой алюминий. Увеличение 5х.

ность составляет 2,75 $г/см^3$, тогда как плотность литого алюминия равна 2,70 $г/см^3$. Следует полагать, что в этом материале, содержащем от 5 до 20% Al_2O_3 , отдельные зерна окружены окисью алюминия. Это придает SAP превосходные технические свойства. Интересно отметить, что электропроводность снижается при этом всего лишь на 25%.

Так как изучение диффузии различных легирующих элементов в SAP представляло определенный интерес, Зайт и Лёпман [27] предприняли соответствующие исследования на материале с 15% Al_2O_3 . При этом прутки (диаметром 16,5 мм) из алюминия высшей чистоты и из SAP разрезались на диски, в которых просверливались отверстия (диаметром 8 мм) с небольшой конусностью. В эти отверстия запрессовывались стержни из различных алюминиевых сплавов, после чего образцы подвергались нагреву при температурах 475—550°С в течение 5—30 дней. Бинарные сплавы имели следующий состав: Al с 1%, 4%, 25% Ag; 1%, 10%, 30% Zn; 1% Si; 10% Mg; 4% Cu. Можно с определенностью сказать, что во всех случаях диффузия в SAP происходит значительно быстрее, чем в литой чистый алюминий. Это хорошо видно на фиг. 206 и 207. Тот факт, что не только небольшое количество вещества перемещалось на большие расстояния, а что количество продиффундировавшего вещества в SAP действительно было больше, был подтвержден анализом отдельных образцов (см. фиг. 208, где представлены

¹⁾ Irman, частное сообщение.

концентрационные кривые диффузии меди в SAP и Al). Значения коэффициентов диффузии Ag, Cu и Mg в литом алюминии

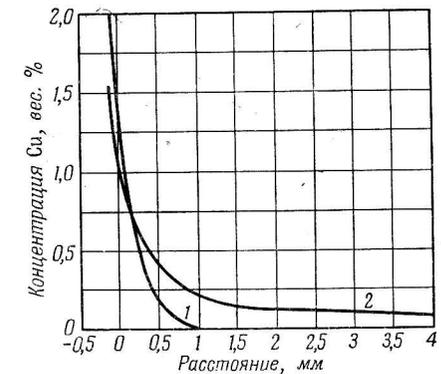


Фиг. 207. Диффузия меди из сплава Al—Cu в SAP. Увеличение 5х.

совпали при этом со значениями, ранее полученными Беервальдом [28]. Далее можно отметить, что в сплавах, из которых диффузия происходила в SAP, наблюдалось явное образование пор (фиг. 209), что также указывало на перенос больших количеств вещества. Аналогичные наблюдения были сделаны Ронером¹⁾. Он заливал штабик из SAP сплавом Al—Cu. При диффузионном отжиге медь из литой оболочки переходила в SAP. Так как при этом скорость диффузии алюминия в противоположном направлении была меньше, то оболочка давала вначале усадку, а затем вследствие сильного расширения сердцевина разрывалась.

Чтобы показать, что наличие оксидной пленки алюминия отнюдь не препятствует диффузии, поверхности соприкосновения

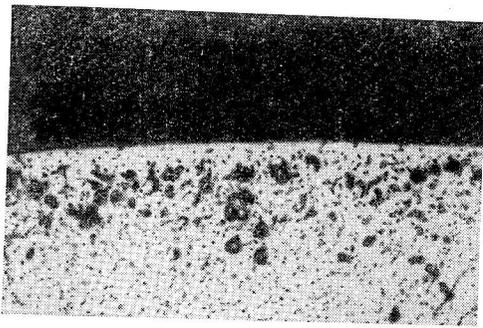
¹⁾ Rohner F., частное сообщение.



Фиг. 208. Диффузия меди в SAP и чистый алюминий. Кривая 1—для чистого алюминия; кривая 2—для SAP.

некоторых образцов перед тем, как запрессовывать стержни, подвергались электролитическому окислению. Микроскопическое исследование, проведенное по окончании диффузионного нагрева, показало, что на таких образцах не только не наблюдалось торможения диффузии, но что такие образцы особенно хорошо приваривались к стержням.

Шрайнер и Мариакер (см. работы [29—31]) исследовали диффузию изотопа серебра Ag^{110} в спеченных образцах меди и



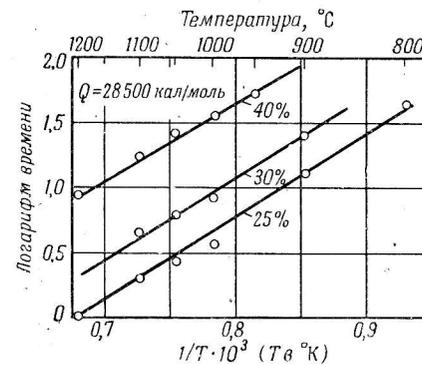
Фиг. 209. Поры в сплаве Al—Cu.

сравнивали результаты с теми, которые получаются при диффузии в компактной меди. При этом медные образцы спрессовывались с тонкой фольгой (0,1 мм) радиоактивного серебра и в течение 288 мин нагревались при температуре 500°С. Температура была выбрана сравнительно низкой с той целью, чтобы воспрепятствовать спеканию зерен. Давление при прессовке менялось от 1250 до 5000 $кг/см^2$. Так как площадь контакта не была точно известна, то авторы определяли ее при помощи автордиографического анализа, после того как пленка серебра по окончании отжига отделялась от меди. Во всех случаях количество радиоактивного серебра, продиффундировавшего в приготовленный прессованием образец меди, было больше того количества, которое проникало в образец компактной меди. При давлении 2500 $кг/см^2$ кривая зависимости количества продиффундировавшего серебра от давления имела максимум. К сожалению, в этих опытах не удалось выполнить количественных расчетов скорости диффузии, так как соотношения оказались значительно более сложными, чем те, о которых говорилось при рассмотрении поверхностной диффузии и диффузии по границам зерен.

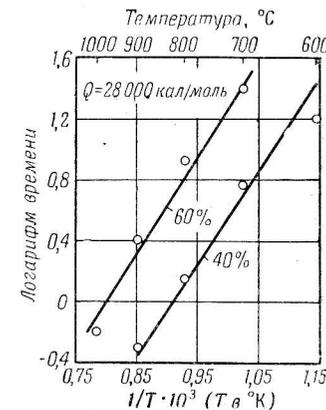
Кёстер и Раффельзипер использовали при изучении спекания никеля с медью [20] и никеля с цинком [21] магнитный метод исследования, предложенный ранее Герлахом [22] для магнитного анализа сплавов. При этом они наблюдали временной ход образования компонент сплава с окончательной концентрацией. При изучении системы Ni—Cu, образующей непрерывный ряд твердых растворов, исходными материалами служили порошки чистых металлов. При спекании же системы Ni—Zn использовалась смесь Ni со сплавом Ni + 20% Zn, относящимся

к β -фазе. Соотношение компонент при смешивании было подобрано таким образом, чтобы получились сплавы Ni + 11% Cu и Ni + 9% Zn.

Из экспериментальных кривых можно было определить время, которое необходимо при различных температурах для образования благодаря диффузии в спеченном образце, например, 40% сплава с окончательной концентрацией. Если логарифм этого времени нанести на графике в зависимости от $1/T$, то получится прямая линия, из наклона которой можно известным образом найти энергию активации. Фиг. 210 и 211 показывают, что определяемый наклон не зависит от выбранного



Фиг. 210. К вычислению энергии активации по данным магнитных исследований (по Кёстеру и Раффельзиперу).



Фиг. 211. К вычислению энергии активации по данным магнитных исследований (по Кёстеру и Раффельзиперу).

количества сплава (25%, 30%, 40% и т. д.). Вычисленные значения энергии активации 28500 кал/моль в Ni—Cu и 28000 кал/моль в Ni—Zn составляют приблизительно 50% от величины энергии активации, наблюдавшейся при объемной диффузии в сплавах никеля [24, 25].

Описанные опыты дают некоторое представление о процессе спекания. Однако собственно механизм спекания двух соприкасающихся частиц может быть изучен лишь на подходящих моделях. Опыты в этом направлении (см. гл. 3) были предприняты Кучинским и Дедриком (см. работы [13, 14]), использовавшими как шарики, помещенные на плоскую поверхность, так и проволочки, навитые на стержень. Основным результатом этих исследований состоит в том, что перенос вещества, приводящий к спеканию, можно объяснить объемной диффузией.

Аналогичные опыты выполнены также Александером и Балюффи [32] и Хаузнером [33].

Кайзер, Кнаке и Странски [16] исследовали зависимость прочности сцепления шарика меди с плоской поверхностью меди от температуры, давления и времени. Несколько усовершенствованный метод для изучения этих явлений был применен для кадмия Герлахом и Кнаке [34]. Однако определенных значений прочности сцепления, соответствующих заданному давлению, температуре и времени, получить не удалось. При каждой данной температуре и давлении и при различных продолжительностях опыта производилось большое число испытаний на отрыв, из которых определялась доля тех случаев, когда имело место сцепление. Эта величина, будучи отложена в вероятностном масштабе в зависимости от логарифма времени, дает прямую линию. Это указывает на то, что распределение прочности сцепления подчиняется статистической закономерности. Величина, обратная длительности, соответствующей вероятности прилипания в 0,5, будучи изображена графически как функция от $1/T$, опять-таки оказывается прямой, по наклону которой можно определить энергию активации. Она оказывается равной 54 300 кал/моль для меди и 23 800 кал/моль для кадмия. Интерпретация этих данных затруднительна, поскольку прилипание определяется не только диффузионными процессами, но и, по-видимому, в первую очередь адгезией, пластической деформацией, упрочнением, отрывом и рекристаллизацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Skaupy F., Metallkeramik, Berlin, 1930.
2. Jones W. D., Principles of Powder Metallurgy, London, 1937.
3. Kieffer R., Hotop W., Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe, 2. Aufl., Bd. 9 der Sammlung Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1948.
4. Kieffer R., Hotop W., Sintereisen und Sinterstahl, Wien, 1948.
5. Schwarzkopf P., Powder Metallurgy, New York, 1947.
6. Kieffer R., Schwarzkopf P., Hartstoffe und Hartmetalle, Wien, 1953.
7. Goetzel C. G., Treatise on Powder Metallurgy, New York, 1950.
8. Hausner H. H., Powder Metallurgy, Brooklyn, 1947.
9. Pulvermetallurgie, erstes Plansee-Seminar, Herausg. v. Benesovsky F., Reutte — Tirol, 1953.
10. Einführung in die Pulvermetallurgie, Herausg. v. Wanke K., Graz, 1949.
11. The Iron and Steel Inst.: Symposium on Powder Metallurgy, London, 1947, 1954.
12. The Physics of Powder Metallurgy, ed. by Kingston W. E., New York, 1951.
13. Kuczynski G. C., Journ. Metals, 1, 169 (1949).

14. Dedrick J. H., Kuczynski G. C., Journ. Appl. Phys., 21, 1224 (1950).
15. Hüttig G. F., Zs. anorg. allg. Chem., 247, 221 (1941); Kolloid. — Zs., 97, 281 (1941); 98, 263 (1942); 99, 266 (1942).
16. Kayser O., Knacke O. N., Stranski, Zs. Elektrochem., 57, 924 (1953).
17. Seith W., Schmeken H., Zs. anorg. Chem., 262, 129 (1950).
18. Seith W., Schmeken H., Zs. Elektrochem., 54, 222 (1950).
19. Zeerleder W., Rohner F., Festschrift f. Prof. Ros.; Schweiz. Arch. angew. Wissensch. u. Techn. Solothurn, 1950.
20. Köster W., Raffelsieper J., Zs. Metallkunde, 42, 387 (1951).
21. Köster W., Raffelsieper J., Zs. Metallkunde, 43, 37 (1952).
22. Gerlach W., Zs. Metallkunde, 30, 77 (1938); 38, 275 (1947).
23. Raub E., Plate W., Zs. Metallkunde, 40, 206 (1949).
24. Da Silva L. C. C., Mehl R. F., Journ. Metals, 3, 155 (1951).
25. Heumann Th., Kottmann A., Zs. Metallkunde, 44, 139 (1953).
26. Paschke M., Hauthmann A., Arch. Eisenhüttenw., 9, 305 (1935).
27. Seith W., Löpmann G., Zs. Elektrochem., 56, 373 (1952).
28. Beerwald A., Zs. Elektrochem., 45, 789 (1939).
29. Schreiner H., Mariacher J., Zs. Metallkunde, 45, 108 (1954).
30. Schreiner H., Pulvermetallurgie, 1. Plansee-Seminar, Reutte, 1953, S. 203.
31. Schreiner H., Glawitsch G., Zs. Metallkunde, 45, 102 (1954).
32. Alexander B. H., Baluffi R., Self Diffusion of Metals, Report NYO, 663 (1950), New York, Atomic Energy. Comm.
33. Hausner H. H., Powder Metallurgy, Iron Steel Inst., London, 1954, P. 48.
34. Gerlach J., Knacke O., Zs. Metallkunde, 45, 123 (1954).
35. Butler J. M., Hoar T. P., Journ. Inst., Metals, 80, 207 (1952).
- 36*. Пинес Б. Я., ЖТФ, 16, 737 (1946).
- 37*. Пинес Б. Я., Усп. физич. наук, LII, 4, 501 (1952).
- 38*. Френкель Я. И., Введение в теорию металлов, М. — Л., 1950, стр. 196.
- 39*. Френкель Я. И., ЖЭТФ, 16, 29 (1946).

Глава 18

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ
В ТЕХНИКЕ

Диффузионные процессы имеют исключительно большое значение для техники получения и обработки металлов и сплавов. Так, например, все процессы термообработки, которые способствуют гомогенизации или выделению фаз, основаны на диффузионных явлениях. Наряду с этим существует целый ряд технологических приемов, в которых с помощью диффузии того или иного вещества в образец достигается улучшение качества его поверхности. Рамки этой книги пришлось бы значительно расширить, если бы мы захотели описать все эти приемы; вопросы, связанные с ними, полезно было бы объединить и рассмотреть в специальной работе. Здесь же будут перечислены лишь некоторые наиболее существенные методы и описаны работы, в которых делалась попытка непосредственно применить законы диффузии к изучаемым явлениям.

Наиболее важным и притом первым техническим применением процессов диффузии является цементация стали, использовавшаяся еще с давних пор и явившаяся, по-видимому, случайным открытием. Сущность ее состоит в том, что мягкое железо помещается в среду, содержащую углерод, а затем подвергается нагреванию. При этом углерод диффундирует в железо, что приводит к образованию поверхностного слоя с повышенной твердостью.

Методы цементации, применяемые в технике, весьма разнообразны, поскольку в качестве среды, содержащей углерод (карбюризатора), можно использовать вещества, находящиеся как в твердом, так и в жидком и газообразном состояниях. Из твердых карбюризаторов употребляются древесный уголь, кокс, а также бурый уголь с добавлением карбонатов, из жидких карбюризаторов — расплавленные цианиды. Самым распространенным газообразным карбюризатором является светильный газ. Применяются также бензин и масла, которые непосредственно распыляются внутри цементационных печей.

Целью цементации является получение материала, поверхность которого приобретает повышенную твердость, в то время как сердцевина сохраняет первоначальную вязкость. Для цементации используются низкоуглеродистые сорта железа, при-

чем в последнее время в ряде случаев употребляются особые стали, содержащие Cr, Mn, Ni и Mo вместе или же по отдельности.

Цементация стали является процессом, наиболее изученным как в научном, так и в техническом отношении. Еще в 1935 г. Худремон и Шрадер [1] детально исследовали влияние важнейших легирующих элементов на процесс цементации. Ими было приготовлено большое число образцов стали с определенной последовательностью концентраций легирующих компонент. Наряду с ними в веществе всегда присутствовали малые количества примесей углерода, кремния и марганца. Цементация производилась в среде, содержавшей 60% древесного угля и 40% карбоната бария, в следующих интервалах температур: 830—850°С, 900—920°С и 980—1000°С. Продолжительность цементации составляла 10, 30 и 60 час. По окончании опыта измерялись следующие величины:

1. Краевое содержание углерода, т. е. максимальная концентрация углерода, достигаемая в процессе опыта. В силу наличия ряда не поддающихся контролю процессов максимальная концентрация получалась часто не в самом внешнем слое.

2. Глубина проникновения, в качестве которой было выбрано такое расстояние от поверхности образца, на котором содержание углерода равнялось 0,3%.

3. Расстояние, на котором содержание углерода равнялось 0,9%. Выбор такой величины объясняется тем, что в нелегированной стали она соответствует эвтектической структуре.

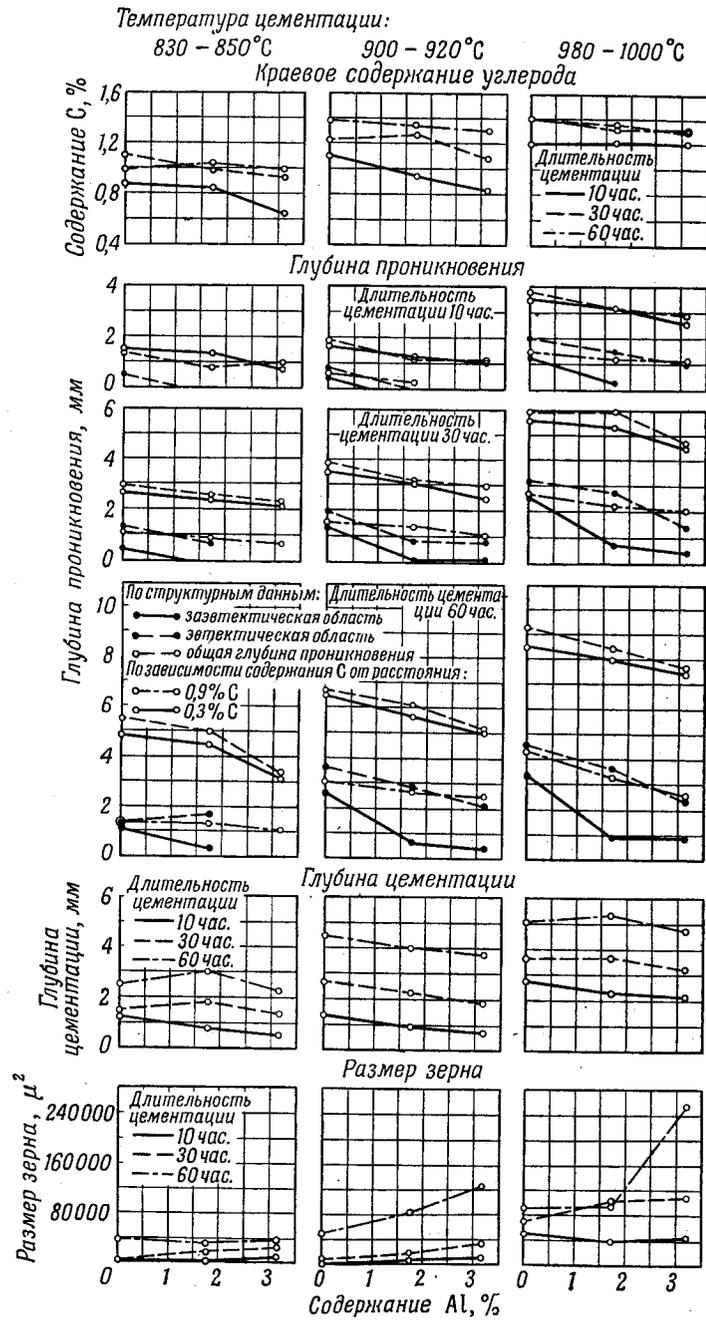
4. Изменение твердости в зависимости от глубины проникновения.

5. Величина зерна.

В качестве примера на фиг. 212 представлены результаты измерений для того случая, когда легирующим элементом являлся алюминий. Для каждого из трех интервалов температур приведено по шесть диаграмм: одна — для краевого содержания углерода, три — для глубины проникновения при трех различных временах опыта и по одной — для глубины цементации и для размера зерен.

На всех диаграммах по оси ординат отложены указанные величины, а по оси абсцисс — процентное содержание алюминия. Из этих графиков наиболее важным является первый, поскольку он дает значение максимальной концентрации углерода, которую можно получить при данных условиях с данным карбюризатором.

Следующие графики показывают, что глубина проникновения, как и следовало ожидать, увеличивается по мере роста температуры и времени. Попутно отметим, что кривые для глубины проникновения, полученные методами металлографического и хими-



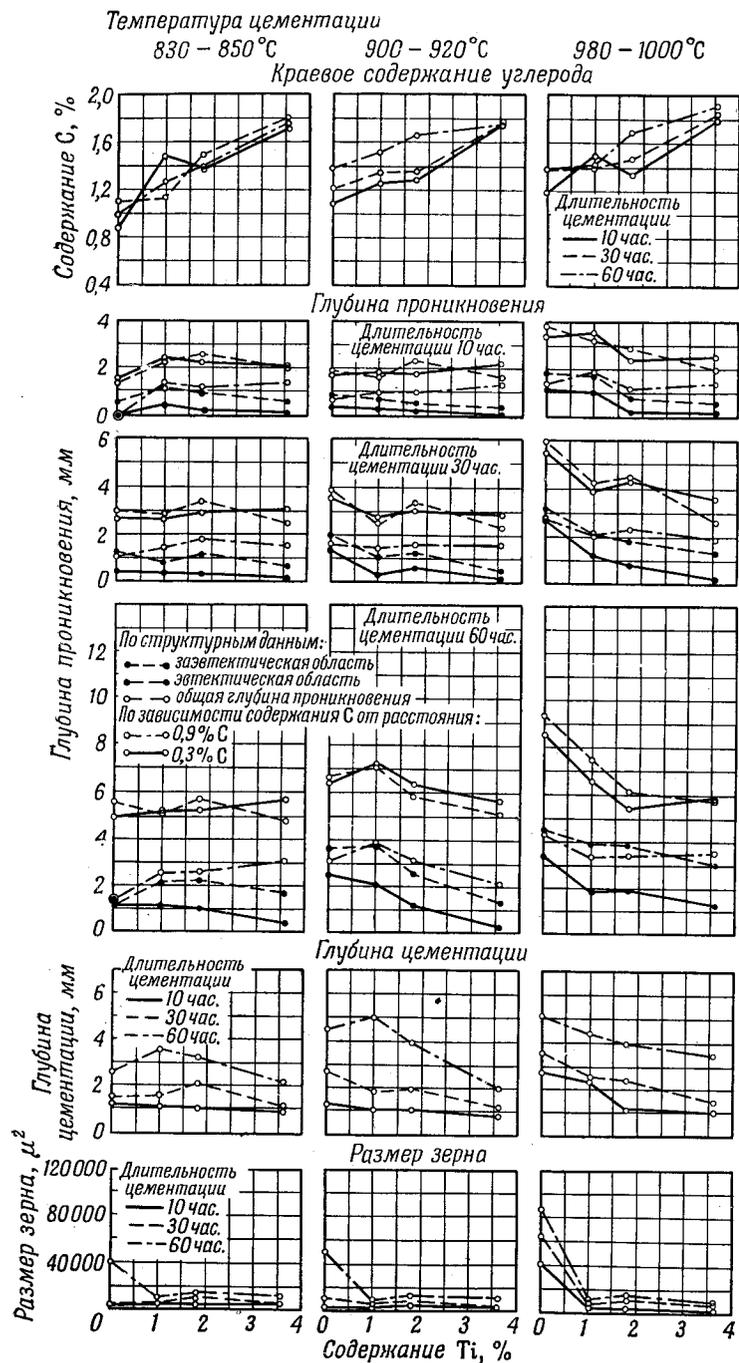
Фиг. 212. Влияние алюминия на цементацию железа (по Худремон и Шрадеру).

ческого анализом, совпадают весьма удовлетворительно. Положение участка, где концентрация углерода составляет 0,9%, приблизительно совпадает с границей доэвтектической структуры. Изменение твердости соответствует изменению глубины проникновения.

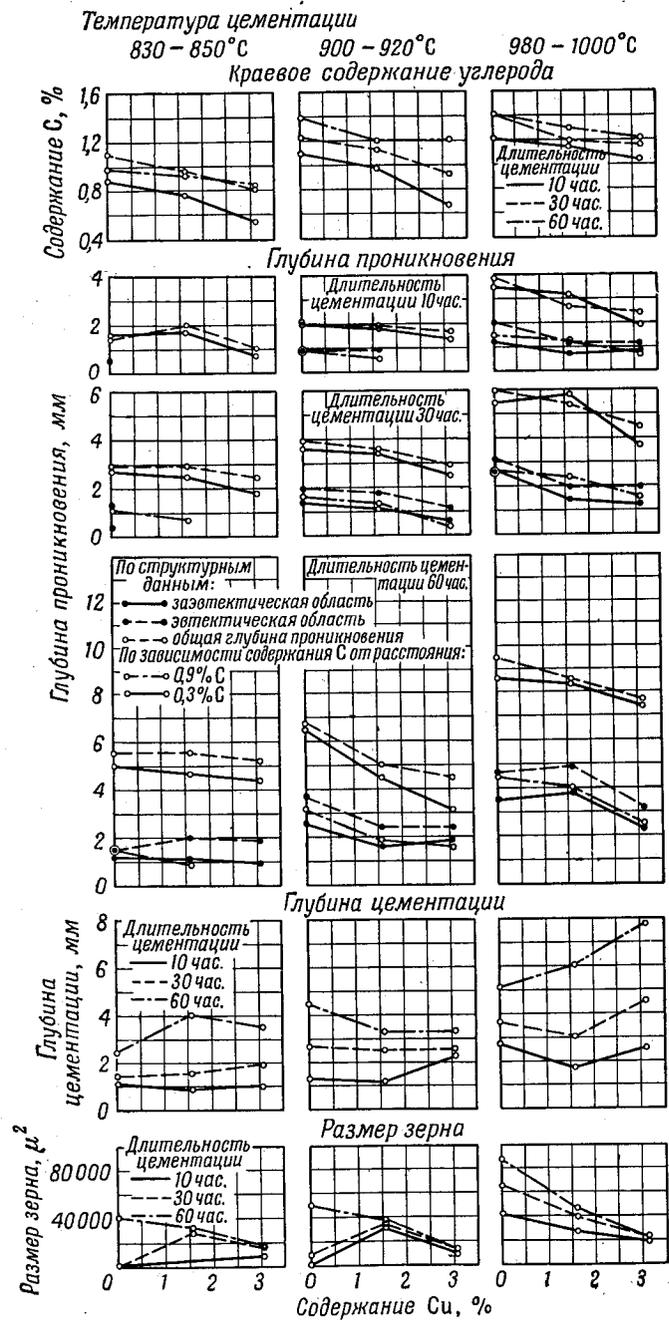
Результаты исследования показали, что кремний, алюминий, никель, кобальт, медь, фосфор и сера снижают величину краевой концентрации углерода, в то время как хром, молибден, вольфрам, ванадий и титан, наоборот, повышают эту величину. Оказалось, что краевая концентрация углерода повышается как раз теми легирующими элементами, которые образуют карбиды. Хотя описываемые опыты и не позволяют вычислить значение коэффициента диффузии углерода в стали, легированной теми или иными элементами, все же можно оценить влияние легирующей компоненты на скорость диффузии. Так, хром, молибден, вольфрам, ванадий и титан, которые, увеличивая краевую концентрацию углерода, одновременно снижают величину глубины проникновения, естественно, замедляют протекание диффузионных процессов. Гримшоу [2], изучая диффузию углерода из различных сортов стали в электролитическое железо, также пришел к выводу, что те легирующие элементы, которые не образуют постоянных карбидов, ускоряют диффузию углерода (см. стр. 292).

С точки зрения технологии наибольший интерес представляет кривая изменения твердости в зависимости от глубины проникновения. Эта кривая однозначным образом не связана с кривой глубины проникновения, так как величина твердости зависит не только от содержания углерода, но и от влияния третьей компоненты. Дело может обстоять таким образом, что добавление легирующего элемента, снижая скорость диффузии и глубину проникновения углерода, может в то же время привести к заметному повышению твердости. Это имеет, например, место для меди, марганца, никеля, хрома и молибдена. Напротив, присутствие кремния или алюминия не только снижает скорость диффузии углерода, но и ухудшает твердость. Ванадий и титан уменьшают глубину цементации в большей мере, чем это соответствует глубине проникновения. Худремон и Шрадер считают, что это обусловлено способностью указанных элементов образовывать характерные карбиды. Для полноты картины на фиг. 213 и 214 даны аналогичные графики для титана и меди.

При решении практических задач очень важно иметь возможность по известным характеристикам стали и карбюризатора производить предварительную оценку результатов цементации, которая происходит при определенной температуре в течение определенного времени. В этой связи Слаттеншек [3] сделал попытку разработать простой метод расчета, исходя из предположения,



Фиг. 213. Влияние титана на цементацию железа (по Худре-
мону и Шрадеру).



Фиг. 214. Влияние меди на цементацию железа (по Худре-
мону и Шрадеру).

точки. Действительно наблюдаемая предельная концентрация для $x = 0$ равна

$$c_0 = c'_0 + c_K = c'_i \Psi(v_K) + c_K. \quad (18.5)$$

Слаттеншек не дал этому теоретического истолкования. В уравнение (18.5) входят в качестве параметров величины c_K и D для стали и c_i и v_K для карбюризатора. По сравнению с тем уравнением, которое было ранее использовано Слаттеншеком, последнее уравнение является более сложным, и применять его к решению технических задач затруднительно. Пока нельзя сказать, в какой мере такой метод расчета годится на практике.

Следует иметь в виду, что при твердой и жидкой цементации процессы, наблюдаемые в диффузионной системе металл — карбюризатор, поддаются непосредственному расчету лишь для одной части системы — для металла. Дать достоверную характеристику явлений, протекающих в карбюризаторе, невозможно. В тех местах карбюризатора, которые примыкают к металлу, наблюдается обеднение карбюризатора, которое можно учесть лишь в том случае, если оно быстро выравнивается или если оно следует определенной диффузионной закономерности; оба случая, однако, маловероятны. При использовании уравнения диффузии в той форме, в какой оно фигурирует в случае диффузии в двух фазах, встречаются трудности, поскольку и тогда необходимо иметь точное представление о процессах, происходящих в карбюризаторе, который в большинстве случаев обладает весьма неоднородным составом. Кальхарт [4] приписывает каждому карбюризатору так называемый критерий цементации, который соответствует равновесной концентрации на граничной поверхности при чисто диффузионном процессе. Этот критерий можно установить, помещая тонкие пластинки или стружки металла в соответствующий карбюризатор и доводя их до насыщения. Критерий цементации может лежать в области аустенита и может служить тогда для характеристики карбюризатора. Однако возможен и такой случай, когда область аустенитной фазы будет перекрыта, т. е. критерий будет находиться уже за пределами этой фазы. Вследствие того что чисто диффузионный процесс все же не имеет места, критерий науглероживания не соответствует краевой концентрации, которая в большинстве случаев в течение процесса цементации не остается постоянной.

Кроме науглероживания, для придания стали повышенной твердости применяется также азотирование. В отличие от науглероживания азотирование непосредственно приводит к повышению твердости стали без каких-либо последующих операций. Сущность метода, развитого в 1921 г. Фри [5]¹⁾, состоит в том, что

металл в течение многих часов прогревается при температурах 480—520° С в атмосфере аммиака. Молекулярный азот не может быть использован для этой цели, так как он не связывается с железом. Как и для науглероживания, для азотирования также разработаны специальные стали, содержащие в основном алюминий, хром, молибден и ванадий в различных соотношениях.

Как указывает Хомерберг [6], влияние примесей на азотирование стали последовательно уменьшается при переходе от Al к Cr, V, Mo, Mn, Si, Ni. Особенно благоприятно присутствие 2% Al и 4% Cr. При азотировании, наряду с нитридами добавочных компонент, образуются также нитриды железа. Следует избегать образования слоя нитридов на поверхности металла, поскольку этот слой обладает исключительной хрупкостью. Так как такой слой образуется приблизительно при 600° С, то обычно используют область температур 480—520° С. Продолжительность процесса азотирования превышает продолжительность цементации, так как азотирование производится при более низких температурах.

Другими методами поверхностной обработки металлов являются алитирование¹⁾ и оцинкование. Первый метод сводится к тому, что образцы прогреваются в порошке алюминия, смешанном с Al₂O₃ и NH₄Cl. Окись алюминия препятствует сплавлению алюминия, находящегося при рабочей температуре в жидком состоянии, а пары NH₄Cl служат в качестве переносчика. Во многих случаях образцы опрыскиваются алюминием (по методу Шуппа) или погружаются в жидкий металл и затем нагреваются. Поверхностный слой, возникающий при алитировании, повышает стойкость материала по отношению к окислению. Вместо порошка алюминия часто применяется порошок ферроалюминия [7], плавящегося при значительно более высокой температуре. Метод Шерарда (оцинкование), в котором используется порошок цинка, применяется главным образом в случае небольшого размера деталей (винты, гвозди и т. п.). Согласно Лесю [8], диффузия бериллия в железо также повышает твердость железа, его стойкость по отношению к окислению и к воздействию кислот.

Для улучшения поверхностных свойств железа (стойкость по отношению к коррозии, к окислению при высоких температурах) применяются также хром и никель, которые электролитически осаждаются на поверхность в виде тонких слоев, после чего образцы железа подвергаются диффузионному отжигу²⁾. Можно также применять соответствующие сплавы этих элементов с же-

¹⁾ DRP Nr. 76108.

¹⁾ DRP285245; 286939; EP337562.

²⁾ DRP563882.

лезом. В ряде работ [9]¹⁾ использовались также летучие хлориды хрома.

Аналогичным образом можно получить на железе защитные слои, содержащие кремний [10, 11]²⁾ и алюминий [12], если подвергнуть железо воздействию летучих хлоридов указанных элементов. Существуют методы обработки железа с помощью ферромолибдена [13] и коллоидной молибденовой кислоты³⁾. Согласно Гонсеру и Слоутеру [14], медь и ее сплавы, а также железо и цинк могут быть обработаны оловом посредством пропускания над ними потока водорода, содержащего хлорид олова SnCl_2 .

Диффузионные процессы используются и при обработке благородных металлов. Так, по методу Бека⁴⁾, с помощью Cd, Sn, Zn, Ag, Cu и Ni можно сообщить по желанию те или иные тона золотым драгоценностям уже после того, как эти драгоценности изготовлены. С помощью кремния можно повысить твердость зубных протезов, предметов из платины и т. п.⁵⁾

До сих пор речь шла о явлениях, при которых необходимые свойства придавались поверхности данного металла при диффузии в него тех или иных примесных элементов. Наряду с этим в некоторых случаях возникает необходимость удаления тех или иных элементов из поверхностного слоя металла, что достигается нагревом металла в соответствующей среде. Так, углерод из поверхностного слоя железа можно удалить нагревом железа в среде, отбирающей углерод. Азот также удаляется при нагревании железа, образуя молекулы N_2 . Сплавам алюминия с магнием, содержащим более 3% Mg, можно придать стойкость по отношению к коррозии при нагреве их в умеренно-окислительной среде⁶⁾. При этом магний благодаря диффузии и окислению удаляется с поверхности сплава.

В тех случаях, когда имеют дело с листовым металлом и его поверхности необходимо придать иные свойства по сравнению с сердцевинной, часто прибегают к плакировке. Для этого на болванку, из которой должен быть изготовлен листовой металл, наносят слой плакировочного металла, после чего болванку подвергают прокатке. Диффузионные процессы играют при плакировке немаловажную роль.

Соединение материала сердцевинной с защитным слоем во время сварки под давлением при высокой температуре также

тесно связано с процессами диффузии. Часто для увеличения прочности сцепления сердцевинной с защитным слоем прибегают к термической обработке. При этом следует обратить внимание на два обстоятельства. Во-первых, вследствие различия парциальных коэффициентов диффузии двух металлов в определенных слоях могут образоваться поры, ухудшающие прочность сцепления защитного слоя с материалом сердцевинной. Во-вторых, в процессе термической обработки легирующие элементы сердцевинной не должны достигать внешней поверхности защитного слоя, в противном случае защитное действие этого слоя будет сведено на нет. Так, при покрытии корродируемых сплавов алюминия коррозионноустойчивыми сплавами алюминия необходимо заботиться о том, чтобы, например, медь из дюралюминиевой сердцевинной не диффундировала на поверхность.

Процесс гомогенизации также в значительной степени зависит от скорости диффузии. Если известны коэффициенты диффузии и размеры зерен, то можно приближенно вычислить время, необходимое для гомогенизации при данной температуре. Если речь идет о растворении выделившейся фазы, то требуемая температура ограничена эвтектической температурой. И лишь когда выделившаяся фаза растворилась, температура может быть повышена, для того чтобы достигнуть полного выравнивания концентраций¹⁾.

Представляют интерес опыты по получению мембран. Так, было показано [15], что из сплавов медь — цинк с помощью нагрева в вакууме можно получить мембраны с размером пор 10^{-4} см. Аналогичным методом удалось получить мембраны из сплавов серебро — цинк [16].

ЛИТЕРАТУРА

1. Houdremont E., Schrader A., Arch. Eisenhüttenw., 8, 445 (1935).
2. Grimshaw L. C., Trans. AIME, Iron Steel Div., 13, 263 (1938).
3. Slattenschek A., Härtereitechn. Mitt., 1, 85 (1941); 2, 110 (1943); 3, 99 (1944); 5, 174 (1949).
4. Kallhart K., Härtereitechn. Mitt., 5, 196 (1949).
5. Fry A., Stahl u. Eisen, II, 1656 (1922), Prupp Mh., 4, 137 (1923).
6. Homerberg V. O., Iron Age, 138, 49, 61, 98 (1936).
7. Cournot J., Méker G., Compt. Rend., 200, 125 (1935).
8. Laissus I., Rev. Métals, 35, 27 (1938).
9. Becker G., Hertel E., Kaster C. L., Zs. Phys. Chem., 177, 213 (1936).

¹⁾ FP796727.

¹⁾ Lauenstein, Ulmer, AP2046638.

²⁾ FP758736 и AP2109485.

³⁾ DRP416852.

⁴⁾ G. Beck, DRP528885; 545589; 556315; 563615; AP1104842.

⁵⁾ DRP586622.

⁶⁾ FP823177; IP351876.

10. Guillet L., Compt. Rend., 182, 1588 (1926).
11. Sanfourche, Compt. Rend., 183, 791 (1926).
12. Martin E. D., Thésés, Faculté des Sci. de Nancy, 17, 11 (1924).
13. Прокошкин Д. А., Металлург, 12, 69 (1937).
14. Gonser B. W., Slowter E. E., Techn. Publ. Intern. Tin Tes. Council, 76A (1938).
15. Култашев, Санталов Ф., Zs. anorg. Chem., 223, 177 (1935).
16. Read H. J., Kilpatrick M., Trans. electrochem. Soc., 74, Reprint 17 (1938).

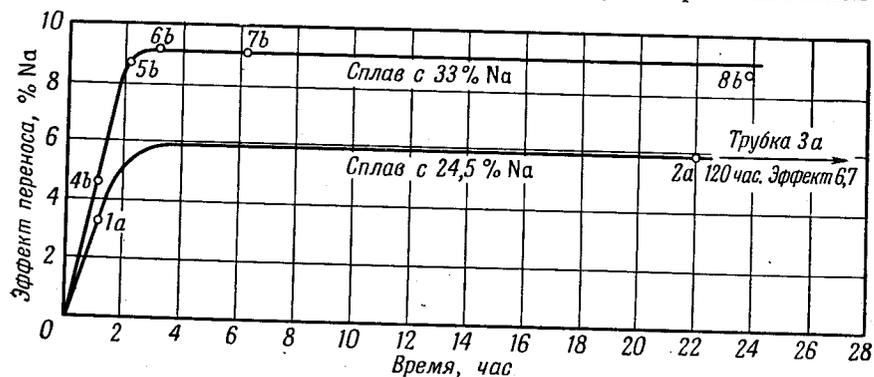
Глава 19

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В СПЛАВАХ

Прохождение электрического тока через вещество в общем случае осуществляется двумя способами, в одном из которых носителями электричества являются электроны, а в другом — ионы. Обычно считают, что в металлах имеет место исключительно электронная проводимость. Однако давно уже были сделаны наблюдения, не согласующиеся с таким представлением. В 1861 г. Жерардэн [1] заметил, что если через жидкий третник пропускать электрический ток, то третник у анода становится хрупким и ломким, а у катода, наоборот, мягким и ковким. Известно также, что при прохождении электрического тока через эвтектический сплав калия и натрия, который при комнатной температуре находится в жидком состоянии, сплав вблизи обоих электродов затвердевает. Этот пример, а также ряд других указывают на то, что электрический ток вызывает в сплавах изменение концентрации компонент. Результаты исследований переноса в сплавах, выполненных различными авторами и прежде всего Креманом, собраны в монографии «Электролиз расплавленных сплавов» [2]. Здесь мы изложим лишь наиболее существенные из этих результатов.

Опыты Кремана по переносу компонент в сплавах обычно осуществлялись следующим образом. Сплав помещался в трубку из стекла или шамота длиной от 10 до 30 см и диаметром от 1 до 1,5 мм, и через этот сплав в течение нескольких часов пропускался ток около 6а. При этом существенным является то обстоятельство, что плотность тока в этих опытах была достаточно велика (600 а/см²) для того, чтобы эффект электролитического переноса не смазывался процессами диффузии. Результат опыта выражался разностью процентного содержания той или иной компоненты на обоих концах капилляра. При повышении плотности тока эта разность с ростом времени вначале увеличивалась, а затем, по истечении примерно 3 час, достигала своего предельного значения (фиг. 217). Следует отметить, что при увеличении плотности тока часто не удавалось получить какого-то предельного значения разности концентраций,

поскольку это значение зависело от легирующего металла и в ряде случаев вообще не могло быть достигнуто при описанной



Фиг. 217. Зависимость электролиза амальгам от времени (по Креману).

Трубка	1а	2а	3а	4б	5б	6б	7б	8б
Эффект переноса, % Na:	3,4	6,0	6,7	4,8	9,0	9,4	9,3	8,8

методике опыта. В табл. 25 собраны наиболее существенные данные о тех опытах, в которых плотность тока была в такой

Таблица 25

Сплав А—В	Металл, перемещающийся к катоду	Состав исходного сплава	Температура, °С	Плотность тока, а/мм²	Максимальный эффект, %
Sb—Zn	Zn	53—61% Sb	620	7,6	75
Bi—Pb	Pb	42% Pb	240	10	42
Na—Hg	Na	32% Na	240	16	13
Pb—Sn	Sn	37% Pb	350	16	11
Bi—Sn	Sn	25% Bi	300	8	29
Bi—Sn	Sn	50% Bi	300	8	20
Bi—Sn	Sn	75% Bi	300	8	15
Hg—Cd	Cd	50% Cd	300	8	40
Sn—Zn	Zn	50 ат. % Sn	400	16	12
Sn—Al	Al	58 ат. % Sn	800	14	7,5
K—Na	K	70% K	100	10	35
Pb—Hg	Pb	50% Hg	205	10	9
Sn—Hg	Sn	48% Hg	230	16	8,5
Hg—Bi	Hg	50% Hg	240	12	37
Sb—Sn	Sn	50% Sn	680	10	45
Al—Ag	Al	42,5% Ag	900	10	12,2

степени близка к оптимальной, что представлялась возможной экстраполяция данных¹⁾.

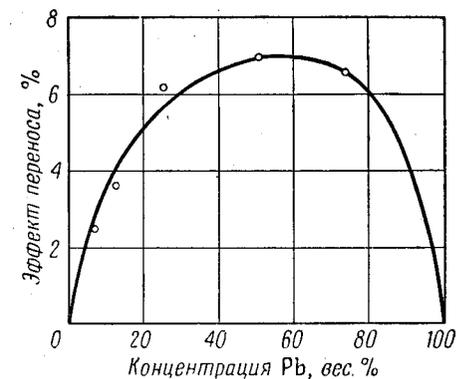
Весьма интересна зависимость эффекта электролиза от концентрации исходного сплава. На фиг. 218 изображена кривая для амальгамы свинца; эта кривая имеет максимум, который, однако, расположен несимметрично. Следует указать, что далеко не во всех случаях эта зависимость так же наглядна, как в случае амальгамы свинца. Так, при исследовании амальгамы натрия было замечено, что при переходе от амальгам с малым содержанием натрия к амальгамам с большим его содержанием происходит даже изменение направления переноса.

Для подтверждения теоретических соображений, о которых речь будет идти ниже, Шварц [3] провел дальнейшие исследования явления переноса в сплавах, во-первых, путем определения количества перенесенного вещества и, во-вторых, косвенным образом по измерению потенциала на амальгамах. Из напряжения, даваемого цепью Pt — амальгама — Hg — Pt, Шварц вычислил число переноса для случая малых концентраций, воспользовавшись соотношением

$$U = \frac{EF}{RT}. \quad (19.1)$$

¹⁾ Опыты Кремана по электролизу расплавленных сплавов были повторены в 1931 г. И. В. Гребенщиковым и Г. Я. Тарасовым [47] с целью наблюдения переноса в процессе самого электролиза. Для этого во время электролиза компенсационным методом измерялось падение напряжения в различных участках сплава, а затем вычислялась электропроводность, по величине которой можно было судить об изменении концентрации компонент. Полученные таким образом результаты показали, что во время электролиза изменения концентрации компонент в отдельных участках сплава не происходит. Однако после охлаждения сплава под током с помощью химического анализа отдельных участков было установлено изменение состава сплава, как и в опытах Кремана. Исходя из этого, авторы делают заключение, что изменение концентрации происходит под влиянием электрического тока лишь в момент кристаллизации.

Это утверждение, однако, представляется нам малоубедительным, поскольку неудачи в наблюдении переноса в процессе электролиза расплава могли быть результатом несовершенства экспериментальной методики. — Прим. ред.



Фиг. 218. Зависимость эффекта переноса в амальгаме свинца от концентрации (по Креману).

Так как э. д. с. одной такой диффузионной цепи очень мала, то чаще всего для измерений включались последовательно десять отдельных элементов. Некоторые результаты измерений, выполненных при температуре 25° С, приведены в табл. 26.

Таблица 26

Амальгама	Концентрация, ат. %	Э. д. с. · 10 ⁷ , в	U · 10 ⁷ , в	Знак амальгамы
Li	1,04	0,20	7,8	Отрицательный
Na	1,81	0,41	16,0	Положительный
Na	0,86	0,16	6,2	»
K	0,88	0,62	24,1	»
Cs	0,52	1,05	41,0	»
Zn	5,89	8,84	34,2	Отрицательный
Cd	5,23	8,06	31,4	»
Sn	0,84	0,68	2,6	»
Bi	0,96	1,28	5,0	Положительный
Pb	1,0	0,00	—	—
Tl	1,0	0,00	—	—

В табл. 27 сравниваются значения чисел переноса, вычисленные из уравнения (19.9), и значения, полученные экспериментальным путем.

Таблица 27

Амальгама	Валентность	μ	
		Увчисл.	Уэсп.
Li	1	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$
Na	1	$-7,7 \cdot 10^{-5}$	$-7,8 \cdot 10^{-5}$
K	1	$-3,1 \cdot 10^{-4}$	$-2,3 \cdot 10^{-4}$
Cs	1	$-5,3 \cdot 10^{-4}$	$-7,9 \cdot 10^{-4}$
Au	2	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$
Tl	1	$5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Zn	2	$9,2 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$
Cd	2	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$
Sn	2	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
Pb	1	$5 \cdot 10^{-5}$	$< 10^{-5}$
Bi	0	$-4,8 \cdot 10^{-4}$	$-5,2 \cdot 10^{-4}$

Заслуживает внимания опыт Шварца [4] по электролитическому переносу металлов в амальгамах. В этом опыте раство-

ренные в амальгаме металлы перемещались под действием электрического тока в капилляр, наполненный ртутью, и в зависимости от величины своей подвижности раньше или позже достигали той точки, в которой производились измерения проводимости. Время, необходимое для того, чтобы тот или иной металл достиг указанной точки, определяло качественную картину явлений переноса, тогда как измерение проводимости позволяло делать количественную оценку этих явлений.

Подвижность иона зависит, кроме всего прочего, и от массы данного иона. Поэтому при электролизе смеси изотопов, находящейся в жидком состоянии, должен иметь место эффект разделения изотопов. Такие опыты были проведены ранее Гейфнером [39] на ртути, а позднее — Нифом и Ротом [40] на жидком галлии. В обоих случаях наблюдался отчетливый эффект разделения, причем прианодная область обогащалась более легким изотопом. Аналогичные опыты с амальгамами до настоящего времени, к сожалению, не осуществлены.

Возможность осуществления электролиза твердых сплавов на первый взгляд кажется маловероятной. Так, Рике [5] пропускал через поверхность соприкосновения образцов меди и алюминия около 1000 а-час и не смог обнаружить никакого эффекта. Те же результаты дали опыты Кинского [6], который пропускал несколько тысяч а-час через листочки меди и цинка, а также меди и серебра, положенные друг на друга. Неудача этих опытов вполне закономерна, так как температура, при которой они проводились (комнатная температура), была слишком низка, да и плотность тока была явно недостаточна. Дживованна Майр [7] сообщила об эффекте электролиза в латуни и в отдельных интерметаллических фазах при комнатной температуре, однако исследования последнего времени показали, что найденные ею числа переноса из-за несовершенства методики маловероятны (поверхностная концентрация определялась при помощи измерения потенциала). Дают ли эти опыты качественно правильное направление переноса — сказать трудно. Аналогичные опыты были предприняты Креманом [8] на сплавах цинка с сурьмой при температуре 300° С. Однако ожидаемого эффекта здесь также не удалось наблюдать, вероятно, из-за малой величины плотности тока.

Для успешного проведения подобных опытов необходимо на основании приближенных расчетов подобрать оптимальные условия опыта. Такие расчеты были проведены Вагнером [9] и Шварцом [10]. Здесь мы кратко остановимся на некоторых полученных ими результатах.

Подвижность \mathfrak{B} , т. е. установившаяся скорость, которую получает ион под действием силы, равной 1 дине, может быть вычислена по величине коэффициента диффузии D из соотно-

шения Эйнштейна [11]:

$$\mathfrak{B} = \frac{D}{kT}. \quad (19.2)$$

Отсюда можно получить значение скорости перемещения, т. е. установившейся скорости в поле 1 *в/см*:

$$W = \frac{e}{300} z \mathfrak{B} = \frac{e}{300 kT} z D, \quad (19.3)$$

где e — элементарный заряд, z — валентность. Зная значения W_1 и W_2 (индекс 1 здесь и далее относится к растворителю, а индекс 2 — к растворенному веществу), можно получить уравнение, которое самым общим образом связывает число переноса U с изменением концентрации. После ряда преобразований имеем

$$U = \frac{F}{z} c_2 (W_2 - W_1), \quad (19.4)$$

$$U = \frac{Fe}{300 kT} \frac{d_1}{A_1 z} \gamma_2 (z_2 D - z_1 D_1'), \quad (19.5)$$

где c_2 — концентрация в грамм-ионах на 1 $см^3$, γ_2 — число молей растворенного вещества, κ — удельная проводимость, D — общий коэффициент диффузии, D_1' — коэффициент самодиффузии, d_1 и A_1 — плотность и атомный вес растворителя. Во всех этих расчетах предполагается, что ионы различных сортов перемещаются независимо друг от друга.

Шварц, напротив, считает, что всегда существует взаимозависимость при перемещении ионов различных сортов, и учитывает это в своих расчетах. Если ионы металлов находятся в электрическом поле, то они стягиваются к катоду. Так же, как в гравитационном поле Земли, где тела располагаются в зависимости от их плотности, в электрическом поле ионы с более низкой положительной плотностью заряда будут оттесняться от катода ионами с более высокой положительной плотностью заряда и, следовательно, будут как бы перемещаться к аноду. Таким образом, ионы с большей плотностью заряда будут собираться у катода, а ионы с меньшей плотностью заряда — у анода.

Если мы исследуем раствор вещества 2 в веществе 1, то, по Шварцу, можем написать для скорости перемещения (в поле 1 *в/см*) следующее уравнение:

$$W_2 = \frac{v_2}{300} \mathfrak{B}_2 (\rho_2 - \rho_1), \quad (19.6)$$

где ρ — плотность заряда; \mathfrak{B} — подвижность. Плотность заряда определяется как произведение валентности на элементарный заряд в объеме 1 *моля*, т. е.

$$\rho = \frac{ez}{v}. \quad (19.7)$$

Далее получается

$$W_2 = \frac{v_2}{300 kT} D (\rho_2 - \rho_1). \quad (19.8)$$

Отсюда число переноса U выражается соотношением

$$U = \frac{F}{300 kT} \frac{d_1}{A_1 z} \gamma_2 v_2 D (\rho_2 - \rho_1). \quad (19.9)$$

Различие между конечными формулами (19.5) и (19.9) сказывается не только на величине числа переноса, но и на самом направлении перемещения. Согласно формуле Вагнера (19.5), направление перемещения определяется величиной $(z_2 D - z_1 D_1')$, т. е. разностью произведений заряда иона и коэффициента диффузии, тогда как, согласно формуле Шварца (19.9), определяющей является разность плотностей зарядов $(\rho_2 - \rho_1)$ ¹⁾.

По мнению Вагнера, его уравнение справедливо преимущественно для твердых сплавов, в то время как уравнение Шварца описывает явления, протекающие в жидких сплавах. Так, для жидкой амальгамы кадмия из формулы Шварца получается число переноса для кадмия $U = 6,2 \cdot 10^{-4}$ *г-ион/фарадей*, опыт же дает

¹⁾ Как указывает С. И. Дракин [45], формула (19.9) является необоснованной, поскольку Шварц произвольно выбрал значение валентности z и предположил, что в металлических растворах элементы могут проявлять валентность, не совпадающую с обычной химической валентностью. Пользуясь термодинамическими соотношениями для разбавленных растворов и исходя из предположения о частичной ионизации атомов в сплавах, Дракин получает для равновесного распределения компонент c'' и c''' металлических сплавов в электрическом поле уравнение

$$\lg \frac{c_0''}{c_1''} = K \frac{\Delta E_x}{T};$$

здесь ΔE_x — напряженность электрического поля на участке Δx , T — температура. Множитель K связан со средними значениями зарядов ионов v' и v'' (соответственно первой и второй компоненты сплава) соотношением

$$K = \frac{F}{R} (v' - v''),$$

где F — число Фарадея (96500 *кулон*), а R — газовая постоянная. Для числа переноса U вместо формулы (19.9) Дракин получил уравнение

$$U = \frac{Dc (v' - v'') F^2 \rho}{RT},$$

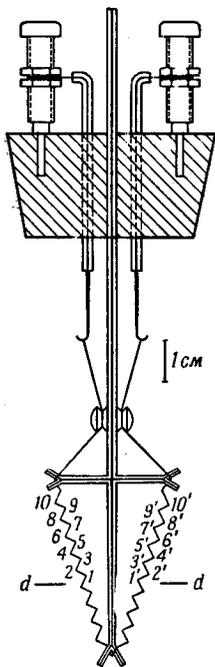
где D — коэффициент диффузии, ρ — удельное сопротивление сплава.

Следует, однако, отметить, что вывод этих уравнений основан на термодинамических соотношениях, справедливых для состояния термодинамического равновесия. При прохождении же электрического тока термодинамического равновесия не существует, и в этом случае необходимо опираться на термодинамику необратимых процессов. На это обстоятельство обратил внимание Б. Барановски [46]. — *Прим. ред.*

$U = 6,4 \cdot 10^{-4}$ г-ион/фарадей. Аналогичные значения для амальгамы цинка равны соответственно $9,2 \cdot 10^{-4}$ и $7,7 \cdot 10^{-4}$ г-ион/фарадей. Далее, предполагая, что ионы серебра двухвалентны, Шварц [12] из измерений чисел переноса получил для серебра коэффициент диффузии, равный $1,01 \cdot 10^{-5}$ см²/сек, прямые же диффузионные измерения дали значение $1,11 \cdot 10^{-5}$ см²/сек. Ионы золота в амальгаме, так же как и ионы серебра, должны быть двухвалентными [13].

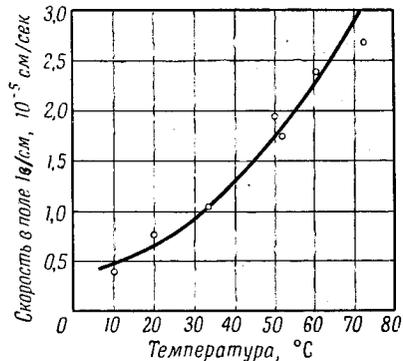
Если считать, что в твердых сплавах осуществляется механизм обмена мест, описанный Вагнером, то направление переноса должно зависеть только от разности плотностей зарядов.

Первым толчком к экспериментальному исследованию в этой области



Фиг. 219. Установка для определения числа переноса водорода в палладии (опыт Коэна и Шпехта).

явилась работа Коэна и Шпехта [14], которые наблюдали в электрическом поле миграцию водорода, растворенного в палладии. Методика опыта состояла в следующем. Проволока из палладия изгибалась на 90° через каждые 1,85 мм и располагалась таким образом, как это показано на фиг. 219. Затем она погружалась до линии $d-d$ в серную кислоту и электролитически насыщалась водородом, диффундировавшим вглубь проволоки. Далее измерялся потенциал каждого отдельного участка по отношению к нормальному электроду. Величина потенциала непосредственно связана с концентрацией водорода в палладии в соответствующей точке, так что измерение этой величины позво-

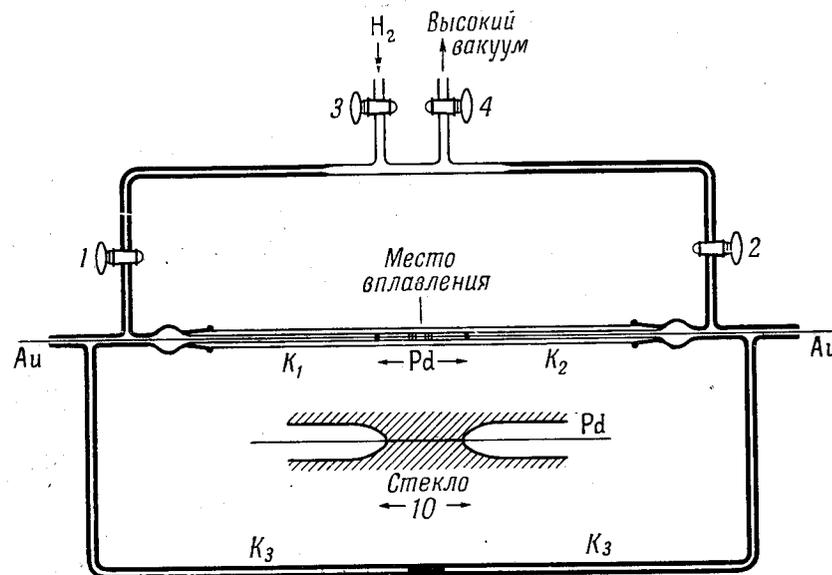


Фиг. 220. Зависимость скорости перемещения водорода в палладии от температуры (по Коэну и Шпехту).

ляло сделать заключение относительно распределения водорода в палладии. Эти опыты проводились при различных температурах, причем в ряде опытов через проволоку пропускался электрический ток.

Зависимость скорости перемещения водорода в палладии от температуры изображена на фиг. 220.

В растворенном состоянии водород находится в палладии в виде положительно заряженных ионов и в электрическом поле



Фиг. 221. Установка для измерения числа переноса водорода в палладии (опыт Вагнера).

перемещается со значительной скоростью к катоду: 10^{-5} см/сек при 32° С в поле 1 в/см. Для сравнения можно указать, что легко поддающаяся наблюдению в водном растворе миграция ионов MnO_4^- происходит со скоростью $5,6 \cdot 10^{-4}$ см²/сек при 18° С в поле 1 в/см. Таким образом, водород ведет себя в палладии аналогично атомам металла, отдающим свой электрон электронному газу.

Процессы переноса и диффузии тесно связаны друг с другом [см. соотношение (19.5) или (19.9)]. Чтобы сравнить значения чисел переноса, найденные Коэном и Шпехтом, со значениями, вычисленными на основании диффузионных измерений, Дум [15] исследовал диффузию водорода в α - и β -фазах системы Pd—H. Оказалось, что значение скорости перемещения, полученное из

измерений переноса, приблизительно в 25 раз меньше, чем значение, полученное из измерений диффузии. Такой результат явно неудовлетворителен. Дело, по-видимому, заключается в том, что в опытах Коэна и Шпехта одновременно присутствовали как α -, так и β -фаза системы Pd—H. Поэтому позднее Вагнер и Хеллер [16] предприняли исследование переноса в α -фазе системы Pd—H при температурах 182 и 240° С. Они вплавляли в капилляр из иенского термометрического стекла на длину 10 мм палладиевую проволочку, к концам которой контактной сваркой присоединялись две золотые проволочки, служившие в качестве электродов. Таким образом получались два участка капилляра K_1 и K_2 (фиг. 221), связанные друг с другом капилляром K_3 , в середине которого находилась капля α -бромнафталина.

Установка наполнялась водородом, после чего палладиевая проволочка, расположенная в капилляре $K_1—K_2$, нагревалась в электрической печи до соответствующей температуры. Затем включался электрический ток, и количество водорода, перемещенное через палладиевую проволочку, определялось по изменению положения капли α -бромнафталина. Результаты опыта приведены в табл. 28.

Таблица 28

Определяемые величины	Температура, °С	
	182	240
Число переноса U , g -ион/фарадей	$0,79 \cdot 10^{-6}$	$1,19 \cdot 10^{-6}$
Содержание водорода при 1 атм, ат. %	2,8	2,0
Электропроводность сплава, $om^{-1} \cdot cm^{-1}$	$5,6 \cdot 10^4$	$5,1 \cdot 10^4$
Скорость перемещения протонов в поле 1 в/см, полученная из электрических измерений, $cm^2/(сек \cdot в)$	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
Коэффициент диффузии, интерполированный по данным Иоста и Видмана [26], $cm^2/сек$	от 1,05 до $1,48 \cdot 10^{-5}$	от 2,16 до $3,06 \cdot 10^{-5}$
Скорость перемещения протонов в поле 1 в/см, полученная из диффузионных измерений [по формуле (19.3)]	от 2,7 до $3,8 \cdot 10^{-4}$	от 4,9 до $6,9 \cdot 10^{-4}$

Вагнер и Хеллер полагают, что различие между данными, найденными из электрических и диффузионных измерений, вызвано тем, что:

1) не учитывается существование электронного облака вокруг отдельного протона;

2) не учитываются явления электрофореза [17]¹⁾.

Независимо друг от друга Иост [18] и Зайт с сотрудниками предприняли исследование процессов электролиза металлических сплавов. Изучая систему Au—Pd, Иост и Линке [19] в течение двух месяцев пропускали постоянный ток силой 1,2 а через проволочку диаметром 0,05 мм из сплава Au—Pd с 18,1 вес. % Pd. При этом плотность тока из-за малой площади сечения достигала исключительно большой величины ($600 a/mm^2$), и проволочка тем самым нагревалась до температуры 1000° С. Электродами в этом опыте служили те участки проволочки, которые благодаря теплоотводу оставались холодными. Положение этих участков не поддавалось точному определению и могло несколько колебаться в течение опыта. Однако изменения концентрации компонент сплава в результате прохождения электрического тока можно было легко определить на основании данных рентгеновского исследования в случае, когда перенос палладия составлял $10^{-8}—10^{-9}$ g -ион.

В ряде опытов 20 проволочек диаметром 0,1 мм нагревались до 900° С током, плотность которого составляла $250 a/mm^2$. Длительность этих опытов доходила до 18 месяцев; за это время в проволочках переносилось током $1,4 \cdot 10^{-6}$ г, или $1,3 \cdot 10^{-8}$ g -ионов, палладия. Так как средняя продолжительность опытов составляла 15 месяцев, то при токе 2 а количество прошедшего электричества равнялось $8 \cdot 10^7$ кулон (22 000 а-час), а число переноса для палладия при этом оказалось равным $1,6 \cdot 10^{-11}$ g -ион/фарадей. Было установлено, что палладий, как и следовало ожидать, собирается в прикатодной области.

В дальнейших опытах Нэлеп, Иост и Линке [20] использовали проволочки диаметром 0,1 мм из сплава 65,7 вес. % Au + 34,3 вес. % Cu. Чтобы проволочки могли, не окисляясь, выдержать большую плотность тока, они помещались в трубку, через которую пропускаться водород и которая снаружи охлаждалась проточной водой. Сила тока 2,3 а соответствовала в этих опытах плотности $410 a/mm^2$, анализ производился также с помощью дебаегграмм. Результаты четырех опытов собраны в табл. 29.

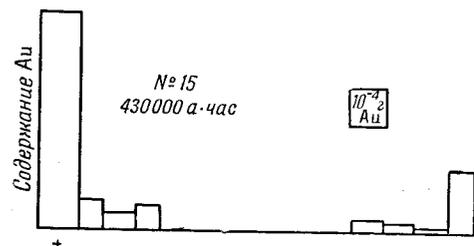
Зайт и Этцольд [21] исследовали перенос в сплаве Au—Pb. Эта система имеет то преимущество, что коэффициент диффузии золота здесь весьма велик ($D = 2,3 \cdot 10^{-7} cm^2/сек$ при 200° С). Однако из-за малой растворимости золота в твердом свинце можно было использовать сплавы с содержанием золота лишь 0,04 ат. %. Еще один недостаток этой системы состоял в том,

¹⁾ Различие между данными для подвижности ионов, найденными из электрических и диффузионных измерений, может быть также следствием особенностей механизма диффузии, при которых наблюдаются отклонения от соотношения Эйнштейна (см. работу [44]). — Прим. ред.

Таблица 29

Определяемые величины	Образец			
	I	II	III	IV
Изменение постоянной решетки, Å	0,00287	0,00182	0,00238	0,00376
Перенесенное количество меди, <i>г-ион/фарадей</i>	$1,98 \cdot 10^{-8}$	$1,31 \cdot 10^{-8}$	$1,72 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$
Количество электричества, <i>а-час</i>	6914	6914	7142	7075
Число переноса, <i>г-ион/фарадей</i>	$7,7 \cdot 10^{-11}$	$5,1 \cdot 10^{-11}$	$6,5 \cdot 10^{-11}$	$10,2 \cdot 10^{-11}$

что механические свойства свинца не позволяют работать с тонкими проволочками, поэтому приходилось использовать стержни диаметром 6 мм и пропускать через них ток 220 а, нагревавший их до 200—220° С. Электроды, которые подводили ток к стержням, изготавливались из свинца. В этих опытах, продолжавшихся в течение нескольких месяцев, количество протекшего через каждый образец электричества доходило до $4,3 \cdot 10^5$ а-час. По окончании опыта свинцовые стержни разрезались с концов на диски, в каждом из которых определялось содержание золота. Результат одного из опытов графически представлен на фиг. 222.

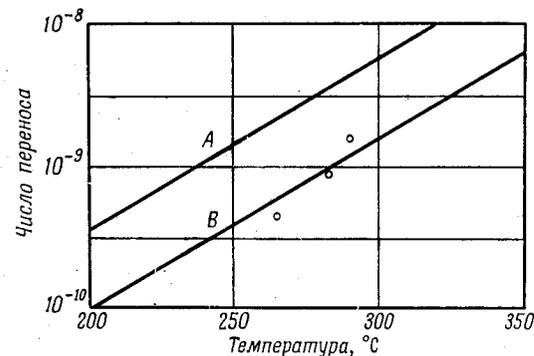


Фиг. 222. Перенос золота в твердом свинце.

Во всех случаях обнаружено перемещение золота по направлению к аноду, причем для переноса 0,4 мг ($2 \cdot 10^{-6}$ г-ион) золота требовалось $1,5 \cdot 10^9$ кулон электричества (15 000 фарадей). Вычисленное отсюда число переноса оказалось равным 10^{-10} г-ион/фарадей. Одновременно с описанным опытом был предпринят опыт, в котором через образцы свинца, легированного золотом, пропускался переменный ток. Одностороннего перемещения золота в этом опыте установить не удалось.

Результаты, полученные Зайтом и Этцольдом, были позднее подтверждены Шварцом и Штоккертом [22], которые применили в своих исследованиях более совершенную методику. Эти авторы

исследовали также и температурную зависимость переноса. На фиг. 223 для сравнения отложены экспериментально полученные точки и построены найденные из уравнения (19.9) прямые, соответствующие однократно ионизованному (А) и атомарному (В) золоту. Сопоставление этих данных показывает, что золото в использованных сплавах со свинцом находится в неионизованном состоянии, так что при прохождении электрического тока происходит перенос свинца (см., однако, стр. 341).

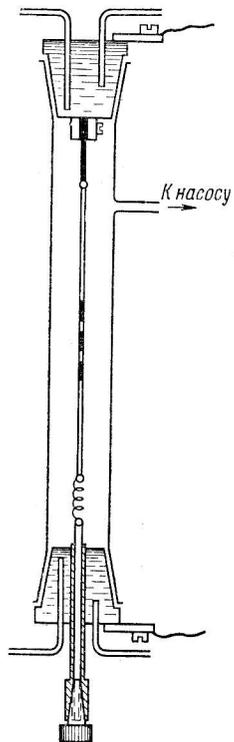


Фиг. 223. Температурная зависимость числа переноса золота в свинце (по Шварцу и Штоккерту).

Прямая А — для однократно ионизованного золота; прямая В — для атомарного золота.

Во всех описанных выше опытах для переноса одного иона металла требовалось, чтобы через поперечное сечение образца прошло около 10^{10} электронов. Однако имеется система, в которой для переноса ионов требуется меньшее количество электричества — это система Fe—С. Растворимость углерода составляет здесь 7,7 ат.%, и коэффициент диффузии углерода в железе также высок ($\approx 10^{-6}$ см²/сек при 1000° С). Кроме этого, для переноса складываются весьма благоприятные условия еще и потому, что углерод образует с железом твердый раствор внедрения. Методика опыта, выполненного Зайтом и Кубашевским [23], состояла в следующем. Железная проволока диаметром 0,15 см и длиной 30 см электролитически покрывалась медью, а затем на ней освобождались от меди кольцевые полосы длиной 1 см, расположенные друг от друга на расстоянии 2—3 см. После науглероживания получалась проволока, у которой науглероженные и свободные от углерода участки чередовались друг с другом. Во избежание обезуглероживания проволока помещалась в вакуированную трубку (фиг. 224). Нагревание осуществлялось посредством постоянного электрического тока силой 20—25 а,

температура проволоки при этом была около 1000°C . Время опыта менялось от 7 до 16 час. На фиг. 225 приведены сделанные по окончании эксперимента микрофотографии шлифов обоих концов одной науглероженной зоны. Отчетливо видно, что углерод в основном переместился в направлении катода, незначительное же перемещение углерода к аноду вызвано диффузией.



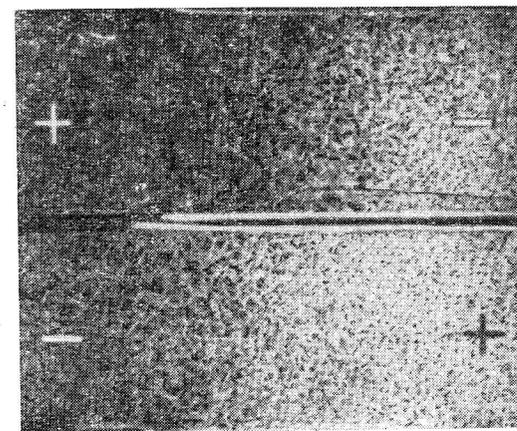
Фиг. 224. Установка для измерения числа переноса углерода в железе.

В тех опытах, где при прочих равных условиях через образцы пропускался переменный ток, картина распределения углерода носила диффузионный характер и имела вполне симметричную форму (фиг. 226). Был поставлен целый ряд опытов, позволивших вычислить как коэффициент диффузии, так и число переноса. Анализ участков проволоки производился методом измерения сопротивлений. Так как сопротивление растет пропорционально содержанию углерода, то по характеру изменения сопротивления вдоль проволоки можно было получить данные относительно распределения углерода. Результаты таких измерений показаны на фиг. 227. Здесь можно отчетливо видеть несимметричное распределение концентраций после прохождения постоянного тока и симметричное — после прохождения переменного тока. Штрихованные линии соответствуют середине той или иной зоны. Коэффициент диффузии углерода в железе оказался равным $9,6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$, а число переноса $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/фарадей}$. Зная величину сдвига науглероженной зоны, можно определить значение скорости перемещения в поле 1 в/см ; оно составляет $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$. Расчет же, основанный на измерении количества перенесенного углерода, дает $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$. Исходя из

величины коэффициента диффузии и пользуясь соотношением Эйнштейна, для скорости перемещения получаем всего лишь $0,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$ (в поле 1 в/см) при предположении, что углерод присутствует в железе в виде одновалентных ионов. По-видимому, валентность углерода в железе больше единицы.

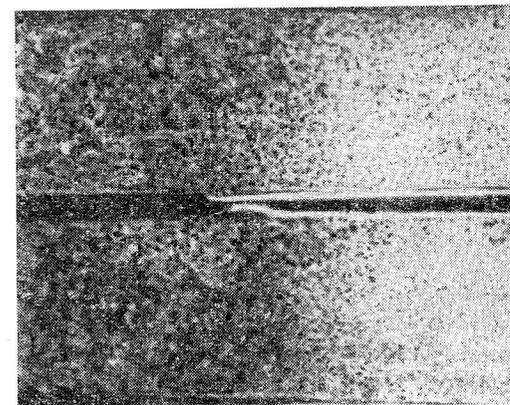
Результаты, полученные Зайтом и Кубашевским, были проверены в целом ряде опытов. Лебедев и Гутерман [24] сваривали два железных стержня с различным содержанием углерода и после пропускания тока подвергали образцы металлографиче-

скому исследованию. Дайял и Даркен [25] использовали в своих опытах образцы с равномерным распределением углерода. Эти



Фиг. 225. Перемещение науглероженных зон под действием постоянного тока.

Увеличение 17х.

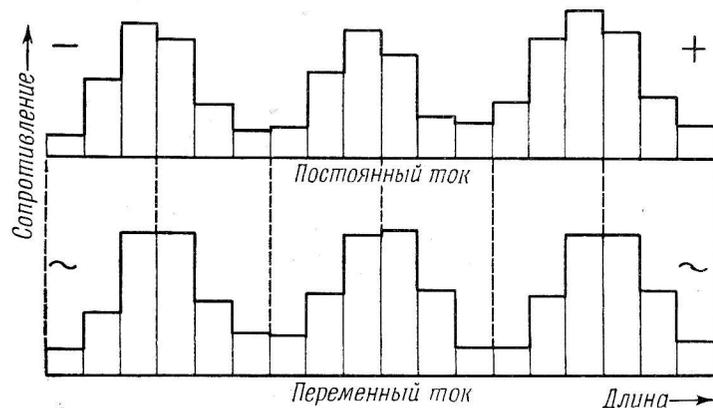


Фиг. 226. Диффузия углерода в поле переменного тока.

Увеличение 17х.

образцы помещались между двумя медными электродами, которые охлаждались в течение всего опыта. Таким образом, схема опыта соответствовала той, которая была применена Зайтом и

Этцольдом [21]. При прохождении тока, сила которого изменялась от 129 до 226 а, образцы в середине нагревались до температур от 920 до 1226°С. Такая методика позволяла устранить ошибки, обусловленные концентрационной зависимостью переноса, однако ее недостатком являлось слишком грубое определение температуры образца (другие методы в этом отношении имеют преимущество). Результаты работы [25], приведенные в табл. 30, находятся в согласии с данными Зайта и Кубашевского и, кроме того, дают некоторые сведения относительно температурной зависимости переноса.



Фиг. 227. Распределение углерода после переноса.

Значительные трудности возникли у Зайта и Даура [27] при проведении опытов на системе Fe—N. Два куска проволоки из чистого и нитрированного железа сплавлялись своими шлифованными торцами, после чего помещались в вакуум и через них пропускался постоянный электрический ток. К сожалению, при этом нельзя было избежать потерь азота. Фотографии шлифов (фиг. 228а и фиг. 228б) показывают, что азот под влиянием электрического тока перемещается в направлении анода. На фиг. 228а видно, как азот оттесняется от границы соприкосновения чистого и нитрированного железа, а на фиг. 228б — как азот проникает через границу из нитрированного железа в чистое. Вычислить число переноса в этих опытах не представлялось возможным, так как не была известна концентрация азота. Скорость перемещения составляла приблизительно $0,3 \cdot 10^{-5}$ см²/сек в поле 1 в/см.

Бор с железом также образует твердый раствор внедрения [28]. Растворимость бора в железе очень мала, приблизительно 0,1%. Для исследования переноса бора в железе сплавляли два

куска проволоки из чистого и борированного железа и через них пропускали ток. Оказалось, что при температуре 1040°С бор в железе перемещается по направлению к катоду со скоростью примерно 10^{-5} см/сек в поле 1 в/см.

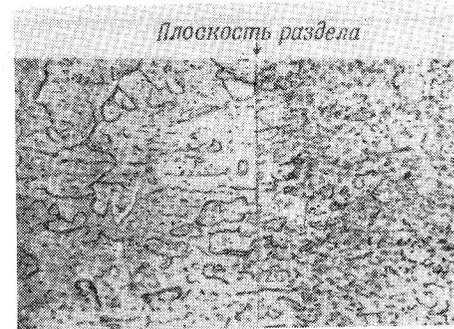
Кислород в цирконии располагается в междуузлиях, поэтому подвижность его при высоких температурах также весьма велика. Опыты, проводившиеся Де Буrom и Фастом [29] при температурах 1780 и 1860°С, показали, что кислород при этих температурах перемещается в направлении анода, тогда как при 1432°С никакого перемещения установить не удалось. Распределение кислорода в цирконии исследовалось рентгеновским методом и методом измерения сопротивления.

В опытах со сплавами свинец — серебро [21] и железо — никель [27] переноса компонент обнаружено не было.

До сих пор речь шла по аналогии с объемной диффузией о явлениях объемного переноса. В отличие от этого перенос полония на серебре и тория на вольфраме представляет собой ярко выраженный поверхностный эффект.

Полоний, осажденный на серебре, почти не проникает вглубь серебра, но на поверхности при температурах выше 300°С имеет значительную подвижность. Методом автордиографии Шварц [30] установил, что в электрическом поле, кроме диффузии, наблюдается направленная миграция полония к аноду.

Торий, осажденный на вольфрам, значительно повышает электронную эмиссию чистого вольфрама. Поэтому с помощью элект-



Фиг. 228а. Перенос азота в железе через поверхность раздела между чистым и нитрированным железом.

Анод справа. Заметно оттеснение азота от границы соприкосновения. Увеличение 70х.



Фиг. 228б. Перенос азота в железе через поверхность раздела между нитрированным и чистым железом.

Анод справа. Заметно проникновение азота через границу соприкосновения. Увеличение 70х.

тронно-оптического исследования можно проследить перемещение тория на вольфраме. Уже при сравнительно низких температурах Джонсон [31] наблюдал в постоянном электрическом поле напряженностью 3 в/см перемещение ионов тория в направлении катода. В переменном электрическом поле такой эффект не возникал.

Так как однородный металл состоит из электронов и ионов, то при прохождении постоянного электрического тока также должны наблюдаться явления переноса. Если однородную металлическую проволоку нагреть до каления постоянным током, то за счет перемещения ионов металла к катоду проволока должна стать более тонкой у положительного электрода. Действительно, нити ламп накаливания, работающих на постоянном токе при повышенном напряжении, в большинстве случаев перегорают у положительного электрода. По Шварцу, в этом случае происходит «самоперенос» [3].

Все описанные выше опыты и теоретические расчеты Вагнера и Шварца были проведены до открытия эффекта Киркендолла (см. гл. 9). Поскольку существует тесная связь между процессами диффузии и переноса, следует полагать, что аналогичный эффект будет возникать и при перемещении металлических ионов в электрическом поле.

Чтобы выяснить, в какой мере введение парциальных коэффициентов диффузии изменяет теорию явлений переноса, Зайт и Вефер [32] попытались дать новую картину электролитического переноса, которая, однако, в основных своих чертах опирается на представления Вагнера [9].

В результате открытия эффекта Киркендолла было надежно установлено, что в системе, состоящей из нескольких веществ, подвижности отдельных компонент различны. Поэтому формулу (19.3) можно записать для каждой отдельной компоненты i следующим образом:

$$W_i = \frac{e}{300} z_i \mathfrak{B}_i. \quad (19.10)$$

Далее,

$$\mathfrak{B}_i = \frac{D_i^*}{kT}, \quad (19.11)$$

где D_i^* — коэффициент самодиффузии i -ой компоненты. Для перехода к химическому коэффициенту диффузии D_i следует учесть термодинамический множитель [формула (8,9)]. Тогда

$$\mathfrak{B}_i = \frac{D_i}{kT} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln a_i}. \quad (19.12)$$

Подставив это выражение в формулу (19.10) и приняв во внимание, что

$$\frac{e}{300k} = \frac{F}{R},$$

получим

$$W_i = \frac{F}{RT} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln a_i} z_i D_i. \quad (19.13)$$

Рассмотрим участок поверхности площадью q , расположенный нормально к направлению градиента потенциала. Пусть концентрация i -ой компоненты равна c_i г-ион/см³. Тогда в поле с напряженностью \mathcal{E} в/см через этот участок в 1 сек будет перенесено следующее количество i -ой компоненты:

$$M_i = W_i c_i q \mathcal{E} \text{ г-ион}. \quad (19.14)$$

Для создания в сплаве с удельной проводимостью κ ом⁻¹·см⁻¹ электрического поля напряженностью \mathcal{E} в/см требуется, чтобы через сплав проходило количество электричества, равное

$$\frac{\kappa}{F} q \mathcal{E} = M_{\text{эл.}} + \sum_i z_i M_i \text{ фарадей/сек}, \quad (19.15)$$

где $M_{\text{эл.}}$ — заряд, перенесенный электронами (в фарадей/сек).

В отличие от чисто ионных проводников число переноса U_i в электронных проводниках определяется как количество вещества в грамм-ионах (вместо эквивалентов), переносимое 1 фарадеем. Тогда, учитывая, что $c_i = \gamma_i / v$ (v — объем 1 моля), из уравнений (19.13) — (19.15) находим

$$U_i = \frac{F^2}{RT} \frac{1}{v \kappa} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln a_i} \gamma_i z_i D_i. \quad (19.16)$$

Число переноса U_i характеризует долю i -ой компоненты в общем переносе; эту долю можно определить с помощью радиоактивных изотопов. Величина U_i двояким образом зависит от γ_i : во-первых, непосредственно [см. уравнение (19.16)], а во-вторых, через D_i и термодинамический множитель. Введем парциальное число переноса $u_i = U_i / \gamma_i$. В чисто ионных проводниках это не является необходимым, так как здесь валентность и концентрация стехиометрически связаны друг с другом. В общем случае сумма всех чисел переноса не равна 1, вместо этого, согласно уравнению (19.15), следует записать

$$U_{\text{эл.}} + \sum_i z_i \gamma_i u_i = 1, \quad (19.17)$$

где $U_{\text{эл.}}$ — электронное число переноса.

В бинарной системе вся масса перенесенного вещества равна сумме масс перенесенных компонент. Так как, согласно Дюгему — Маргулесу,

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln a_1} = \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln a_2},$$

то общее число переноса U_{12} равно

$$U_{12} = \gamma_1 u_1 + \gamma_2 u_2 = \frac{F^2}{RT} \frac{1}{v_+} \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln a_1} (\gamma_1 z_1 D_1 + \gamma_2 z_2 D_2). \quad (19.18)$$

Как и в диффузионных опытах, при расчетах, связанных с явлениями переноса, необходима система координат, жестко закрепленная в пространстве. Такая система может быть закреплена вне зоны переноса с помощью меток.

Парциальные числа переноса u_1 и u_2 связаны с зарядами ионов, которые для обеих компонент могут иметь различные знаки, и тогда перенесенные количества вещества будут не складываться, а вычитаться. Впрочем, в металлических сплавах это обычно не имеет места.

Наряду с непосредственным переносом вещества в общем случае следует учитывать и относительный перенос, обусловленный различием парциальных чисел переноса обеих компонент. Наличие относительного переноса приводит к тому, что состав сплава вблизи электродов отличается от состава других участков сплава. Чтобы дать математическое описание этого явления, необходимо выбрать соответствующую относительную систему координат. Обсудим следующие две возможности такого выбора.

1. В качестве относительной системы координат может служить жестко закрепленная в пространстве система координат, используемая при расчете общего числа переноса. Если отношение между количествами перенесенных компонент равно соответствующему отношению компонент в исходном сплаве, то относительное число переноса должно быть равно нулю. Тогда

$$u_1 = u_2.$$

Если состав сплава в результате переноса изменяется, то разность обоих парциальных чисел переноса дает относительное число переноса ΔU_{21}

$$\Delta U_{21} = u_2 - u_1, \quad (19.19)$$

отсюда

$$\Delta U_{21} = -\Delta U_{12}. \quad (19.20)$$

Относительное число переноса экспериментально определяется по изменению концентрации, вызываемому переносом.

Если $\Delta U_{21} > 0$, то это значит, что область вблизи катода обогащается компонентой 2.

2. В качестве относительной системы координат может служить система, связанная с кристаллической решеткой одной определенной компоненты. Это имеет смысл лишь в том случае, когда решетка не смещается в процессе переноса, что обычно справедливо лишь для твердых растворов внедрения. Несмотря на это, во всех прежних работах из-за отсутствия меток использовалась именно эта система. При этом число переноса компоненты 2 относительно кристаллической решетки компоненты 1 равно

$$U_{2(1)} = \gamma_2 (u_2 - u_1), \quad (19.21a)$$

или

$$U_{2(1)} = \frac{F^2}{RT} \frac{1}{v_+} \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln a_1} \gamma_2 (z_2 D_2 - z_1 D_1). \quad (19.21b)$$

Далее,

$$\frac{U_{2(1)}}{\gamma_2} = -\frac{U_{1(2)}}{\gamma_1}. \quad (19.22)$$

Сравнение уравнений (19.21) с выведенным Вагнером уравнением (19.5) показывает, что они отличаются лишь различным толкованием коэффициентов диффузии.

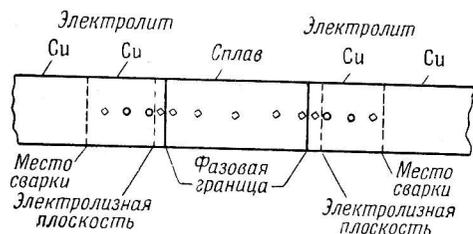
Согласно выведенным формулам, вследствие электролиза твердой металлической фазы не только происходит вышеупомянутый относительный перенос, но и вращение кристаллических плоскостей, что может быть экспериментально проверено лишь с помощью меток.

По этой причине Зайт и Вефер [33] предприняли исследования переноса в β -фазе системы Cu—Al с маркированными образцами. Эти авторы подвергали электролизу сплавы с содержанием алюминия от 20 до 26 ат. %, принадлежащие к β -фазе. Образцы зажимались между медными электродами и через них пропускался ток, который одновременно служил для нагревания образцов до температуры 895° С. При такой высокой температуре из-за диффузии в течение опыта стиралась граница между медными электродами и сплавом. Поэтому наблюдать общий перенос можно было лишь в том случае, когда подвижность ионов в некоторой определенной точке диффузионного пространства заметно изменялась. В случае интерметаллической фазы таким местом является фазовая граница. Поэтому за фазовую границу с обеих сторон образца можно принять границу между электродами и сплавом, подвергаемым электролизу.

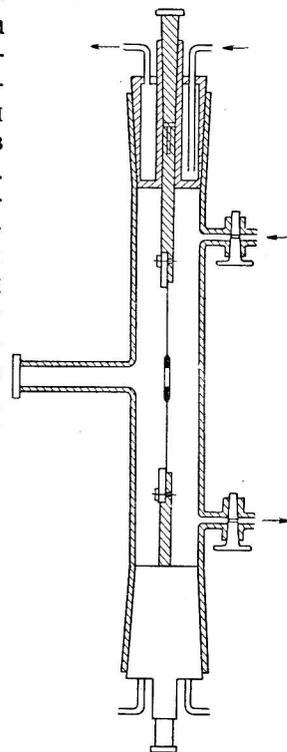
В работе [33] использовались прямоугольные образцы длиной 10 мм, шириной 3 мм и толщиной 0,6 мм; две стороны этих образцов электролитически покрывались слоем меди толщиной около 1,5 мм. В каждый слой вводились две вольфрамовые проволочки

диаметром 0,02 мм. Метками служили отпечатки микротвердости. Образцы, изображенные на фиг. 229, соединялись с медными электродами при помощи сварки. Опыты проводились в атмосфере водорода в трубке из иенского стекла с охлаждающимися латунными шлифами (фиг. 230). Время опыта составляло от 1 до 6 час, плотность тока менялась от 70 до 100 а/мм². Выбор водорода был обусловлен его высокой теплопроводностью. Поверхность образцов предварительно покрывалась слоем сажи, и измерение температуры производилось в процессе опыта с помощью пирометра.

По окончании опыта можно было заметить, что в слое сажи в области анодной фазовой границы образовалась резкая трещина (фиг. 231), появление которой было вызвано вращением новых кристаллических плоскостей (Zwischenbau) в исходную решетку сплава. Расположение меток на микрофотографиях показывает, что у катодной границы фазы происходит деструкция решетки (Abbau) (фиг. 232, а—в), а у анодной границы — вращение в решетку новых кристаллических



Фиг. 229. Образец с метками, используемый в опыте по переносу.



Фиг. 230. Установка для опытов по переносу.

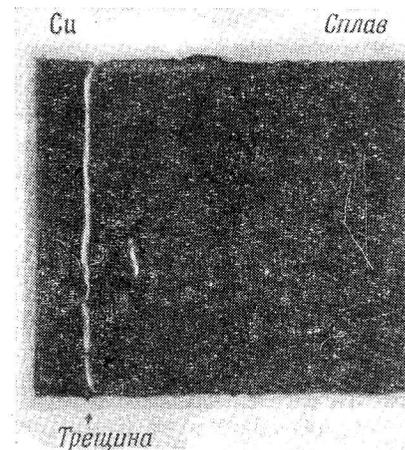
плоскостей (фиг. 232, г—е). На фиг. 232, а слева видна проволока, служащая меткой для электролизной поверхности (поверхности между сплавом и электролитически нанесенным слоем меди), а также видны три отпечатка микротвердости. Между первым и вторым отпечатками расположена граница выделения фаз, соответствующая положению фазовой границы при 895°С. Из-за диффузии, имеющей место в процессе сварки, она уже несколько сдвинута в сторону сплава. На фиг. 232, б, где показан тот же участок образца после опыта, все еще заметны проволока и три отпечатка микротвердости. Участок между

первым и вторым отпечатками, где ранее была расположена фазовая граница, значительно уменьшился. Кроме того, вблизи первого отпечатка видна темная зона, появление которой обусловлено скоплением загрязнений, имевшихся на поверхности. Чтобы стало заметным новое положение границы выделения фаз, образец надо отшлифовать и отполировать. В результате этих операций исчезают отпечатки микротвердости (фиг. 232, в). После травления положение границы выделения фаз становится вновь отчетливым. При этом оказывается, что образовавшаяся фаза имеет более мелкозернистую структуру. На фиг. 232, г изображена анодная сторона образца до опыта. В отличие от фиг. 232, б на фиг. 232, д расстояние между маркировочной проволочкой и первым отпечатком микротвердости увеличилось. Хорошо видна зона вращаемых новых кристаллических плоскостей. Расстояние этой зоны от маркировочной проволочки соответствует расстоянию границы выделения фаз на верхнем снимке. Так как в процессе переноса фазовая граница переместилась через первый отпечаток микротвердости, то он оказался совершенно деформированным. На фиг. 232, е показан тот же участок образца после шлифовки и полирования.

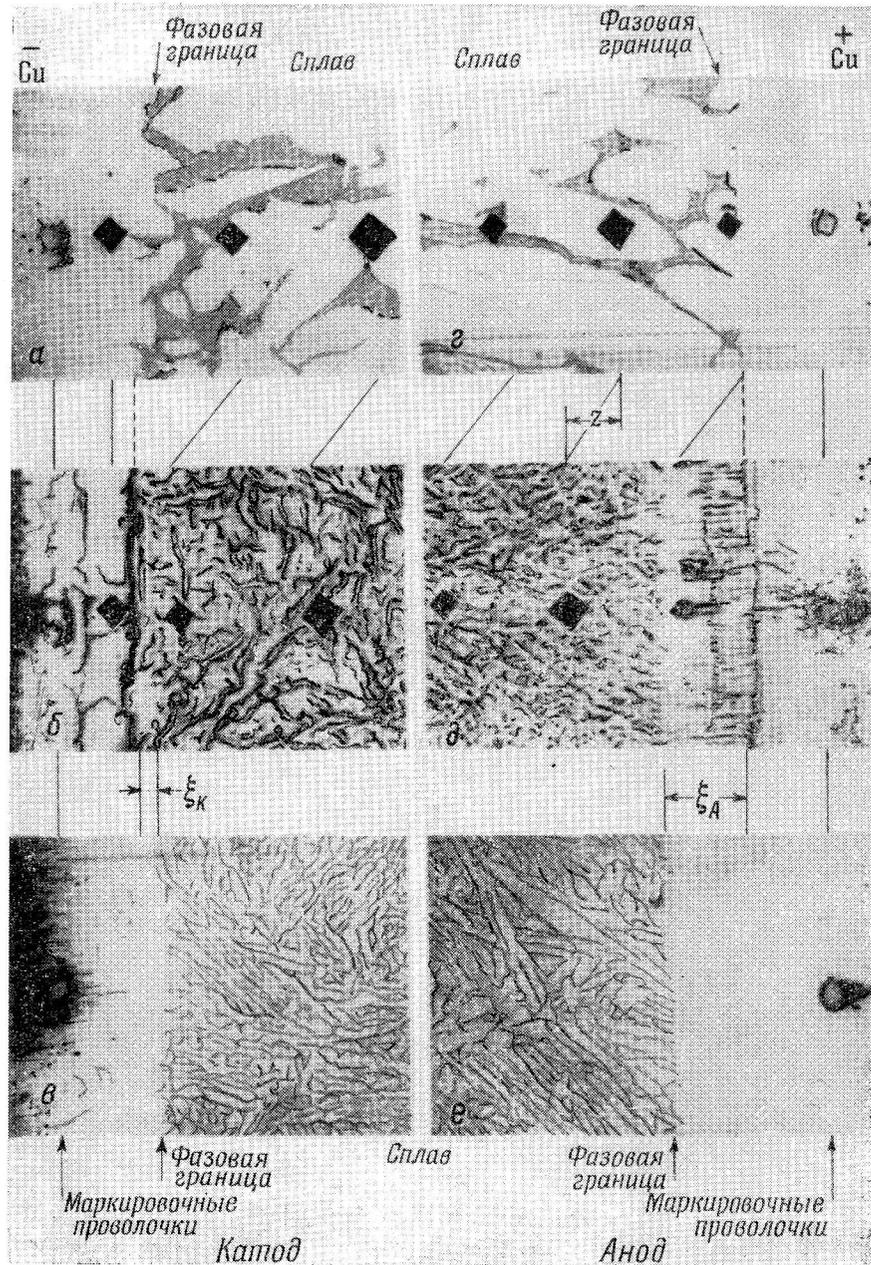
Лишь в том случае, когда опыт прекращается своевременно, деструкция решетки не сопровождается образованием пор и трещин. В остальных случаях образец разрывается в области зоны деструкции кристаллической решетки. Как и при явлениях кристаллизации, образованию пор также, по-видимому, предшествует образование зародышевых центров. В данном случае это обстоятельство особенно хорошо поддается наблюдению. Сначала деструкция происходит беспрепятственно. Затем за сравнительно короткий промежуток времени образуются поры, и почти сразу же после этого образец разрывается в этом месте.

Из ширины зоны вращаемых новых плоскостей на анодной стороне образца можно вычислить общее число переноса в β-фазе Юма — Розери, которое оказывается равным при 20,2 ат. % Al

$$U_{CuAl} = -73 \cdot 10^{-8} \pm 8,5 \cdot 10^{-8} \text{ з-ион/фарадей.}$$



Фиг. 231. Трещина в зачерненном слое в зоне вращаемых плоскостей.



Фиг. 232. Образцы до и после опыта по переносу.
Увеличение 120х.

Аналогичным образом по смещению фазовой границы можно подсчитать относительное число переноса

$$\Delta U_{\text{CuAl}} = 3,1 \cdot 10^{-8} \text{ г-ион/фарадей.}$$

По значениям относительного и общего чисел переноса определяются значения парциальных чисел переноса

$$u_{\text{Cu}} = -7,6 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/фарадей,}$$

$$u_{\text{Al}} = -7,3 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/фарадей.}$$

Знак минус при этом указывает на то, что обе компоненты перемещаются к аноду, значит, согласно выражению (19.11), они несут отрицательный заряд. К этому факту мы возвратимся позднее.

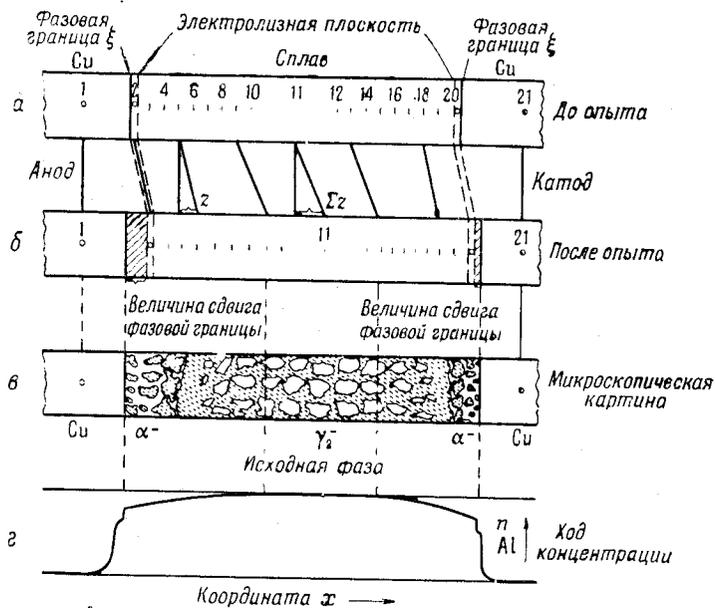
Чтобы более тщательно изучить описываемые явления, Зайт и Вефер исследовали концентрационную зависимость переноса [33], а также определили отношение зарядов z_{Cu} к z_{Al} для некоторой средней концентрации [32].

Как следует из формулы (19.18), изменение общего числа переноса возможно лишь при изменении подвижности перенесенных ионов. При наличии перепада концентрации изменение подвижности должно стать заметным благодаря уже упомянутым выше процессам нарушения кристаллической структуры вблизи электродов. Так как подвижность, начиная с определенного значения концентрации, возрастает, то это обуславливает собой увеличение переноса вещества из данной области, что должно приводить к деструкции решетки. Перепад концентрации между медными электродами и сплавом получается за счет диффузии. Если нанести достаточное количество меток, то каждый процесс деструкции решетки или вращаения новых плоскостей в области перепада концентрации можно исследовать по смещению меток. Сказанное поясняет фиг. 233. В интервале 20,2—24 ат. % Al общее число переноса почти не меняется. Затем оно резко возрастает, достигая при 26,1 ат. % Al значения $15,5 \cdot 10^{-7}$ г-ион/фарадей. Этот факт связан, с одной стороны, с увеличением удельного сопротивления, а с другой, — с изменением подвижностей или зарядов компонент. Небезынтересно отметить, что резкое изменение общего числа переноса имеет место приблизительно при стехиометрическом соотношении компонент Cu_3Al .

Отношение зарядов z_{Al} и z_{Cu} можно вычислить в том случае, когда известны парциальные коэффициенты диффузии для меди и алюминия в области β -фазы. Кроме того, необходимо знать величину удельного сопротивления. По данным авторов, парциальные коэффициенты диффузии равны [32]

$$D_{\text{Al}} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}, \quad D_{\text{Cu}} = 6,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Удельное сопротивление сплава с 20,2 ат. % Al равно $\sim 24 \times 10^{-6}$ ом·см. Отсюда отношение $z_{Al} : z_{Cu} \approx 1 : 3$. Оба заряда отрицательны. Об абсолютных значениях зарядов нельзя ничего сказать до тех пор, пока не будет известен термодинамический множитель. Во всяком случае, числа переноса, найденные по формуле (19.18), по порядку величины совпадают с опытными данными. Вычисленное направление переноса также согласуется с обнаруженным экспериментально.



Фиг. 233. Первоначальное положение меток (а), перемещение меток (б), картина структуры (в) и зависимость концентрации от расстояния (г) в образце Cu—Al с 26,1 ат. % Al.

Показано схематически.

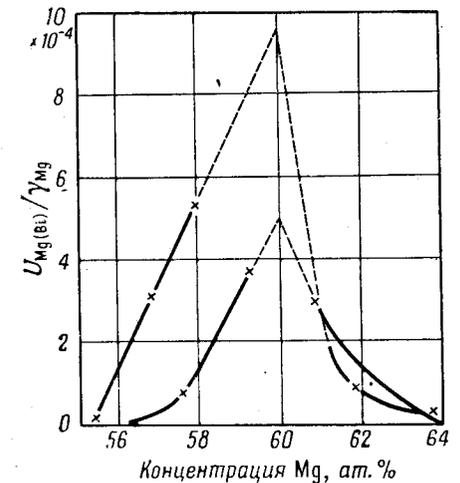
Еще до работ Зайта и Вефера Кубашевским и Райнарцем [34] был исследован электролитический перенос в интерметаллических фазах Cu_3Al и Mg_3Bi_2 . Фаза Cu_3Al использовалась при электролизе в виде порошка, находившегося под давлением между медными электродами. Опыт продолжался в течение 28 дней, плотность тока при этом составляла от 10 до 40 a/mm^2 . Исследование переноса производилось методом химического анализа. Из-за большой продолжительности опыта авторам не удалось избежать резкого смазывания переноса процессом диффузии. Кроме того, оказалось, что в течение опыта температура катода граду-

сов на 150 превышала температуру анода. Все эти факторы значительно усложняли картину явления. Для числа переноса было найдено весьма приближенное значение $1 \cdot 10^{-7}$ г-ион/фарадей. Это значение является относительным числом переноса ΔU_{AlCu} . Согласно опытам Зайта и Вефера, оно равно $3,1 \times 10^{-8}$ г-ион/фарадей. Было также обнаружено, что область вблизи катода обогащается алюминием. Разность температур анода и катода объясняется уже упомянутым образованием пор.

Большой интерес представляют результаты опытов по электролизу фазы Mg_3Bi_2 между серебряными электродами. Последние ни с одной из компонент этой фазы не образуют твердых растворов, так что здесь практически использовались химически неактивные электроды. Так как при этом не удалось сваркой соединить сплав с электродами, то опыты проводились при небольших давлениях в трубках при температурах 590 и 700°С. После переноса катодная, анодная и средняя части образца подвергались химическому анализу, результаты которого позволяли определить перемещение одной компоненты относительно другой ($U_{Mg(Bi)}$ или $U_{Bi(Mg)}$).

Общее перемещение обеих компонент здесь также можно было бы определить лишь путем нанесения меток. Опыты показали, что относительное число переноса резко зависит от концентрации, причем отчетливый максимум наблюдается при стехиометрическом составе Mg_3Bi_2 (фиг. 234; см. также табл. 30).

Кубашевский и Райнарц полагают, что различие между $U_{Mg(Bi)}$ и $U_{Bi(Mg)}$ позволяет сделать заключение о гетерополярности соединения Mg_3Bi_2 . Однако, как показывает соотношение (19.22), это предположение в действительности не имеет места. Как и следовало ожидать, с помощью этого соотношения можно по одной из экспериментально определенных величин $U_{Mg(Bi)}$ или $U_{Bi(Mg)}$ рассчитать другую. В случае электронных проводников сделать вывод о гетерополярности фазы на основании результатов переноса можно лишь тогда, когда известны



Фиг. 234. Зависимость числа переноса от концентрации.

Таблица 30

Система 1 2	Концентрация компоненты 2, ат. %	Температура, °C	Измеренные величины			
			$W_1, \text{см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$	$W_2, \text{см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$	$U_{1,2},$ г-ион/фарадей	$\Delta U_{2,1},$ г-ион/фарадей
а) Твердые раст						
Pd H		20		$0,8 \cdot 10^{-5}$		
		72		$2,7 \cdot 10^{-5}$		
	2,8	182		$1,5 \cdot 10^{-4}$		
	2,0	240		$2,8 \cdot 10^{-4}$		
Zr O	5	1432				
		1780				
Fe C	4,5	1065		$2,2 \cdot 10^{-5}$		
		1175		$2,7 \cdot 10^{-5}$		
		1226		$5,8 \cdot 10^{-5}$		
	2,1	1277		$2,0 \cdot 10^{-5}$		
		1124		$5,0 \cdot 10^{-5}$		
		1175		$4,9 \cdot 10^{-5}$		
	5,0	1226		$5,6 \cdot 10^{-5}$		
Fe N		930		$0,3 \cdot 10^{-5}$		
Fe B		1040		$1 \cdot 10^{-5}$		
б) Твердые раст						
Pb Au	0,04	180		$2,5 \cdot 10^{-6}$		
	0,04	265		$0,6 \cdot 10^{-5}$		
		290		$1,5 \cdot 10^{-5}$		
Pb Ag						
Fe Ni						
Au Pd	29	900			$2,4 \cdot 10^{-11}$	
Au Cu	61,8	750			$2,2 \cdot 10^{-10}$	
Se TI	0,01	216		$2,1 \cdot 10^{-6}$		
Ag Po		350				
W Th						
в) Интерметал						
Mg ₃ Bi ₂	55,3—63,7	700			$(1-53,5) \cdot 10^{-5}$	
	56,3—63,7	590			$(0,9-37) \cdot 10^{-3}$	
Cu ₃ Al	18,2—25	870			$1 \cdot 10^{-7}$	
	20,2—24	895	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$
	24—26,1	895			$15,5 \cdot 10^{-7}$	
Cu ₉ Al ₄	33	895				

чины	Величины, рассчитанные по уравнению (19,13) при $z=1$		Заряд и направление переноса			Литература		
	$u_1,$ г-ион/фарадей	$u_2,$ г-ион/фарадей	$W_1,$ см ² /(в·сек)	$W_2,$ см ² /(в·сек)	z		перемещение компоненты 2 относительно компоненты 1	Общий перенос
воры внедрения								
						К катоду	[14]	
						» »	[16]	
				$2,8 \cdot 10^{-5}$	$(2,7-3,8) \cdot 10^{-4}$	+1 (?)	» »	[29]
				$5,9 \cdot 10^{-5}$	$(4,9-6,9) \cdot 10^{-4}$	+1 (?)	» »	[23]
							Измеримый эффект отсутствует	[25]
							К аноду	[27]
				$3,6 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	+4	К катоду	[27]
				$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	+2,5	» »	
				$2,7 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	+3,9	» »	
				$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	+1	» »	
				$1,0 \cdot 10^{-5}$	$0,8 \cdot 10^{-5}$	+6,7	» »	
				$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	+4,5	» »	
				$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	+3,8	» »	
воры замещения								
				около $4 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	-1 (?)	К аноду	[21]
				$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	-1 (?)	» »	[22]
				$3,9 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	-1 (?)	» »	[21]
							Измеримый эффект отсутствует	[27]
							То же	[19]
							К катоду	[20]
							» »	[42]
					$0,9 \cdot 10^{-6}$	+2,3(?)	» »	[30]
							К аноду	[31]
							К катоду	[34]
							» »	[34]
				$7,6 \cdot 10^{-7}$	$7,3 \cdot 10^{-7}$	$z_{Cu} : z_{Al}$	К катоду	[33]
					$2,3 \cdot 10^{-6}$	$1 : (2-3)$	» »	[38]
					$4,9 \cdot 10^{-6}$		» »	[38]
							К аноду	[38]

парциальные числа переноса и коэффициенты диффузии. Интерметаллическая фаза Mg_3Bi_2 относится к классу фаз Цинтля, которые наряду с металлическими свойствами обладают также и гетерополярными. Висмут в этой фазе должен выступать в виде отрицательно заряженного иона. Поэтому в силу различных знаков парциальных чисел переноса относительное число переноса должно быть больше общего числа переноса. Тем самым высокие значения для $U_{Mg(Bi)}$ и $U_{Bi(Mg)}$ хорошо согласуются между собой.

Величина максимума числа переноса определяется не только различием подвижностей, но и концентрационной зависимостью зарядов висмута и магния. Зайт и Вефер [32] считают, что интерметаллическая фаза Mg_3Bi_2 , по-видимому, обладает свойствами дефектного полупроводника, так же как, например, фаза $CdSb$ [35]. В пользу такого предположения говорят как измерения сопротивления, так и работа Курова [37]. Таким образом, в области избытка магния перенос в основном должен осуществляться ионами магния, а в области избытка висмута — ионами висмута. Зайт и Вефер полагают, что, исходя из этого, можно дать объяснение результатам работы Кубашевского и Райнарца.

Представляет интерес обсуждение ранних работ на основании современных представлений. Если несколько изменить формулу Шварца (19.9), то получится:

$$U_{2(1)} = \frac{F^2}{RT} \frac{d_1}{z_1 A_1} \gamma_2 \left(z_2 D - z_1 \frac{v_2}{v_1} D \right). \quad (19.9a)$$

Это выражение отличается от формулы (19.5) только тем, что величина D_2 заменена величиной $(v_2/v_1)D$. Коэффициенты диффузии, входящие в (19.21б), являются химическими парциальными коэффициентами диффузии. Если бы предложенное Шварцом толкование переноса как перемещения нормально заряженных ионов в электрическом поле было бы также справедливо и для твердых тел, то различие между парциальными коэффициентами диффузии обеих компонент бинарной системы определялось бы только различием атомных объемов. В действительности это, однако, не имеет места. Вопрос о возможности применения таких представлений для случая жидких металлических систем следует пока оставить открытым. Предложенное Шварцом толкование явлений переноса уже потому не может правильно отражать картину явлений, имеющих место в твердых металлических системах, что оно не в состоянии дать объяснения совместному переносу обеих компонент в одном и том же направлении.

Из изученных до настоящего времени систем лишь для одной системы Fe—C известны все данные, которые необходимы для расчета заряда переносимой компоненты, в данном случае углерода. Перенос железа в системе Fe—C можно не учитывать, по-

скольку подвижность углерода значительно превышает подвижность железа. Термодинамический множитель здесь составляет 1,33. Сравнение экспериментально определенных и вычисленных из уравнения (19.16) чисел переноса показывает, что углерод присутствует в железе главным образом в виде четырехкратно ионизованных положительных ионов (табл. 30). Несовпадение в ряде случаев с результатами Дайяла и Даркена [25] вызвано самой методикой постановки их опыта и ошибками в определении температуры (см. стр. 328). Следует указать, что Паулинг [36] из сопоставления ионных радиусов также пришел к выводу, что углерод в железе должен быть четырехкратно ионизованным.

В случае системы Pb—Au также получается удовлетворительное согласие между опытными и расчетными данными, если предположить, что золото выступает в виде однократно ионизованных отрицательных ионов. При соответствующих обстоятельствах часть атомов золота остается нейтральной, и средняя величина заряда несколько понижается. Утверждение Шварца и Штоккерта [22] о том, что валентность золота в сплавах равна нулю, маловероятно, поскольку эти авторы использовали формулу (19.9), которая, в связи со сказанным выше, неприменима к явлениям переноса в твердых системах.

Затруднительным для объяснения является обнаруженный в случае фазы Cu_3Al совместный перенос меди и алюминия к аноду (см. стр. 337). Чтобы накопить побольше экспериментальных данных, мы исследовали перенос в γ -фазе Cu_3Al_4 [38]. Эффект Холла в β - и γ -фазах различается по знаку: β -фаза обладает электронным, а γ -фаза — дырочным характером проводимости. Это различие в механизме проводимости вызывает и изменение совместного направления переноса, которое в γ -фазе происходит в направлении катода, однако неизменным остается направление относительного переноса. В обеих фазах алюминием обогащается область у катода. Этот результат позволяет предположить, что относительный и совместный переносы обусловлены двумя различными причинами. В случае проводимости n -типа иррегулярные ионы увлекаются электронами и перемещаются к аноду. Это перемещение более или менее тормозится электрическим полем в зависимости от индивидуального заряда отдельного иона. В случае проводимости p -типа иррегулярные ионы не увлекаются электронами и перемещаются под влиянием электрического поля к катоду.

А. Клемм [41], исходя из факта обогащения прианодной области легкими, т. е. более подвижными изотопами ртути и галлия (см. стр. 317), попытался истолковать явления переноса с помощью феноменологической теории. Он предположил, что в твердом и жидком состояниях в равной мере присутствуют подвижные и относительно неподвижные ионы, и пришел к выводу, что совместный перенос подчиняется условию:

а) перенос к аноду

$$\zeta_b r_u < \zeta_u r_b,$$

б) перенос к катоду

$$\zeta_b r_u > \zeta_u r_b,$$

где ζ — параметр, учитывающий электрические свойства иона (степень ионизации и т. д.), тогда как r означает коэффициент трения между электронами и ионами. Индекс b относится к подвижной, индекс u — к неподвижной части ионов. В какой мере развитые выше представления соответствуют действительности, могут дать ответ лишь дальнейшие исследования. Особую роль приобретает вопрос о пределах справедливости формул (19.18) и (19.21), выведенных в предположении, что взаимодействие между электронами и ионами не имеет места¹⁾.

В табл. 30 приведены все до настоящего времени измеренные числа переноса.

ЛИТЕРАТУРА

- Gerardin, Compt. Rend., **53**, 727 (1861).
- Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Stuttgart, 1926; там же приводится список литературы.
- Schwarz K. E., Elektrolytische Wanderung in flüssigen und festen Metallen, Leipzig, 1940.
- Schwarz K. E., Zs. Elektrochem., **44**, 648 (1938).
- Rieke, Phys. Zs., **2**, 639 (1901).
- Kinsky I., Zs. Elektrochem., **14**, 406 (1908).
- Mayr Giovanna, Rend. Inst. Lombardo, II, **55**, 567 (1922); **57**, 381 (1924).
- Kremann R., Mh. Chem., **44**, 383, 401 (1923).
- Wagner C., Zs. Phys. Chem., **15B**, 347 (1932); **164A**, 231 (1933).
- Schwarz K. E., Zs. Phys. Chem., **164A**, 223 (1933).
- Einstein A., Ann. d. Phys., **17**, 549 (1905).
- Schwarz K. E., Wien. Ber., IIB, **145**, 603 (1936); Mh. Chem., **66**, 218 (1935).
- Schwarz K. E., Zs. Elektrochem., **39**, 550 (1935).
- Coehn A., Specht W., Zs. Phys., **62**, 1 (1930).
- Duhm B., Zs. Phys., **94**, 434; **95**, 801 (1935).
- Wagner C., Heller G., Zs. Phys. Chem., **46B**, 242 (1940).

¹⁾ Задача разделения изотопов в жидком металле при пропускании постоянного электрического тока была недавно рассмотрена С. Е. Бреслером и Г. Е. Пикусом [43]. Полученные ими соотношения позволяют рассчитать ход процесса разделения при заданных условиях опыта и предвидеть результаты распределения концентрации изотопов. Выполненные расчеты находятся в согласии с опытными результатами по разделению изотопов ртути и галлия. — Прим. ред.

- Skaupy F., Zs. Phys. Chem., **58**, 560 (1907); Phys. Zs., **21**, 597 (1920); Zs. Phys., **3**, 178 (1920).
- Jost W., Zs. angew. Chem., **45**, 544 (1932).
- Jost W., Linke R., Zs. Phys. Chem., **29B**, 127 (1935).
- Nehlep G., Jost W., Linke R., Zs. Elektrochem., **42**, 150 (1936).
- Seith W., Etzold H., Zs. Elektrochem., **40**, 829 (1934); **41**, 122 (1935).
- Schwarz K. E., Stockert R., Zs. Elektrochem., **45**, 464 (1939).
- Seith W., Kubaschewsky O., Zs. Elektrochem., **41**, 551 (1935).
- Лебедев Т. А., Гутерман В. М., ДАН СССР, **60**, 1201 (1948).
- Dayal P., Darken L. S., Trans. AIME, **188**, 1156 (1950).
- Jost W., Widmann A., Zs. Phys. Chem., **29B**, 247 (1935).
- Seith W., Daur Th., Zs. Elektrochem., **44**, 256 (1938).
- Wever F., Müller, Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch., **11**, 193 (1929).
- De Boer J. H., Fast, Rec. trav. chim., **59**, 161 (1940).
- Schwarz K. E., Zs. Elektrochem., **45**, 712 (1939).
- Johnson R. P., Phys. Rev., **53**, 766 (1938).
- Wever H., Dissertation, Münster, 1953.
- Seith W., Wever H., Zs. Elektrochem., **57**, 891 (1953).
- Kubaschewsky O., Reinartz K., Zs. Elektrochem., **52**, 75 (1948).
- Justi E., Lautz G., Zs. Naturforsch., **7a**, 191 (1952).
- Pauling L., Inl. Amer. Chem. Soc., **69**, 542 (1947).
- Куров Г. А., ДАН СССР, **94**, 207 (1954).
- Seith W., Wever H., Naturwiss., **41**, 447 (1954).
- Haefner E., Nature, **172**, 774 (1953).
- Nief G., Roth E., Compt. Rend., **239**, 161 (1954).
- Klemm A., Zs. Naturforsch., **9a**, 1031 (1954).
- Gudden B., Lehovec K., Zs. Naturforsch., **1**, 508 (1946).
- Бреслер С. Е., Пикус Г. Е., ЖТФ, XXVI, **1**, 109 (1956).
- McCombie C. W., Lidiard A. B., Phys. Rev., **101**, 3, 1210 (1956).
- Дракин С. И. ЖФХ, XXVII, **10**, 1586 (1953).
- Барановски Б., ЖФХ, **9**, 1676 (1953).
- Гребенщиков И. В., Тарасов Г. Я., Труды ГОИ, **5**, 50, 15 (1931).

Глава 20

ДИФФУЗИЯ В ЖИДКИХ СПЛАВАХ

Работ, посвященных исследованию процессов диффузии в жидких сплавах, очень мало. Они ограничиваются амальгамами, находящимися при комнатной температуре в жидком состоянии, некоторыми легкоплавкими сплавами, а также некоторыми сплавами железа при высоких температурах.

Из ранних работ, посвященных амальгамам, следует упомянуть работы Вогау [1]. Его опыты заключались в следующем. Четыре стеклянных плоскопараллельных пластины с просверленными в них одинаковыми отверстиями складывались так, чтобы отверстия совпадали, образуя одно диффузионное пространство. Затем эти сложенные пластины помещались на пластину, служившую основанием, и диффузионное пространство на $1/4$ высоты заполнялось амальгамой, а выше — ртутью. Сдвигая пластины друг относительно друга, можно было разделять диффузионное пространство на четыре участка и исследовать отдельно каждый из них. При расчетах использовались таблицы Стефана и Кавальки [2—4] (см. стр. 360).

Коэн и Бруинс [5] изучали диффузию кадмия в ртути. Кадмий электролитически осаждался из водного раствора на поверхность ртути, и проникновение его вглубь ртути исследовалось путем измерения потенциала поверхности и сравнения его с потенциалом постоянного амальгамного электрода. Обратный путь был использован ранее Мейером [6], который экстрагированием удалял исследуемый металл с поверхности амальгамы.

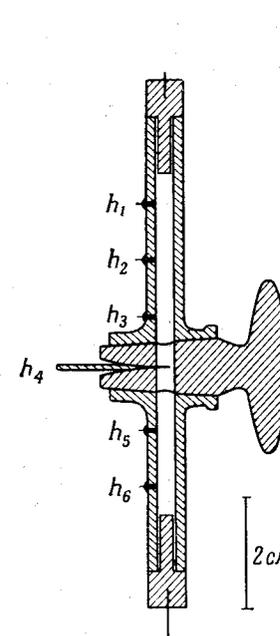
Для устранения трудностей, которые встречаются при операциях приготовления и разделения диффузионных образцов, а также трудностей, связанных с неравномерным распределением температур, Вайшедель [7] использовал установку, изображенную на фиг. 235. Диффузионное пространство образовывалось здесь стеклянной трубкой и отверстием крана. Сначала одна сторона трубки и отверстие крана заполнялись ртутью, затем кран перекрывался. После того, как в другую часть трубки вводилась амальгама, кран открывался, и обе плоскости приходили в соприкосновение. Процессы диффузии в этой системе исследовались по изменению сопротивления между зондами h_1, h_2, h_3, h_4, h_5 и h_6 . Значения коэффициентов диффузии, полученные Вайшеделем, не-

сколько занижены по сравнению со значениями, полученными другими авторами.

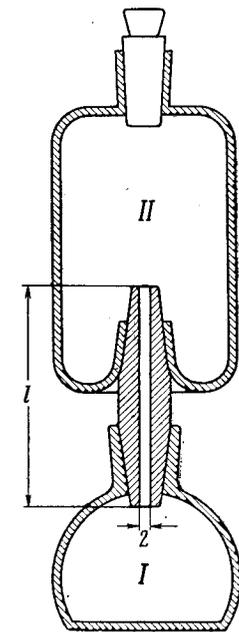
Опыты с амальгамами были дополнены исследованиями Гофмана [9], изучавшего самодиффузию ртути с помощью радиоактивной ртути. При температуре 25°C коэффициент самодиффузии был равен $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$. Для температурной зависимости этого коэффициента было получено следующее выражение:

$$D = 1,26 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{1150}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Для изучения процессов обмена $\text{Hg}-\text{Hg}^{2+}$ Гайсинский и Котэн [17] также использовали радиоактивный изотоп ртути Hg^{203} .



Фиг. 235. Установка для исследования диффузии в амальгамах (по Вайшеделю).



Фиг. 236. Установка для исследования диффузии в амальгамах (по Шварцу).

Опыты, проводившиеся при 20°C , дали для коэффициента диффузии значение $D = 7 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$; для температурной зависимости было получено следующее выражение:

$$D = 1,4 \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{3100}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Поскольку здесь речь все же идет о диффузии в жидком состоянии, значения, найденные этими авторами, являются очень заниженными.

Ранее Шварцом [8] были предприняты опыты по исследованию диффузии ряда металлов в ртути. В этих опытах на обоих концах капилляра (фиг. 236) поддерживалась постоянная концентрация, так что коэффициент диффузии можно было вычислить из формулы

$$D = \frac{\Delta S l}{\Delta c q \Delta t},$$

где ΔS — количество продиффундировавшего вещества, l — длина капилляра, q — сечение, Δt — время опыта, Δc — разность концентраций. Результаты измерений диффузии в амальгамах приведены в табл. 31.

Диффузия в амальгамах

Таблица 31

Элемент	Данные Шварца		Данные Вогау		Данные других авторов	
	$t, ^\circ\text{C}$	$D \cdot 10^5, \text{см}^2/\text{сек}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D \cdot 10^5, \text{см}^2/\text{сек}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D \cdot 10^5, \text{см}^2/\text{сек}$
Li	25	0,93	8,2	0,76		
Na	25	0,86	9,6	0,74		
K	25	0,71	10,5	0,61		
Rb			7,3	0,53		
Cs	25	0,65	7,3	0,52		
Ag	25	1,0				
Au	25	0,73			11	0,83 ¹⁾
Tl	25	1,18	11,5	1,0		
Zn	25	2,4	11,5	2,52	20	1,5 ²⁾
			99,2	3,36		
Cd	25	2,0	8,7	1,68	20	1,53 ³⁾
			99,1	3,42		
Sn	25	2,1	10,7	1,78		
Bi	25	1,5				
Pb	25	2,1	9,4	1,7		
			99,4	2,22		
Ba			7,8	0,60		
Sr			9,4	0,54		
Ca			10,2	0,62		
Hg					25	1,83 ⁴⁾

¹⁾ Значение Робертса-Аустена [11].

²⁾ Значение Вайшеделя [7].

³⁾ Значение Вайшеделя и Коэна.

⁴⁾ Значение Гофмана [9].

Гро и Хевеши [10] для измерения коэффициента самодиффузии свинца воспользовались изотопом свинца ThB. Полученное ими значение ($2,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ при 343°C) несколько отличается от значения, найденного Холлом ¹⁾ ($6,2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ при 344°C).

Еще в конце прошлого века Робертс-Аустен [11] измерил коэффициенты диффузии некоторых благородных металлов в более низкоплавких металлах — свинце, висмуте и олове (табл. 32).

Опыты с жидкими металлами, плавящимися при высоких температурах, представляют значительно большие трудности, чем опыты с этими же металлами в твердом состоянии. Конвекционные потоки поддаются здесь устранению лишь с большим трудом. Первые работы в этой области были выполнены

Холбруком и др. [12]. Ими были получены для коэффициентов диффузии Mn, Si, P, S и C в жидком железе значения порядка $10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$. Пашке и Хаутман [13] пытались определить коэффициенты диффузии Mn, Si и C в железе выше его точки плавления. Однако из-за упомянутых трудностей эту задачу удалось выполнить лишь для кремния. При этом были получены такие значения коэффициентов диффузии: $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ при 1480°C , $3,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ при 1540°C , $11,0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ при 1560°C . Опыты, проведенные с марганцем, показали, что коэффициент диффузии марганца в жидком железе имеет тот же порядок величины, что и коэффициент диффузии кремния, однако из-за значительной упругости паров марганца эти результаты недостаточны убедительны.

Морган и Китченер [14] существенным образом усовершенствовали методику исследований диффузии в жидких металлах и сплавах. Чтобы избежать конвекции, они использовали капилляры (диаметром 0,9 мм) из Al_2O_3 . В качестве диффундирующих веществ были использованы радиоактивные изотопы Co^{60} и C^{14} . Образцы, подвергавшиеся по окончании опыта быстрому охлаждению, в случае кобальта разрезались на слои длиной 1 мм, а затем измерялась активность каждого такого слоя. Диффузия углерода в железо происходила из образца железа, науглероженного в атмосфере углекислого газа, меченного радиоактивным углеродом C^{14} . Углекислый газ получался разложением $\text{BaC}^{14}\text{O}_3$. По

¹⁾ Hall L. D., частное сообщение.

Таблица 32

Диффузия	$t, ^\circ\text{C}$	$D \cdot 10^5, \text{см}^2/\text{сек}$
Au → Pb	490	3,5
Au → Pb	500	3,7
Au → Bi	500	5,2
Au → Sn	500	5,4
Pt → Pb	490	2,0
Pd → Pb	500	3,5
Ag → Sn	500	4,8

окончании опыта распределение активности определялось с помощью счетчика, установленного перед узкой щелью и передвигавшегося вдоль образца. Экспериментальные кривые распределения концентраций оказались в хорошем согласии с теоретическими. Результаты приведены в табл. 33. Чтобы иметь возможность сравнивать между собой коэффициенты диффузии, измеренные при различных температурах опыта, в табл. 33 наряду с опытными данными приводятся соответствующие значения коэффициентов диффузии, отнесенные с учетом вязкости к одной и той же температуре 1550°С.

Таблица 33
Диффузия в жидком железе

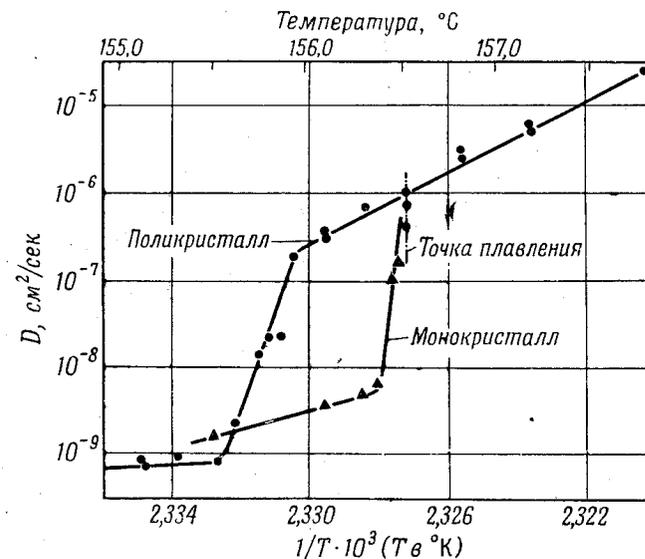
Диффузия	$t, ^\circ\text{C}$	$D \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{сек}$	$D_{1550^\circ\text{C}}, \text{ см}^2/\text{сек}$
$\text{Co}^{60} \rightarrow \text{чистое Fe}$	1568	4,7	4,6
	1638	5,3	
$\text{Cl}^{34} \rightarrow \text{Fe} + 0,03\% \text{ C}$	1550	7,9	7,9
	1570	7,2	7,0
	1590	7,2	6,7
$\text{Cl}^{34} \rightarrow \text{Fe} + 2,1\% \text{ C}$	1450	(6,7)	
	1500	5,5	5,9
	1550	(7,8)	
$\text{Cl}^{34} \rightarrow \text{Fe} + 3,5\% \text{ C}$	1350	4,3	6,0
	1450	(6,4)	
	1500	5,6	6,0
	1550	6,7	6,7

По данным Белосевского [15], коэффициент диффузии магния в жидком алюминии при температуре 700°С равен $7,5 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ ¹⁾.

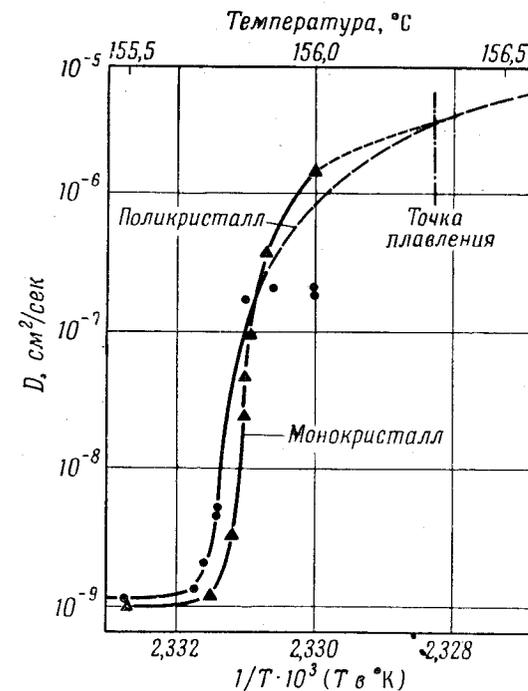
Самодиффузия индия, а также диффузия таллия в индии в жидком и твердом состояниях вблизи точки плавления измерялась Эккертом и Дрикамером [18]. Полученные ими результаты очень интересны, — оказалось, что вблизи точки плавления коэффициент диффузии возрастает примерно в 1000 раз (фиг. 237 и 238).

¹⁾ С. Герцикен и М. Бузык [20] методом испарения в вакууме летучей компоненты исследовали диффузию кадмия в сплавах Pb—Cd и Bi—Cd, находящихся в жидком состоянии. Ими получены следующие результаты:

$D_{\text{Cd} \rightarrow \text{P—Cd}}$ при 300°С составляет $1,68 \text{ см}^2/\text{сутки}$, а $D_{\text{Cd} \rightarrow \text{Bi—Cd}}$ при 300°С составляет $4,1 \text{ см}^2/\text{сутки}$. — Прим. ред.



Фиг. 237. Температурная зависимость коэффициента диффузии таллия в индии (по Эккерту и Дрикамеру).



Фиг. 238. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии в индии (по Эккерту и Дрикамеру).

Кроме того, было обнаружено, что существует различие между диффузией галлия в монокристалле и поликристалле индия. Аналогичный результат дало исследование диффузии индия в галлии [19].

Если в гомогенной смеси имеет место градиент температуры, то возникает и градиент концентрации. Это явление, известное в водных растворах под названием эффекта Людвига — Сорета, наблюдается и в жидких смесях металлов. Согласно Батлею [16], в системе Pb—Sn свинец собирается у более холодного конца. Этот эффект обнаружен также и в некоторых твердых растворах.

ЛИТЕРАТУРА

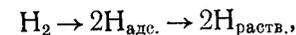
1. Wogau M., Dissertation, Freiburg i. Brsg., 1907.
2. Stefan A., Wien. Ber., II, 77, 371 (1879); 79, 161 (1879).
3. Kawalki, Wied. Ann., 52, 166 (1894).
4. Jander G., Schulz A., Kolloid-Zs., 36, Erg.-Heft, 109 (1925).
5. Cohen E., Bruins H. R., Zs. Phys. Chem., 109 397 (1924).
6. Meyer G., Ann. Phys. Chem., 61, 225 (1897).
7. Weisedel, Zs. Phys., 85, 29 (1933).
8. Schwarz K., Ber. Wien. Akad. Wiss., math.-nat. Kl. IIb, 145, 604 (1936).
9. Hoffman R. E., Journ. Chem. Phys., 20, 1567 (1952); Phys. Rev., 86, 585 (1952).
10. Groh, Hevesy G., Ann. d. Phys., (4), 63, 85 (1920); Zs. Elektrochem., 26, 363 (1920).
11. Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc., 59, 281 (1896); 67, 101 (1900); Phil. Trans. Roy. Soc., 187, 386 (1896); Chem. News, 289 (1896).
12. Holbrook, Furnas, Joseph, Ind. Eng. Chem., 24, 993 (1932).
13. Paschke M., Hauttmann A., Arch. Eisenhüttenw., 9, 305 (1935).
14. Morgan D. W., Kitchener J. A., Trans. Farad. Soc., 50, 51 (1954).
15. Belosevsky N. A., Chem. Zbl., 1, 4585 (1938).
16. Batlay M., Rev. Met., 25, 427 (1928).
17. Haissinsky M., Cottin M., Journ. Phys. Rad., 11, 611 (1950).
18. Eckert R. E., Drickamer H. G., Journ. Chem. Phys., 20, 13 (1952).
19. Eckert R. E., Drickamer H. G., Journ. Chem. Phys., 20, 532 (1952).
- 20*. Герцрикен С. Д., Буцык М. Г., Сб. научн. работ лаборатории металлофизики АН УССР, вып. 1, 159 (1948).

Глава 21

ДИФфуЗИЯ ГАЗОВ В МЕТАЛЛАХ ¹⁾

Диффузия газов в металлах имеет большое значение для ряда технологических процессов в химической промышленности. В настоящее время имеется целый ряд исследований, в которых рассматривается проницаемость металлов для различных газов [1, 2]. Однако эти исследования все же не привели к надежным, понятным или хотя бы даже согласующимся друг с другом результатам. Это вызвано тем, что прохождение газа через металл представляет собой процесс, складывающийся из отдельных промежуточных процессов, которые подчиняются различным законам, так что в зависимости от условий опыта тот или иной промежуточный процесс может определить скорость протекания явления в целом. Поэтому понятие проницаемости отнюдь не тождественно с понятием диффузии.

Диффузия какого-либо вещества в металле в твердой гомогенной фазе не зависит от того, в газообразном ли состоянии находится это вещество или нет. С этой точки зрения диффузия углерода в железо и диффузия азота представляют собой два совершенно аналогичных процесса. Однако процесс проницаемости в целом не ограничивается диффузией внутри решетки железа. Наряду с ней следует принимать во внимание поверхностные реакции, которые имеют место, например, при переходе атомов водорода из молекулярного состояния в адсорбированное, а затем в твердый раствор, например



а также аналогичные реакции, протекающие в обратном направлении при выходе атомов водорода с другой стороны металла. Растворимость также играет существенную роль в процессе проникновения газа через металл, поскольку при прочих равных условиях проницаемость увеличивается с ростом растворимости.

¹⁾ Эта глава представляет собой лишь краткий обзор отдельных экспериментальных исследований по диффузии газов в металлах. Подробное и обстоятельное изложение этого вопроса см. в работах [1, 2]. Читателю следует также обратиться к недавно вышедшим монографиям, в которых наряду с подробным изложением диффузии газов рассматривается теория образования поверхностных слоев при реактивной диффузии [32, 33]. — *Прим. ред.*

Изменение растворимости с температурой при соответствующих обстоятельствах следует учитывать при определении температурной зависимости коэффициента диффузии. Игнорирование реакций на поверхности приводит к тому, что иногда поверхностной структуре приписывают влияние на диффузию [3].

Растворение водорода в палладии является примером процесса, для которого удается отделить друг от друга диффузию и поверхностные реакции. Согласно измерениям проницаемости тонкой пластинки палладия для водорода [4], коэффициент диффузии оказывается равным $3 \cdot 10^{-5}$ см²/сек при 300°С и $1 \cdot 10^{-5}$ см²/сек при 220°С. Эти значения справедливы в предположении, что скорость проникновения водорода определяется диффузией в твердом растворе. Если к тому же происходят еще и поверхностные реакции, то измеренные значения являются заниженными. Вагнеру [5] удалось наблюдать поверхностные реакции при исследовании проницаемости тонких палладиевых проволочек для водорода, поскольку сама диффузия в глубь образцов довольно быстро приводила к равномерному распределению водорода. В зависимости от условий опыта и частично от не поддающихся учету случайностей имеют место два различных механизма реакции:

- 1) $H_{адс.} \rightarrow H_{раств.}$
- 2) $(H_2)_{адс.} \rightarrow 2H_{раств.}$

В зависимости от характера ориентации кристаллитов на поверхности может осуществляться тот или иной механизм реакции. Так, Тамманн и Шнайдер [6] показали, что проницаемость палладия для водорода существенно зависит от характера ориентации кристаллитов. Различная ориентация кристаллитов в прокатанном и прокаленном палладии приводит к тому, что твердый палладий при температуре 150°С почти не поглощает водорода, тогда как проницаемость мягкого палладия для водорода при этой температуре очень велика.

В работах Иоста и Видмана [7] по исследованию проницаемости палладия для водорода была сделана попытка соответствующим подбором условий опыта исключить влияние поверхностных реакций. Поверхность палладиевого шарика диаметром 15 мм покрывалась палладиевой чернью для того, чтобы поверхностные реакции протекали по возможности быстро. Тогда скорость проникновения водорода через шарик определялась исключительно скоростью диффузии. Опыты были выполнены с водородом и дейтерием (табл. 34). Согласно этим опытам, температурная зависимость коэффициента диффузии водорода в палладии может быть представлена в виде

$$D = 5,95 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{5720}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Отношение коэффициентов диффузии дейтерия и водорода оказалось равным 1:1,3. Это значение в пределах ошибок опыта совпадает с теоретическим $1:\sqrt{2} = 1:1,4$.

Как и в случае диффузии двух веществ, находящихся в твердом состоянии, задача исследования диффузии газов в металлах значительно облегчается, если в процессе диффузии не возникает новых фаз. Палладий и водород при комнатной температуре и низких давлениях образуют фазу с максимальной концентрацией водорода 2,5 ат. %. При больших давлениях возникает новая фаза с 47 ат. % Н [8]. С возрастанием температуры различие между обеими предельными концентрациями становится все меньше и совершенно исчезает при температуре 300°С [9]. Несмотря на то, что имеется целый ряд работ по диффузии водорода в железе, меди, никеле и алюминии [11—24] все же ни в одной другой системе проницаемость не исследована с такой полнотой и убедительностью, как в системе Pd—H [10].

При обсуждении результатов следует иметь в виду, что благодаря разрыхлению кристаллической решетки (особенно при высоких температурах) может происходить диффузия вдоль границ зерен, скорость которой превышает скорость объемной диффузии. В веществах с гетерогенной структурой явления, наблюдаемые при прохождении газов, особенно многообразны. Так, например, пластинчатый перлит непроницаем для водорода [25], проницаемость сплава медь—серебро по отношению к кислороду минимальна в эвтектической точке [26] и т. д.

В последнее время Лизер и Витте [27] получили следующие данные для диффузии водорода в меди при различных температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	$D \cdot 10^3, \text{ см}^2/\text{сек}$
400	1,63
500	2,79
600	4,16

Отсюда температурная зависимость коэффициента диффузии определяется выражением

$$D = 9,7 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{5580}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Фаст и Веррип определили коэффициент диффузии азота в железо методом измерения упругости паров [31].

В табл. 35 приведены значения коэффициентов диффузии водорода, азота и углерода в железе. Следует отметить, что диффузия этих элементов в α -железе происходит значительно быстрее, чем в γ -железе.

Таблица 35

Коэффициенты диффузии водорода, азота и углерода в железе при различных температурах [31]

Температура, °C	Коэффициент диффузии D , см ² /сек		
	водорода	азота	углерода
20	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-17}$	$2,0 \cdot 10^{-17}$
100	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-14}$	$3,3 \cdot 10^{-14}$
300	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-10}$	$4,3 \cdot 10^{-10}$
500	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$4,1 \cdot 10^{-8}$
700	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$
900	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
950 (α)	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$
950 (γ)	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
$\frac{D_\alpha}{D_\gamma}$ при 950 °C	4	50	40

Был сделан ряд попыток найти связь между диффузией газов в металлах, растворимостью и способностью газов образовывать с металлами соединения [16, 28, 29]. То обстоятельство, что одной универсальной закономерности не существует, следует уже из того факта, что галогены, например, хотя и образуют соединения с металлами, но не диффундируют в них, поскольку они в них нерастворимы, тогда как кислород таким свойством обладает. Благородные газы не диффундируют в металлах, так как они там также нерастворимы [30]. В опытах Гана было установлено, что если при распаде радиоактивного вещества возникает газообразный продукт, то он быстро диффундирует к поверхности.

Хотя до настоящего времени и не найдено единого универсального соотношения между диффузией, растворимостью и способностью к образованию соединений, все же для некоторых газов могут быть установлены вполне определенные закономерности. Так, Смиттелс обнаружил, что азот растворяется и может диффундировать лишь в том металле, с которым он образует нитриды. Райнес указывает, что азот может образовывать соединения, а также растворяться и диффундировать лишь в металлах 4-й, 5-й, 6-й и 7-й групп периодической системы элементов и, кроме того, в железе. Было также замечено, что хорошая адсорбционная способность ускоряет процесс диффузии; это, по-видимому, связано с более быстрым протеканием реакций, происходящих при переходе атомов в растворенное состояние.

В заключение следует указать, что исследование диффузии газов в металлах должно быть всегда тесно связано с исследованием растворимости этих газов. Ранние данные относительно растворимости газов в металлах часто нуждаются в пересмотре и уточнении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smithells C. J., Gases and Metals, London, 1937; Journ. Roy. Soc., Arts (1938).
2. Jost W., Diffusion und Reaktionen in festen Stoffen, Dresden, 1938; Diffusion in Solids, Liquids, Gases, New York, 1952.
3. Betz H., Zs. Phys., 117, 100 (1941).
4. Schmidt G. N. S., Ann. d. Phys., (4), 13, 747 (1904).
5. Wagner C., Zs. Phys. Chem., 159A, 459 (1932).
6. Tammann G., Schneider I., Zs. anorg. Chem., 172, 43 (1928).
7. Jost W., Widmann A., Zs. Phys. Chem., 29B, 247 (1935).
8. Fischer H., Ann. d. Phys., 20, 503 (1906).
9. Brüning H., Sieverts A., Zs. Phys. Chem., 163A, 409 (1933).
10. Hagen H., Sieverts A., Zs. Phys. Chem., 165A, 1 (1933).
11. Edwards C. A., Journ. Iron Steel Inst., 110, 9 (1924).
12. Borelius, Lindblom, Ann. d. Phys., (4), 82, 201 (1927).
13. Borelius, Metallwirtsch., 8, 105 (1929).
14. Aten A. H. W., Zieren M., Rec. Trav. Chim. Pay-Bas, 49, 641 (1930).
15. Ham W. R., Bull. Amer. Phys. Soc., 9, 7 (1934).
16. Smithells C. J., Ransley C. E., Proc. Roy. Soc., 152A, 706 (1935).
17. Braaten E. O., Clark G. F., Proc. Roy. Soc., 153A, 504 (1936).
18. Post C. B., Ham W. R., Journ. Chem. Phys., 5, 913 (1937); Phys. Rev., (2), 51, 1016 (1937).
19. Rast W. L., Ham W. R., Phys. Rev., (2), 51, 1015 (1937).
20. Blocker, Rec. Trav. Chim. Pay-Bas, 55, 979 (1936).
21. Baukloh, Arch. Eisenhüttenw., 10, 217 (1936/37); 11, 273 (1937).
22. Baukloh, Guthmann, Zs. Metallkunde, 28, 34 (1936).

23. Sykes C., Burton H. H., Gegg C. C., Journ. Iron Steel Inst., 156, 155 (1947).
 24. Geller W., Sun T. H., Arch. Eisenhüttenw., 21, 423 (1950).
 25. Körber F., Zs. Metallkunde, 21, 45 (1929).
 26. Leroux I. A. A., Raub E., Zs. anorg. Chem., 184, 205 (1930).
 27. Lieser K. H., Witte H., Zs. Phys. Chem., 202, 321 (1954).
 28. Fast J. D., Philips'techn. Rdsch., 6, 369 (1941); 7, 73 (1942).
 29. Rhines F. N., Trans. A. S. M., 43A, 174 (1951).
 30. Seeliger R., Naturwiss., 30, 461 (1942).
 31. Fast J. D., Verrijp N. B., Journ. Iron Steel Inst., 163, 24 (1954).
 32*. Kubashewski O., Hopkins B., Oxidation of Metals and Alloys, London, 1953. (Имеется перевод: О. Кубашевский, Б. Гопкинс, Окисление металлов и сплавов, ИЛ, 1955.)
 33*. Hauffe K., Reaktionen in und am festen Stoffen, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1955¹⁾

¹⁾ Здесь и в предыдущих главах литература, отмеченная звездочкой, добавлена редактором перевода.

ПРИЛОЖЕНИЕ

РАСЧЕТНЫЕ ТАБЛИЦЫ

Таблица 36

Вычисление коэффициентов диффузии с помощью интеграла ошибок Гаусса

$2 \frac{c-c_1}{c_2-c_1}$	$\frac{x}{2 \sqrt{Dt}}$	$2 \frac{c-c_1}{c_2-c_1}$	$\frac{x}{2 \sqrt{Dt}}$	$2 \frac{c-c_1}{c_2-c_1}$	$\frac{x}{2 \sqrt{Dt}}$
1,00	0,000	0,50	0,447	0,30	0,733
0,90	0,090	0,48	0,500	0,28	0,764
0,85	0,135	0,46	0,522	0,26	0,796
0,80	0,179	0,44	0,546	0,24	0,831
0,75	0,235	0,42	0,570	0,22	0,867
0,70	0,272	0,40	0,595	0,20	0,906
0,65	0,321	0,38	0,621	0,18	0,948
0,60	0,371	0,36	0,647	0,16	0,994
0,55	0,423	0,34	0,675	0,14	1,044
0,50	0,477	0,32	0,703	0,12	1,099
0,10	1,16	0,02	1,65	0,002	2,19
0,09	1,20	0,016	1,70	0,0016	2,23
0,08	1,24	0,012	1,78	0,0012	2,29
0,07	1,28	0,008	1,88	0,0008	2,37
0,06	1,33	0,006	1,94	0,0006	2,43
0,05	1,39	0,005	1,99	0,0005	2,46
0,04	1,45	0,004	2,04	0,0004	2,51
0,03	1,53	0,003	2,10	0,0003	2,56
0,02	1,65	0,002	2,19	0,0002	2,63
0,01	1,82	0,001	2,33	0,0001	2,75

Таблица 37

К расчету коэффициентов диффузии по методу Стефана и Кавальки

$\frac{h}{2\sqrt{Dt}}$	A	B ₁	B ₂	B ₃	$\frac{h}{2\sqrt{Dt}}$	A	B ₁	B ₂	B ₃
0,20	2587	2535	2466	2414	1,00	7184	2566	246	4
0,22	2666	2568	2431	2330	1,04	7291	2496	210	3
0,24	2778	2617	2384	2221	1,08	7390	2429	179	2
0,26	2914	2671	2329	2085	1,12	7483	2361	151	1
0,28	3068	2735	2265	1935	1,16	7569	2302	128	1
0,30	3233	2799	2194	1772	1,20	7650	2241	108	
0,32	3404	2866	2121	1607	1,28	7798	2127	76	
0,34	3576	2934	2048	1440	1,36	7926	2019	54	
0,36	3751	2994	1972	1284	1,44	8041	1922	39	
0,38	3921	3049	1896	1135	1,52	8144	1828	27	
0,40	4088	3097	1816	996	1,60	8238	1744	18	
0,44	4411	3172	1660	755	1,68	8323	1665	12	
0,48	4716	3217	1504	563	1,76	8399	1593	9	
0,52	5001	3236	1350	412	1,84	8469	1525	5	
0,56	5267	3230	1203	300	1,92	8533	1463	4	
0,60	5516	3201	1063	214	2,00	8593	1406	3	
0,64	5746	3166	935	156	2,16	8697	1301	1	
0,68	5960	3114	817	108	2,32	8786	1212		
0,72	6157	3054	710	76	2,48	8868	1132		
0,76	6341	2990	616	52	2,60	8922	1078		
0,80	6510	2920	533	36	3,00	9036	937		
0,84	6666	2849	459	24	4,00	9293	707		
0,88	6811	2776	394	17	6,00	9528	472		
0,92	6945	2706	338	11	8,00	9644	356		
0,96	7069	2635	289	8	10,00	9715	285		

Таблица 38

К расчету кривых $c=f(x)$ в случае концентрационной зависимости коэффициента диффузии

z	g=0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4
-2,0	-995	-998	-1000										
-1,9	-993	-996	-999	-1000									
-1,8	-989	-994	-998	-999									
-1,7	-984	-990	-996	-998	-1000								
-1,6	-976	-984	-992	-996	-999	-1000							
-1,5	-966	-976	-985	-992	-997	-999	-1000						

Продолжение табл. 38

z	g=0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4
-1,4	-952	-964	-976	-985	-993	-997	-999						
-1,3	-934	-948	-962	-975	-986	-994	-998	-1000					
-1,2	-910	-925	-942	-958	-974	-986	-995	-999					
-1,1	-880	-896	-914	-933	-953	-972	-987	-996	-1000				
-1,0	-843	-858	-876	-896	-920	-945	-969	-987	-997	-1000	-1000		
-0,9	-797	-810	-826	-845	-872	-901	-933	-963	-986	-998	-999		
-0,8	-742	-751	-765	-781	-804	-834	-870	-912	-952	-984	-997	-1000	
-0,7	-678	-682	-690	-700	-717	-741	-774	-817	-869	-928	-975	-996	-1000
-0,6	-604	-602	-602	-605	-612	-626	-647	-678	-721	-785	-866	-946	-993
-0,5	-520	-511	-504	-497	-494	-494	-498	-501	-528	-562	-615	-697	-831
-0,4	-429	-412	-397	-381	-366	-354	-343	-334	-329	-329	-336	-353	-393
-0,3	-329	-306	-282	-259	-237	-214	-191	-169	-148	-127	-107	-89	-76
-0,2	-223	-195	-117	-138	-109	-79	-50	-20	9	39	70	99	129
-0,1	-112	-81	-50	-18	14	46	78	111	143	176	209	240	272
0,0	0	32	64	97	129	161	193	225	256	288	320	349	380
+0,1	112	143	174	205	235	265	295	325	353	382	411	438	466
+0,2	223	250	278	305	332	359	385	411	436	462	487	511	535
+0,3	329	352	374	397	420	442	465	487	508	530	552	572	593
+0,4	429	445	462	481	499	517	535	553	570	589	607	624	642
+0,5	520	531	543	555	568	582	596	611	624	640	654	668	684
+0,6	604	608	614	622	631	640	650	661	672	684	696	709	720
+0,7	678	677	678	681	686	691	698	706	713	723	732	740	751
+0,8	742	737	733	733	734	736	740	745	750	757	764	771	779
+0,9	797	788	781	778	776	775	777	779	782	787	792	798	804
+1,0	843	831	823	816	812	810	809	809	810	813	817	820	825
+1,1	880	868	858	849	844	839	837	836	835	837	839	841	845
+1,2	910	899	886	878	871	865	861	859	857	858	858	859	862
+1,3	934	922	911	901	894	888	883	879	878	876	876	876	877
+1,4	952	941	931	921	913	906	901	897	894	892	891	890	891
+1,5	966	956	947	938	930	924	917	913	909	906	905	903	903
+1,6	976	968	959	951	943	937	931	926	922	919	917	915	915
+1,7	984	977	969	962	955	948	943	938	933	930	928	924	924
+1,8	989	984	977	971	964	958	953	948	943	940	937	934	933
+1,9	993	989	983	978	972	966	961	956	952	949	946	943	941
+2,0	995	992	988	983	978	973	968	964	959	956	952	950	948

Таблица 39

К расчету коэффициентов диффузии в случае нескольких фаз

b	F(b)	$\int_0^b e^{-\xi^2} d\xi$	b	F(b)	$\int_0^b e^{-\xi^2} d\xi$	b	F(b)	$\int_0^b e^{-\xi^2} d\xi$
0,00	0,0000	0,0000	0,12	0,0291	0,1195	0,22	0,1000	0,2165
0,02	0,0008	0,020	0,14	0,0397	0,1391	0,24	0,1197	0,2355
0,04	0,0032	0,040	0,16	0,0521	0,1586	0,26	0,1414	0,2541
0,06	0,0072	0,0599	0,18	0,0662	0,1780	0,28	0,1653	0,2729
0,08	0,0129	0,0798	0,20	0,0822	0,1974	0,30	0,1912	0,2912
0,10	0,0201	0,0997						

Продолжение табл. 39

b	$F(b)$	$\int_0^b e^{-\xi^2} d\xi$	b	$F(b)$	$\int_0^b e^{-\xi^2} d\xi$	b	$F(b)$	$\int_0^b e^{-\xi^2} d\xi$
0,32	0,2193	0,3094	0,72	1,4817	0,6127	1,12	6,1714	0,7859
0,34	0,2499	0,3274	0,74	1,5981	0,6245	1,14	6,6184	0,7915
0,36	0,2828	0,3450	0,76	1,7220	0,6358	1,16	7,0994	0,7968
0,38	0,3183	0,3625	0,78	1,8544	0,6469	1,18	7,6154	0,8018
0,40	0,3564	0,3796	0,80	1,9955	0,6576	1,20	8,1900	0,8067
0,42	0,3974	0,3966	0,82	2,1461	0,6680	1,22	8,7696	0,8113
0,44	0,4412	0,4131	0,84	2,3067	0,6780	1,24	9,4138	0,8157
0,46	0,4883	0,4295	0,86	2,4784	0,6878	1,26	10,1076	0,8199
0,48	0,5385	0,4455	0,88	2,6613	0,6972	1,28	10,8556	0,8239
0,50	0,5923	0,4613	0,90	2,8575	0,7062	1,30	11,6622	0,8277
0,52	0,6497	0,4767	0,92	3,0670	0,7150	1,32	12,5338	0,8313
0,54	0,7109	0,4917	0,94	3,2907	0,7234	1,34	13,4728	0,8346
0,56	0,7763	0,5065	0,96	3,5297	0,7315	1,36	14,4904	0,8380
0,58	0,8460	0,5210	0,98	3,7857	0,7393	1,38	15,5874	0,8410
0,60	0,9205	0,5352	1,00	4,0599	0,7468			
0,62	0,9997	0,5489	1,02	4,3533	0,7540			
0,64	1,0842	0,5624	1,04	4,6569	0,7609			
0,66	1,1743	0,5755	1,06	5,0052	0,7675			
0,68	1,2704	0,5883	1,08	5,3664	0,7739			
0,70	1,3727	0,6007	1,10	5,7546	0,7800			

Дополнение к табл. 1

Результаты экспериментальных исследований

Основной металл	Примесь	Концентрация	$t, ^\circ\text{C}$	$D_{\text{в}}, \text{см}^2/\text{сек}$	$Q, \text{кал/г-атом}$	Метод	Год	Литература
Ag 99,98%	Ag ¹¹⁰	По границам зерен $9^\circ \leq \theta \leq 28^\circ$	697—903	0,11	40 800		1952	[1]
			400—525	0,14	19 700		1954	[2]
Ag Монокристалл	Cd ¹¹⁵	Следы		0,454	41 700	11	1954	[3]
	In ¹¹⁴	Следы		0,416	40 630	11	1954	[3]
	Sn ¹¹³	Следы		0,255	39 300	11	1954	[3]

Продолжение дополнения к табл. 1

Основной металл	Примесь	Концентрация	$t, ^\circ\text{C}$	$D_{\text{в}}, \text{см}^2/\text{сек}$	$Q, \text{кал/г-атом}$	Метод	Год	Литература
Cd оси c ⊥ оси c	Cd ¹¹⁵		130—310	0,05 0,1	18 200 19 100	11	1955	[4]
		По границам зерен		1,0	13 000			[4]
Cu	Au ¹⁹⁸	Следы	750—1000	0,1	44 900		1954	[5]
	Cu ⁶⁴		685—1062	0,468	47 140	11	1954	[6]
Fe	C		24—74	0,0316	24 400	15	1954	[7]
Ge	Ge ⁷¹		790—920	87	73 500		1954	[8]
Mg	Mg ²⁸		468—627	1,0	32 000	11	1954	[9]
Nb	N		~ 360—660	0,098	38 600	15	1953	[10]
			~ 150—350	0,0147	27 600	15		[10]
Ni	Al	Малые концентрации		1,87	64 000	2	1954	[11]
	Mn	Малые концентрации		7,5	67 100	2	1954	[11]
	Ti	Малые концентрации		0,86	61 400	2	1954	[11]
Ta	N		~ 360—660	0,0123	39 800	15	1953	[10]
			~ 150—350	0,019	27 300	15	1953	[10]
			1800—2500	2	110 000		1953	[12]

Продолжение дополнения к табл. 1

Основной металл	Примесь	Концентрация	$t, ^\circ\text{C}$	$D_{10}, \text{см}^2/\text{сек}$	$Q, \text{кал/г-атом}$	Метод	Год	Литература
Ti β	N		900—1 570	0,035	33 800		1954	[13]
Ti α	N		900—1 570	0,012	45 250			
Ti β	O		950—1 414	1,6	48 200		1954	[13]
Ti оси c ⊥ оси c Кубическая структура	Ti ²⁰⁴		150—275	0,4 0,4 0,7	22 900 22 600 20 000	11	1955	[14]
Zn оси c ⊥ оси c	Zn ⁶⁵		240—410	0,13 0,58	21 800 24 300	11	1953	[15]
99,990%	Zn ⁶⁵	По границам зерен	75—200	0,38	14 600		1954	[16]
99,9990%				0,22	14 300			

ЛИТЕРАТУРА

- Johnson R. D., Martin A. B., Goeddel W. V., U. S. Atom Energy Commission Publ. 1952 (NAA-SR-170).
- Turnbull D., Hoffman R. E., Acta Metall., 2, 419 (1954).
- Tomizuka C. T., Slifkin L. M., Phys. Rev., 96, 610 (1954).
- Wajda E. S., Shirn G. A., Huntington H. B., Acta Metall., 3, 39 (1955).
- Martin A. B., Johnson R. D., Asaro F., Journ. Appl. Phys., 25, 364 (1954).
- Kuper A., Letaw H., Slifkin L., Sonder E., Tomizuka C. T., Phys. Rev., 96, 1224 (1954).
- Thomas W. R., Leak G. M., Phil. Mag., 45, 986 (1954).
- Letaw H., Slifkin L. M., Portnoy W. M., Phys. Rev., 93, 892 (1954).
- Shewman P. G., Rhines F. N., Journ. Metals, 6, 1021 (1954).
- Ang C. Y., Acta Metall. 1, 123 (1953).
- Swalin R. A., Martin A. E., Phys. Rev., 96, 840 (1954).
- Eager R. L., Langmuir D. B., Phys. Rev., 89, 911 (1953).
- Wasilewski R. J., Kehl G. L., Journ. Inst. Met., 83, 94 (1954).
- Shirn G. A., Acta Metall., 3, 87 (1955).
- Shirn G. A., Wajda E. S., Huntington H. B., Acta Metall., 1, 513 (1953).
- Wajda E. S., Acta Metall., 2, 184 (1954).

УКАЗАТЕЛЬ СИСТЕМ

- Ag—Ag 38, 60, 229, 230, 236—238, 362
 Ag—Al 129, 171, 274, 284, 314
 Ag—Au 57, 60, 131, 132, 136, 138, 156, 160, 173, 175, 178, 179, 184—187, 191, 233, 234, 276, 277, 289
 Ag—Cd 61, 362
 Ag—Cu 61, 229, 317, 355
 Ag—In 61, 362
 Ag—Pb 61, 160, 329, 342, 343
 Ag—Pd 26, 61, 160, 173, 180
 Ag—Po 61, 229, 329, 342, 343
 Ag—Sb 62, 160
 Ag—Sn 62, 314, 362
 Ag—Zn 62, 134, 160, 162, 171, 195, 206, 208, 311
- Al—Ag 56, 63, 136, 277, 294, 295, 314
 Al—Bi 136
 Al—Cu 56, 63, 128, 129, 136, 141, 268, 274, 294, 295, 317, 333—338, 341—343
 Al—H 355
 Al—Fe 212, 214, 215
 Al—Mg 56, 63, 130, 136, 213, 217, 218, 252, 263, 278, 294, 295, 310, 350
 Al—Mn 130
 Al—Ni 215
 Al—Ni—Co 207
 Al—Si 56, 64, 130, 262, 294
 Al—Sn 56
 Al—Zn 64, 130, 252, 270, 294
- Au—Ag 30, 65, 170, 173, 177, 233, 234, 276, 277, 284, 289, 310
 Au—Au 38, 65, 284
 Au—Cd 310
 Au—Cu 65, 276, 310, 323, 342, 343
 Au—Fe 57, 65
 Au—Ni 57, 66, 122, 127, 173, 310
 Au—Pb 10, 277, 278, 323—325, 341—343
- Au—Pd 66, 122, 127, 323, 342, 343
 Au—Pt 66, 122, 127, 270
 Au—Sn 310
 Au—Zn 310
- Bi—Au 349
 Bi—Cd 350
 Bi—Pb 314
 Bi—Sb 181
 Bi—Sn 314
 Bi—ThB 233, 235
 Bi—ThC 66, 222—225, 234
- Cd—Cd 363
 Cd—Cu 226
 Cd—Hg 58, 67, 226, 314, 316, 319
 Cd—Pb 58, 67, 233
 Cd—Sb 340
 Cd—ThB 233, 234
- Co—Co 38, 67, 113
 Co—Ni 131, 276, 277
- Cr—Co 72, 219
 Cr—Ni 219
- Cu—Ag 67, 179, 240, 241, 296, 317, 355
 Cu—Al 58, 67, 127, 129, 131, 132, 141, 170, 171, 174, 268, 274, 317, 333, 334—338, 341—343
 Cu—Au 11, 58, 68, 133, 135, 136, 170, 276, 277, 323, 342, 343, 363
 Cu—Be 127, 129, 218
 Cu—C 287
 Cu—Cd 68, 127
 Cu—Cu 38, 68, 363
 Cu—H 355
 Cu—Mn 58, 69
 Cu—Ni 58, 69, 122, 127, 132, 138, 141, 147, 150, 173, 176, 177, 179, 183, 184, 187, 188, 263—265, 276, 296, 297
 Cu—Pd 58, 69, 133, 134, 138

Cu—Pt 69, 138
 Cu—Sb 215
 Cu—Si 127, 129, 218, 222, 263—265
 Cu—Sn 58, 70, 127, 129, 131, 132, 170, 171, 219, 220, 310, 338
 Cu—Zn 11, 58, 70, 127, 129, 131, 132, 134, 141, 143, 160, 162, 166, 170, 171, 173, 176, 181, 195—197, 206, 207, 213, 233, 241, 242, 280, 311, 317

 Fe—Al 58, 72, 212, 214, 215, 302, 303, 309, 310
 Fe—Al—Ni 287
 Fe—As 58
 Fe—B 72, 328, 342, 343
 Fe—C 11, 58, 73, 88, 156, 158, 201, 212, 213, 220, 222, 232, 253—256, 258—262, 289—294, 300—310, 325—328, 340—343, 349, 350, 356, 363
 Fe—Co 74, 256—258, 291—293, 303, 349, 350
 Fe—Cr 74, 219, 255—257, 259, 291—293, 301, 303, 309
 Fe—Cr—C 256
 Fe—Cr—Ni 287
 Fe—Cu 74, 256, 257, 259, 262, 291—293, 303, 305
 Fe—Fe 75, 265
 Fe—H 75, 355
 Fe—Mn 75, 260—262, 291—293, 301, 309, 349
 Fe—Mo 75, 255, 298, 301, 303, 309, 310
 Fe—N 75, 88, 158, 232, 253, 255, 262, 308, 310, 328, 329, 342, 343, 356
 Fe—Ni 26, 76, 133, 134, 173, 184, 212, 213, 256, 258, 261, 291—293, 301, 303, 309, 329, 342, 343, 356
 Fe—Ni—Al 287
 Fe—Ni—Cr 287
 Fe—O 216, 255, 262
 Fe—P 76, 254, 255, 262, 303
 Fe—S 76, 253, 262, 303
 Fe—Si 76, 212, 213, 255, 259, 260—262, 291—293, 303, 309, 310
 Fe—Sn 77, 212, 220, 310
 Fe—Ti 303, 304
 Fe—V 291—293, 303, 309
 Fe—W 77, 254, 255, 291—293, 303
 Fe—Zn 171, 206—212, 309

 Ga—In 352

 Ge—As 78
 Ge—Cu 78
 Ge—Ga 78
 Ge—Ge 363
 Ge—In 78

 Ge—Li 78
 Ge—P 79
 Ge—Sb 79
 Ge—Zn 79

 H—H 79

 Hg—Ag 320, 348
 Hg—Au 316, 320, 348
 Hg—Ba 348
 Hg—Bi 314, 316, 348
 Hg—Ca 348
 Hg—Cd 250, 314, 315, 319, 346, 348
 Hg—Cs 316, 348
 Hg—Hg 347, 348
 Hg—K 316, 348
 Hg—Li 316, 348
 Hg—Na 314, 316, 348
 Hg—Pb 249, 314—316, 348
 Hg—Rb 348
 Hg—Sn 249, 250, 316, 348
 Hg—Sr 348
 Hg—Tl 316, 348
 Hg—Zn 250, 316, 320, 348

 In—In 79, 350, 351
 In—Tl 79, 160, 350—352

 K—Na 297, 314

 Mg—Al 213, 217, 218, 278
 Mg—Bi 338—340, 342, 343
 Mg—Mg 363
 Mg—Si 263

 Mo—B 79
 Mo—Th 79, 89

 Na—Na 79

 Nb—C 79
 Nb—N 363
 Nb—O 363

 Ni—Al 215, 363
 Ni—Al—Co 207
 Ni—Be 272, 273
 Ni—C 79
 Ni—Co 79, 276, 277
 Ni—Cu 79, 122, 131, 150, 170, 252, 263—265, 276, 296, 297
 Ni—H 79, 355
 Ni—Mn 252, 363
 Ni—Mo 79
 Ni—Si 263—265
 Ni—Ti 363

Ni—W 173
 Ni—Zn 296, 297

 Pb—Ag 80, 160, 216, 217, 277, 329, 342, 343
 Pb—Au 80, 89, 160, 216, 277, 278, 323—325, 341, 342, 343, 349
 Pb—Bi 81, 136, 140, 160, 314
 Pb—Cd 81, 233, 350
 Pb—Hg 81, 249, 315, 316
 Pb—In 81
 Pb—Mg 135
 Pb—Pb 136, 277
 Pb—Pd 349
 Pb—Pt 349
 Pb—RaD 82
 Pb—Sn 81, 297, 314, 352
 Pb—ThB 82, 228, 229, 234, 349
 Pb—Tl 82, 135

 Pd—Ag 170
 Pd—Au 323
 Pd—D 354, 355
 Pd—H 320—322, 342, 343, 354, 355

 Pt—Au 270
 Pt—Cu 83
 Pt—Ni 83
 Pt—Po 229
 Pt—Si 310
 Pt—ThB 229

 Sb—Bi 181
 Sb—Cu 215
 Sb—Sn 314
 Sb—Zn 314, 317

 Se—Tl 342, 343

 Si—Cu 218
 Si—Li 83
 Si—Ni 263

 Sn—Ag 349
 Sn—Al 314

 Sn—Au 349
 Sn—Hg 249, 250, 316
 Sn—Sn 83, 226
 Sn—Zn 314

 Ta—C 83
 Ta—N 363
 Ta—O 363
 Ta—Ta 363

 Ti—N 364
 Ti—O 364

 Tl—Tl 364

 W—Ag 286
 W—B 84
 W—Ba 230, 245—247
 W—C 84, 287
 W—Ce 84
 W—Co 287
 W—Cs 84, 230
 W—Cu 286
 W—K 84, 230
 W—Mo 85, 230
 W—Na 85, 230
 W—Ni 170
 W—Th 85, 230, 231, 232, 236, 329, 342, 343
 W—U 85
 W—W 244, 245, 281
 W—Y 85
 W—Zr 85

 Zn—Ag 187
 Zn—Cu 187, 226, 317
 Zn—Hg 226, 316, 320
 Zn—Ni 296, 297
 Zn—Sn 220, 310, 314
 Zn—Zn 38, 86, 224—226, 364

 Zr—N 87
 Zr—O 329, 342, 343

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автордиография 44, 229, 237, 329
 Агрегации на поверхности металлов 229
 Адгезия 288, 298
 Адсорбция 249, 288, 353, 357
 Азотирование 33, 88, 255, 308, 309
 Активности градиент 268
 Активность 151, 185, 192, 259, 261, 262, 265, 350
 Акцептор 37
 Алитирование 309
 Амальгама 226, 249, 250, 314—316, 320
 Анизотропия диффузии 222, 250, 251
 — ионной проводимости 222
 Атомный радиус 138, 293
 Атомов отдачи метод 41, 44, 111, 223
 Аустинит 201, 292, 308
 Базисная плоскость 223—226, 250
 Больцмана подстановка 15
 Вакантные узлы решетки 98, 99, 107, 108, 114, 117, 119, 139, 156, 189, 191—193, 284
 Вакуумное испарение 208
 Валентность 318, 319
 Время релаксации 37
 Выделение фаз 22, 152, 191, 267—275, 278, 283, 284, 300, 335
 — магнитный метод исследования 271
 Вязкость 283, 284
 Гетерогенная область 195, 206, 259
 Гетерополярная связь 197, 339, 355
 Гинье—Престона зоны 268
 Глубина проникновения 19, 20, 24, 35, 41, 140, 171, 192, 240—242, 255, 303
 Гомогенизация 181, 280, 287, 288, 300, 311
 Гомогенная область 197, 200
 Граница зерна 234, 235, 237—239, 241, 271—273
 Дефекты решетки 114—116, 119
 Деформация кристалла 96, 177, 272, 273, 276, 278, 280, 281, 298
 Диаграмма состояний 22, 195, 206, 212, 213, 216, 219, 251, 257, 259, 288
 Дислокации 96, 191, 239, 241, 242
 Диффузии коэффициент, концентрационная зависимость 5, 14, 19, 24, 26, 54, 56, 58, 59, 122, 127, 131, 135, 137, 140, 142, 199, 201, 203, 206, 306, 360
 — методы определения 20—47
 — — расчета 14, 18, 19, 24—33, 201—206
 — — парциальный 5, 162, 164—166, 170, 172, 176, 180, 181, 183, 185—188, 190, 207, 208, 289, 311, 330, 337, 339, 340
 — — размерность 19
 — — температурная зависимость 54, 55, 88, 99, 108, 112, 153, 354
 — — химический 151, 159, 170, 185—187, 192, 193, 269, 330
 — — эффективный 268
 Диффузионный поток 168, 188, 189, 193
 Диффузия в жидких сплавах 346, 349
 — влияние давления 215
 — — третьей компоненты 252—265, 293, 303
 — в многофазных системах 5, 171, 195—221, 361

- Диффузия газов в металлах 353—357
 — кольцевая 118, 119
 — объемная 232, 235—237, 239, 242, 243, 249, 250, 297, 329, 355
 — отрицательная 152, 156, 259—261
 — по вакантным узлам 118
 — — границам зерен 5, 111, 222, 230—243, 296, 355
 — — междуузлиям 11, 118
 — — поверхности 228—230, 243—247, 288, 290, 296, 329
 — растекания 249, 250
 — техническое использование 208, 300
 — торможение 197, 206
 Донор 37
 Дюралюминий 47, 268, 278, 280, 311

Защитный слой 216—220, 311

- Изоконцентрационный контур 23, 28, 30, 235, 238, 240
 Изотопов разделение 317
 Изотопы 38, 150, 331, 347, 349
 Инертные индикаторы 187, 212
 Ионный радиус 341
 Испарение летучей компоненты 37

- Карбюризатор 300, 303, 306—308
 Кольцевой обмен атомов 99
 Концентрации градиент 13, 104, 48—151, 153, 154, 156, 167, 185, 190—192, 197, 235, 268, 276
 Концентрационная зависимость переноса 328, 337
 — энергии активации 131, 137, 328, 337
 — кривая 17, 24, 25, 104, 140, 166, 192, 195, 198—200, 255
 Концентрация 9, 14, 20, 24, 94, 100, 102, 103, 122, 126, 139, 140, 141, 146, 159, 164, 168, 192, 250
 — вакантных мест 188, 190
 Коррозионная стойкость 217
 Коэффициент поглощения излучения 42—44
 — расширения 224
 Краевое содержание углерода 301—303, 306—308
 Кюри точка 271

Лауаль 284
 Легирующая компонента 311

- Маркировочные проволоочки 163, 170, 171, 175, 179, 185, 186, 190, 191, 206, 333—336

- Матано метод 149, 162, 166, 183, 198, 199, 206
 — плоскость 128, 141, 166, 167, 169, 186, 188, 199, 200, 204—206
 Мембраны 311
 Металлизатор 216
 Металлизация диффузионная 216—220
 Миграция атомов 96, 99, 108, 115, 150, 162
 Микротвердость 35, 162, 171, 172, 212, 215, 334—336
 Мозаичные блоки 191
 Монокристалл 41, 225, 230, 232, 236, 245, 247, 273, 277, 351, 352
 Мономолекулярная реакция 110, 114
 Науглероживание 58, 201, 220
 Науглероживания критерий 308

- Окисление 49, 96, 197
 Окисный слой 48, 49
 Оцинковка 212, 309

- Параболический закон роста 18, 148, 149, 165—167, 190, 195, 198, 200, 202—204, 209, 212
 Парциальное число переноса 331, 332, 337, 339, 340
 Перемещение меток 206, 332, 337
 — плоскости раздела 207
 Перлит 256, 355
 Плавление 109, 113
 Плакировка 208, 310
 Пластичность 282
 Плоскость двойникования 174
 — скольжения 273
 — спайности 223, 225
 Плотность 207, 286, 289
 — покрытия 231
 Поверхностная обработка 216—220, 249, 309
 — энергия 289
 Поверхностное натяжение 35
 Поверхностные реакции 31, 58, 88, 267, 353, 354
 Поверхностный перенос 342
 Подвижность атомов 278, 280
 — ионов 317, 333, 337
 Поликристалл 225, 230, 232, 236, 277, 351, 352
 Положение атомов на поверхности кристалла 95
 Полосы сегрегационных включений 279, 280
 Полупроводник 37, 340

- Порообразование 172, 175—177, 179, 180, 183—185, 193, 289, 296, 335, 339
 Порошковая металлургия 286
 Потенциальная яма 244—245
 Поток диффундирующего вещества 147, 149, 168
 Примеси, влияние на диффузию 236, 252, 255, 262
 Проводимость дырочная 38, 41
 — электронная 38, 313, 341
 Проницаемость металлов 353—357
 Процесс обмена мест 5, 37, 88, 93—96, 98—101, 107, 112—117, 137, 150, 156, 170, 195, 222, 245, 276—285, 320
- Радиоактивные индикаторы 9, 38, 207, 208, 223, 228, 229, 233, 331, 347, 349
 Растворимости предел 200, 202, 204, 216
 Растворимость 22, 88, 89, 137, 216, 217, 256, 257, 261, 292, 293, 357
 Рекристаллизация 58, 96, 182, 276—282, 298
 Релаксация 37
 Рентгеноструктурный анализ 28, 212, 268, 271, 276
 Решетка гранцентрированная 198, 241
 — кубическая 222, 240, 241, 244, 245
 — объемно-центрированная 244, 245
 Решетки постоянная 28, 98, 110, 112, 117, 146, 147, 149, 185, 207, 276
 Рост зерен 237, 280—282, 286, 289
- Самодиффузия 9, 14, 38, 51, 56, 98, 106—108, 111, 115, 138—140, 150, 156, 192, 197, 207, 222—226, 228—230, 234, 236, 269, 277, 278, 280, 288, 318, 347, 349, 350
 Самоперенос 330
 Скольжение 182, 278, 282
 Смачивание 249
 Спекание 35, 179, 215, 232, 281, 286—298
 Спекания магнитный метод исследования 296, 297
 Спектральный анализ 24
 Спинодаль 156, 269, 270
 Старение (см. Выделение фаз)
 Стехиометрия 331, 337, 339
 Структура гексагональная 223, 226, 250
 — кубическая 146
 — тетрагональная 226, 251
- Субграница 273
 Сублимация 94
- Твердого раствора распад 269, 270
 Твердый раствор 88, 96—99, 131, 145, 158, 161, 162, 170, 188, 192, 196, 198, 200, 201, 207, 216, 217, 257, 259, 269, 270, 277, 287, 288, 296, 333, 342, 352, 353
 Текучесть 283
 Теория скоростей реакции 116
 Теплосодержание 109
 Теплота образования 154, 293
 — плавления 109
 — сублимации 95, 109, 159
 Термодинамика необратимых процессов 319
 Термодинамический множитель 152, 156, 159, 192, 193, 330, 331, 338, 341
 Травление 200, 238, 240, 241, 335
- Упрочнение 284, 289, 298
 Упругая энергия 270
 Упругость паров 188, 206, 217, 349, 356
- Фаза гомогенная 23, 94
 — интерметаллическая 20, 134, 171, 195—197, 206, 207, 209, 212, 215—217, 263—265, 317, 338, 340, 342
 — постоянная роста 202, 205, 210, 211
 — сингулярная 197
 Феррит 201
 Фика законы 13—15, 28, 41, 47, 102, 106, 122, 124, 141—148, 150, 152, 164, 167, 183, 202, 268
 Фосфорирование 255
- Характеристическая частота колебаний атомов 113
 Химический анализ 212, 303, 338, 339
 — потенциал 151
- Цементация 10, 33, 47, 58, 300—302, 304, 306
- Число переноса 316, 318—321, 324, 326, 328, 331, 337—341, 344
- Шлиф 237, 238, 255, 256, 326, 328, 334
- Эвтектика 217, 219, 220, 256, 274, 301, 302, 355

- Электрический перенос в сплавах 313—345
 Электrolитическое нанесение слоев 208, 276, 333
 — окисление 296
 Электронный проектор 244—246
 Электронограмма 216
 Электропроводность 33, 217, 284, 286, 294, 322
 Электрофорез 323
 Эманационный метод 47, 288
- Эмиссия электронная 230
 Энергия активации 46, 47, 54, 88, 89, 98, 108—112, 114, 115, 117, 118, 120, 133, 137, 139, 153, 224, 226, 230, 240—246, 249, 250, 274, 280, 282—284
 — связи атомов в решетке 95, 137, 138, 156, 158, 276
 Энтальпия 151, 154, 195
 Энтропия 115, 116, 155, 270

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Авогадро (Avogadro) 109
 Агеев Н. В. 90, 214, 221
 Адамс (Adams) 96
 Азаро (Asaro) 138, 364
 Аззам (Azzam) 44, 53, 91
 Аккари (Accary) 171, 194
 Александер (Alexander) 173, 180, 182, 193, 194, 284, 298, 299
 Андерсон (Anderson) 281, 284
 Арнольд (Arnold) 58, 90
 Архаров В. И. 265, 266
 Атен (Aten) 229, 247, 357
 Ахтер (Achter) 247

 Бакалар (Bakalar) 90
 Бакнол (Bucknall) 285
 Балюффи (Baluffi) 173, 180, 182, 184, 187, 193, 194, 284, 298, 299
 Барановски Б. 319, 345
 Барденхойер (Bardenheuer) 90, 121
 Бардин (Bardeen) 157
 Барнес (Barnes) 172, 173, 186, 193, 238, 239, 247
 Бартшат (Bartschat) 256, 266
 Басби (Busby) 90
 Батлер (Butler) 179, 194, 289, 299
 Баффингтон (Buffington) 90
 Бац (Batz) 90, 92, 131, 144
 Беервальд (Beerwald) 56, 90, 221, 275, 299
 Бек (Beck) 310
 Беккер А. (Becker A.) 231, 247
 Беккер Г. (Becker G.) 52, 218, 255, 265, 311
 Беккер И. (Becker J.) 247
 Беккер Р. (Becker R.) 152, 157, 267, 275, 282, 285
 Белле (Belle) 91
 Белосевский (Belosevsky) 350, 352
 Бенесовский (Benesovsky) 298
 Бёрджес (Burgess) 207, 220

 Бернар (Bernard) 96, 121
 Бёртон (Burton) 357
 Бессель (Bessel) 32
 Бётхер (Boettcher) 216, 221
 Бец (Betz) 357
 Бирченолл (Birchenall) 89, 90, 92, 131, 132, 138, 144, 185, 193, 194
 Бич (Beach) 91
 Блин (Blin) 170, 173, 174, 193
 Блокер (Blocker) 357
 Бокло (Baukloh) 59, 90, 357
 Болленрат (Bollenrath) 56, 90, 252, 265, 278, 279
 Болтакс Б. И. 4
 Больцман (Boltzmann) 12, 124
 Большанина М. А. 226, 227, 250, 251
 Борелиус (Borelius) 267, 270, 275, 357
 Босворт (Bosworth) 90, 247
 Бочвар А. А. 282, 285
 Братен (Braaten) 357
 Браттейн (Brattain) 231, 247
 Брауман (Braumann) 274, 275
 Браун (Brown) 37, 53, 90
 Брауне (Braune) 54, 90, 113, 121
 Брежнева Н. 226, 227, 250, 251
 Бреслер С. Е. 344, 345
 Брик (Brick) 22, 52, 56, 90, 278, 284
 Бруинс (Bruins) 346, 352
 Бруми (Brumi) 11
 Брунс (Brunns) 278, 284
 Брэдли (Bradley) 220
 Брэдшоу (Bradshaw) 90
 Брэмли (Bramley) 90, 253—255, 262, 265
 Брюнинг (Brüning) 357
 Бугаков В. З. 52, 55, 90, 212, 221, 226, 227, 250, 251
 Будде (Budde) 90, 193
 Бум (Bumm) 271, 275
 Бунгардт (Bungardt) 56, 90, 213, 221, 252, 265, 279, 280

 Бурке (Burke) 281, 285
 Буцк М. Г. 350, 352
 Бэнкс (Banks) 53, 91, 224, 225, 227
 Бэннистер (Bannister) 90
 Бэррер (Barger) 5, 90, 114, 120, 121, 358
 Бэтлей (Batlay) 352
 Бюкле (Bückle) 35, 52, 129, 130, 144, 162, 170, 171, 173, 174, 180, 181, 193, 220, 221

 Вагнер (Wagner) 52, 99, 100, 101, 103, 104, 115, 119, 121, 142, 144—146, 149, 201, 220, 266, 317, 319—322, 330, 333, 344, 357
 Вайда (Wajda) 364
 Вайль (Weil) 92
 Вайшедель (Weischedel) 346—348, 352
 Ван-Аркель (Van Arkel) 230, 247, 276, 284
 Ванке (Wanke) 298
 Ван-Лимпт (Van Liempt) 32, 52, 91, 113, 121, 144, 230, 247, 282, 285
 Варга (Warga) 90
 Василевский (Wasilewski) 364
 Вейс (Weiss) 11
 Векшинский С. А. 247
 Вер (Vher) 90, 214, 221
 Веригин (Verigin) 283, 285
 Веррип (Verrijp) 90, 356, 358
 Верт (Wert) 52, 59, 92, 116, 121
 Вертенштейн (Wertenstein) 42, 53, 55, 92
 Вестгрин (Westgreen) 97, 121
 Вефер Ф. (Wever F.) 345
 Вефер Х. (Wever H.) 259, 266, 330, 333, 337—340, 345
 Вигнер (Wigner) 114, 121
 Видман (Widmann) 52, 322, 345, 354, 357
 Викторэн (Victorin) 270, 275
 Вильм (Wilm) 268, 275
 Вист (Wiest) 275
 Витте (Witte) 355, 358
 Вогая (Wogau) 346, 348, 352
 Вуд (Wood) 10
 Вурст (Wurst) 211, 220

 Гайс (Geiss) 230, 247
 Гайсинский (Haissinsky) 347, 352
 Ган (Hahn) 44, 356
 Гарре (Garre) 284
 Гатос (Gatos) 44, 53, 91
 Гаусс (Gauss) 12, 359
 Гауттман (Hauttman) 58, 92, 289, 290, 299, 349, 352
 Гегузин Я. Е. 194

 Гёддел (Goeddel) 364
 Гей-Люссак (Gay-Lussac) 10
 Гёлер (Goehler) 26, 52
 Геллер (Geller) 91, 357
 Генри (Henry) 11
 Герлах В. (Gerlach W.) 251, 275, 296, 299
 Герлах И. (Gerlach I.) 298, 299
 Герман (Herrmann) 92, 135, 144
 Гертель (Hertel) 219, 255, 265, 311
 Герцикен С. Д. 39, 91, 265, 266, 350, 352
 Гефнер (Haefner) 317, 345
 Гец (Goetz) 224, 227
 Гёцель (Goetzel) 298
 Гинье (Guinier) 268, 274, 275
 Главич (Glawitsch) 288, 299
 Глестон (Glasstone) 121
 Глускин Д. Я. 212, 221
 Гонсер Б. (Gonser B.) 220, 221, 310, 312
 Гонсер У. (Gonser U.) 170, 193
 Гопкинс (Hopkins) 358
 Гофер (Hofer) 58, 92
 Гофман (Hoffmann) 193, 236—238, 248, 347, 348, 352, 364
 Граф (Graf) 233, 234, 247, 271—273, 275
 Гребенщиков И. В. 315, 345
 Гримшоу (Grimshaw) 303, 311
 Гро (Groh) 11, 39, 53, 349, 352
 Грубе (Grube) 24, 52, 91, 122, 127, 138, 144, 214, 221, 252, 254, 255, 265
 Грузин П. Л. 91, 265, 266
 Гудден (Gudden) 345
 Гутерман В. М. 326, 345
 Гутман (Guthmann) 357

 Дайнес (Dienes) 116, 121
 Дайял (Dayal) 327, 341, 345
 Дан (Dunn) 32, 52, 90
 Данлэп (Dunlap) 37, 53, 90
 Даркен (Darken) 90, 152, 157, 161, 162, 164—166, 168, 169, 170, 184—187, 193, 259—261, 266, 327, 341, 345
 Да Сильва (Da Silva) 121, 131, 132, 143, 146, 147, 149, 170, 172, 174, 179, 186, 190, 193, 299
 Даур (Daur) 328, 345
 Де Бур (De Boer) 329, 345
 Девей (Dewey) 89, 92
 Дедрик (Dedrick) 52, 288, 297, 299
 Дёлеман (Doehleemann) 58, 90, 220, 221
 Деллингер (Dehlinger) 152, 157, 267—270, 275, 278, 284
 Деннисен (Dennissen) 90

- Дескамп (Descamps) 220
 Дехтар И. Я. 194, 265, 266
 Деш (Desh) 121
 Джегг (Gegg) 357
 Дженкинс Д. (Jenkins J.) 91
 Дженкинс К. (Jenkins C.) 285
 Джефрис (Jeffries) 281, 285
 Джинкинс (Jinkins) 90
 Джолиитти (Giolitti) 91
 Джозеф (Joseph) 352
 Джонс (Jones) 90, 221, 298
 Джонсон В. (Johnson W.) 36, 38, 52, 53, 91, 150, 157, 160, 161, 177, 178, 185, 186, 193
 Джонсон Р. Д. (Johnson R. D.) 108, 121, 131, 132, 144, 248, 364
 Джонсон Р. П. (Johnson R. P.) 330, 345
 Джонстон (Johnston) 160, 194
 Дитценбергер (Ditzenberger) 91
 Добровольска (Dobrowolska) 42, 53, 55, 92
 Доусон (Dawson) 284
 Дракин С. И. 319, 345
 Дрекслер (Drechsler) 245, 246, 248
 Дрикамер (Drickamer) 90, 193, 350—352
 Дум (Duhm) 321, 344
 Дэй (Day) 224, 225, 227
 Дэшман (Dushman) 90, 109, 111, 121, 280, 282, 283, 285
 Дюгем (Duhem) 332
 Дюнвальд (Dünwald) 220
- Еделе (Jedele) 122, 127, 138, 144, 252, 265
 Еджеёвский (Jedrzejewski) 229, 247
 Етгер (Jetter) 275
- Жамо (Jaumot) 53, 92
 Жерардэн (Gerardin) 313, 344
 Жуховицкий А. А. 42, 53, 91
- Загрубский А. М. 53, 57, 92
 Зайгле (Seigle) 187, 194
 Зайт (Seith) 5, 33, 42, 45—47, 52—55, 57, 58, 91, 92, 111, 121, 131, 135, 136, 140, 144, 147, 149, 159, 173, 179, 187, 193, 194, 206, 215, 220—222, 227, 229, 247, 248, 256, 259, 265, 266, 277, 284, 289, 292, 299, 323—328, 330, 333, 337,—340, 345
 Закс (Sachs) 275
 Зальге (Salge) 281, 284
 Зейтц (Seitz) 117, 118, 121, 159, 191, 193, 194
 Зелигер (Seeliger) 358
- Зельц (Seltz) 283—285
 Зенхен (Söhnenchen) 278, 284
 Зивертс (Sieverts) 357
 Зинер (Zener) 52, 88, 92, 99, 116, 118, 119, 121, 159, 193
- Ивановская С. И. 266
 Игер (Eager) 364
 Илам (Elam) 221, 227
 Инман (Inman) 160, 161, 194
 Иост (Jost) 5, 28, 30, 52, 54, 57, 91, 120, 121, 198, 220, 266, 322, 323, 345, 354, 357, 358
 Ирман (Irman) 294
- Кабрера (Cabrera) 220
 Каваками (Kawakami) 213, 221
 Кавальки (Kawalki) 28, 52, 346, 352, 360
 Казе (Kase) 212, 221
 Кайзер (Kaysler) 288, 298, 299
 Кайль (Keil) 52, 53, 91, 111, 121, 135, 136, 140, 144, 159, 193, 221, 222, 227, 248, 277, 284
 Калбертсон (Culbertson) 52
 Кальхарт (Kallhart) 308, 311
 Кастер (Kaster) 52, 219, 255, 265, 311
 Кастён (Castaing) 220, 274, 275
 Каталано (Catalano) 91
 Кел (Kehl) 364
 Кёлер (Köhler) 58, 91, 206, 220
 Кёрбер (Körber) 357
 Керн (Kern) 91
 Кёстер (Köster) 268, 274, 275, 278, 284, 296, 297, 299
 Килпатрик (Kilpatrick) 312
 Кингстон (Kingston) 298
 Кински (Kinsky) 317, 344
 Киркендолл (Kirkendall) 58, 91, 92, 162, 165, 166, 170, 171, 193, 212, 215, 330
 Китченер (Kitchener) 349, 352
 Киффер (Kieffer) 298
 Кларк А. (Clark A.) 250, 251
 Кларк Г. (Clark G.) 357
 Клаузинг (Clausing) 230, 247
 Клемм (Klemm) 341, 345
 Клилэнд (Cleland) 91
 Клинг (Kling) 284
 Кнаке (Knacke) 288, 298, 299
 Кнапп (Knapp) 270, 275
 Колсон (Kolson) 11
 Корнелиус (Cornelius) 257, 265
 Корсон (Corson) 273, 275
 Коссель (Kossel) 121
 Коттман (Kottmann) 57, 92, 121, 131, 144, 147, 149, 173, 179, 187, 188, 193, 213, 220, 299

- Коттэн (Cottin) 347, 352
 Кохендёрфер (Kochendörfer) 191, 194
 Кохрэн (Cochrane) 251
 Коэн А. (Coehn A.) 320—322, 344
 Коэн Д. (Cohen D.) 90
 Коэн Е. (Cohen E.) 346, 348, 352
 Коэн М. (Cohen M.) 90, 146, 149
 Краус (Krauss) 33, 52, 92
 Кремман (Kreman) 313—315, 317, 344
 Кремер (Cremer) 37, 53
 Крэнк (Crank) 145, 149, 165, 193
 Крюков С. Н. 42, 53, 91
 Кубашёвский (Kubaschewski) 33, 53, 57, 91, 325, 326, 328, 338—340, 345, 358
 Кулгашов 312
 Купер (Kuper) 364
 Куперс (Coopers) 90, 265
 Курно (Cournot) 311
 Куров Г. А. 340, 345
 Курц (Kurtz) 91
 Кучинский (Kuczynski) 35, 43, 52, 53, 57, 90, 91, 194, 288, 297—299
 Кэ (Ké) 52
 Кюпферле (Küpfeler) 45—47, 53
 Кюри (Curie) 271
- Лазарус (Lazarus) 92, 144, 193
 Ландер (Lander) 91
 Ландергрэн (Landergrén) 134, 144, 171, 193, 206
 Ларсон (Larsson) 270, 275
 Лауц (Lautz) 345
 Лауэ (Laué) 10
 Лебедев Т. А. 326, 345
 Левкоев (Lewkojeff) 283, 285
 Ле Клэр (Le Claire) 53, 119—121, 152, 157, 172, 173, 186, 193, 238, 248
 Лёпман (Löpman) 299
 Леру (Leroux) 358
 Лёсю (Laissus) 309, 311
 Леховек (Lehovec) 345
 Либервирт (Lieberwirth) 91
 Лидиард (Lidiard) 345
 Лизер (Lieser) 355, 358
 Лик (Leak) 364
 Линдблом (Lindblom) 357
 Линдемман (Lindemann) 113, 121
 Линднер (Lindner) 91
 Линке (Linke) 323, 345
 Литвин Д. Ф. 91
 Литто (Letaw) 364
 Ломан (Lohmann) 144, 193, 207, 221
 Лорд (Lord) 90
 Лоутон (Lawton) 90
 Лукирский П. И. 247
- Лэнгмюр Д. (Langmuir D.) 230, 231, 247, 264
 Лэнгмюр И. (Langmuir J.) 91
 Лэрд (Laird) 92
 Людвиг К. (Ludwig K.) 352
 Людвиг Р. (Ludwig R.) 194
 Людвик (Ludwik) 282, 285
 Люкке (Lücke) 284
- Майер (Maier) 52, 91
 Мазинг (Masing) 11, 181, 194, 198, 220
 Майр Д. (Mayr G.) 317, 344
 Майр Х. (Mayr H.) 92
 Мак-Афи (McAfee) 53
 Мак-Комби (McKomby) 345
 Мак-Кэй (McKay) 44, 53, 91, 284, 285
 Малле (Mallet) 91
 Манжио (Mangio) 248
 Мензури (Mansuri) 281, 285
 Маргулес (Margules) 332
 Мариахер (Mariacher) 296, 299
 Мартин А. Б. (Martin A. B.) 364
 Мартин А. Е. (Martin A. E.) 364
 Мартин Е. (Martin E.) 138, 214, 221, 312
 Матано (Matano) 58, 91, 124, 126—128, 138, 144, 162, 166, 167, 183, 186, 206
 М'Виллиам (M'William) 58, 90
 Мейер (Meyer) 346, 352
 Мекер (Méker) 311
 Мел (Mehl) 56, 59, 89—92, 112, 121, 124, 127—132, 134, 136, 144, 146, 147, 149, 163, 170—172, 174, 179, 186, 190, 193, 206, 222, 227, 232, 233, 247, 262—264, 266, 267, 275, 281, 284, 299
 Менегхини (Meneghini) 11
 Мид (Mead) 90, 185, 194
 Миллер (Miller) 53, 91, 224, 225, 227
 Морган (Morgan) 349, 352
 Мороз Л. С. 198, 220
 Мотт (Mott) 220, 239, 242, 248
 Мурадян (Moogadian) 276, 277, 284
 Мюллер А. (Müller A.) 284, 345
 Мюллер Е. (Müller E.) 244, 245, 248
 Мюллер Р. (Müller R.) 90, 121
- Набарро (Nabarro) 284, 285
 Нахтриб (Nachtrieb) 92, 110, 111, 121
 Нелсон (Nelson) 53, 91
 Нелтинг (Nelting) 89, 92
 Нернст (Nernst) 257, 261
 Нескучаев Б. 52, 90
 Никерсон (Nickerson) 247
 Никс (Nix) 42, 53, 92
 Ниф (Nief) 317, 345

- Новик (Nowick) 53
 Нортон (Norton) 276, 277, 284
 Нэлеп (Nehlep) 323, 345
- Обручева А. 39, 53, 91
 Оверлах (Overlach) 181, 194
 Оверхаузер (Overhauser) 266
 Оккерсе (Okkerse) 92, 110, 111, 121, 234, 248
 Окнов М. Г. 198, 220
 Оксенфарт (Ochsenfarth) 215, 221
 Олти (Alty) 250, 251
 Остранд (Ostrand) 83, 92
- Паркер (Parker) 247
 Паулинг (Pauling) 341, 345
 Пашке (Paschke) 58, 92, 289, 290, 299, 349, 352
 Перетти (Peretti) 54, 55, 92
 Петренко Б. Г. 92
 Пикус Г. Е. 344, 345
 Пинес Б. Я. 287, 299
 Пирани (Pirani) 92
 Планк Е. (Plank E.) 249, 251
 Планк М. (Planck M.) 109
 Плате (Plate) 179, 194, 289, 299
 Поляни (Polanyi) 114, 121
 Портной (Portnoy) 364
 Пост (Post) 357
 Престон (Preston) 268, 275
 Прокошкин Д. А. 312
 Прюгель (Prügel) 251
 Пфайль (Pfeil) 162, 193
 Пфайфер (Pfeiffer) 220
 Пэнсес (Paneth) 121
 Пюнгель (Püngel) 220
- Райдлер (Raidler) 121
 Райнарц (Reinartz) 338—340, 345
 Райнес (Rhines) 56, 91, 92, 127, 129, 131, 144, 263, 264, 266, 358, 364
 Раст (Rast) 357
 Рауб (Raub) 179, 194, 289, 299, 358
 Раффельзипер (Raffelsieper) 296, 297, 299
 Редекер (Rädeker) 212, 221
 Рейнгольд (Reinhold) 30, 52
 Рейнольдс И. (Reynolds I.) 146, 149
 Рейнольдс Н. (Reynolds N.) 90
 Рентген (Röntgen) 10
 Ригг (Rigg) 221
 Рид В. (Read W.) 239, 248
 Рид Х. (Read H.) 312
 Рике (Rieke) 317, 344
 Рикеттс (Ricketts) 52
 Робертс-Аустен (Roberts-Austen) 10, 89, 92, 348, 349, 352
- Рози (Rosi) 284
 Ройстон (Royston) 58, 92, 96, 121
 Роллин (Rollin) 53, 92
 Ронер (Röhner) 294, 295, 299
 Рот (Roth) 317, 345
 Роха (Rocha) 220
 Рубинштейн Б. Е. 92
 Рудер (Ruder) 92
 Рунге (Runge) 11, 33, 53, 91, 92
 Рутардт (Ruthardt) 52
 Рыбалко Ф. П. 226, 227, 250, 251
 Рэйноу (Raynor) 92
 Рэнсли (Ransley) 357
 Рюст (Rüst) 11
- Сайкс (Sykes) 357
 Самсонов Г. В. 92
 Санталов Ф. 312
 Санфурш (Sanfourche) 311
 Свэлин (Swalin) 364
 Северинс (Severiens) 92
 Сергеев М. И. 197, 221
 Сироткин Б. 55, 90
 Скаупи (Skaupy) 298, 345
 Слаттеншек (Slattenschek) 303, 306—308, 311
 Слифкин (Sliifkin) 92, 139, 144, 193, 364
 Слоутер (Slowter) 220, 221, 310, 312
 Смигелскас (Smigelskas) 92, 162, 165, 170, 193
 Смит Л. (Smith L.) 261, 262, 266
 Смит Р. (Smith R.) 90
 Смителс (Smithells) 357
 Смолуховский (Smoluchowski) 207, 220, 239—241, 248
 Сноек (Snoek) 52
 Созина А. Н. 247
 Сондер (Sonder) 92, 266, 364
 Сорет (Soret) 352
 Спайрс (Spiers) 251
 Спаркс (Sparks) 53
 Спейт (Speight) 90
 Стайнен (Steinen) 56, 91, 129
 Стенли (Stanley) 92
 Стефан (Stefan) 28, 35, 52, 346, 352, 360
 Стил (Stead) 58
 Стразерс (Struthers) 90
 Странский (Stranski) 95, 121, 243, 248, 288, 298, 299
 Сун (Sun) 91, 357
 Сурман (Suhrmann) 243, 248
- Тамман (Tammann) 11, 21, 22, 52, 92, 220, 234, 281, 283—285, 354, 357

- Тарасов Г. Я. 315, 345
 Тернбал (Turnbull) 91, 193, 236—238, 248, 280, 281, 284, 285, 364
 Томас (Thomas) 131, 132, 138, 144, 193, 364
 Томасен (Thomassen) 58, 91, 92
 Томизука (Tomizuka) 92, 139, 144, 193, 364
 Томсон (Thomson) 33
 Тройбель (Treubel) 221
 Тромсдорф (Trommsdorf) 90
 Тубандт (Tubandt) 30, 52
 Тун (Thun) 221
 Тэйлор А. (Taylor A.) 220
 Тэйлор Д. (Taylor J.) 91, 230, 247
- Уитон (Weeton) 92
 Уокер (Walker) 247
 Уоттс (Watts) 90, 265
 Уптергове (Upthegrove) 58, 91
 Уэллс (Wells) 59, 90, 92, 131, 144, 262, 266
- Файлер (Filer) 90
 Фарадей (Faraday) 10, 319
 Фаст (Fast) 90, 329, 345, 356, 358
 Феншэм (Fensham) 90, 226, 227
 Фик (Fick) 13, 41, 47, 102, 106, 122, 124, 145—148, 164, 167, 183, 202, 268, 306
 Филиппс (Phillips) 22, 52, 56, 90
 Фитцер (Fitzer) 90
 Фишер Д. (Fisher J.) 235, 237, 238, 248
 Фишер Х. (Fischer H.) 357
 Флэнэген (Flanagan) 241, 248
 Фольмер (Volmer) 228, 247
 Фонда (Fonda) 247
 Фрагмен (Phragmén) 121
 Франкель (Fraenkel) 11, 23, 52
 Фрауценфельдер (Frauenfelder) 247
 Френкель Я. И. 98, 114, 115, 121, 197, 221, 287, 299
 Фрехе (Freche) 56, 91, 263, 266
 Фри (Fry) 91, 308, 311
 Фридрикс (Friedrichs) 59, 90
 Фукс (Fuchs) 117, 121
 Фуллер (Fuller) 37, 53, 90, 91, 92
 Фурнас (Furnas) 352
 Фурье (Fourier) 13
 Фюрт (Fürth) 41, 45, 53
- Хаарман (Haarmann) 212, 221
 Хаген (Hagen) 357
 Хайнеман (Heinemann) 215, 221
 Хандлер (Handler) 92, 110, 111, 121
- Хансен (Hansen) 275
 Хантингтон (Huntington) 117, 118, 159, 193, 364
 Харди (Hardy) 267, 270, 275
 Хартли (Hartley) 145, 149, 152, 157, 162, 165, 193, 194
 Хаузнер (Hausner) 221, 298, 299
 Хауффе (Hauffe) 220, 358
 Хевеши (Hevesy) 11, 39, 53, 91, 111, 121, 349, 352
 Хеллер (Heller) 322
 Хергенротер (Hergenrother) 224, 227
 Хикс (Hicks) 91
 Хил (Heal) 275
 Химмель (Himmel) 144
 Хойле (Heule) 90
 Хойман (Heumann) 5, 121, 134, 144, 149, 188, 193, 199, 205, 207, 213, 220, 221, 299
 Холбрук (Hollbrook) 352
 Холл Л. (Hall L.) 349
 Холл Э. (Hall E.) 341
 Холломон (Hollomon) 91
 Хомерберг (Homerberg) 309, 311
 Хоне (Hone) 283—285
 Хор (Hoar) 179, 194, 289, 299
 Хорстман (Horstmann) 210—212, 220
 Хотоп (Hotop) 298
 Хубен (Houben) 11, 23, 52
 Худремон (Houdremont) 252, 265, 301—305, 311
 Хэм (Ham) 357
 Хюттиг (Hüttig) 288, 289
- Цамбров (Zambrow) 221
 Царева Т. В. 247
 Цвиккер (Zwickker) 92, 247
 Церледер (Zeerleder) 294, 299
 Циглер (Ziegler) 216, 221
 Цименс (Zimens) 46, 47, 53
 Цинтль (Zintl) 340
 Цирен (Zieren) 357
- Шайль (Scheil) 97, 121, 209—211, 220
 Шамье (Chamié) 229, 247
 Шандор (Sandor) 91
 Шварц (Schwarz) 229, 247, 315—320, 324, 325, 329, 330, 340, 341, 344, 345, 347, 348, 352
 Шварцкопф (Schwarzkopf) 298
 Шенерт (Schönert) 11, 21, 52, 92
 Шерард (Sherard) 309
 Шерн (Shirn) 364
 Шмекен (Schmeken) 289, 292, 299
 Шмидт (Schmidt) 357
 Шнайдер (Schneider) 91, 354, 357

Шокли (Schokley) 37, 42, 53, 92, 239, 248	Эберт (Ebert) 57, 90, 91
Шоттки (Schottky) 99, 100, 115, 119, 121	Эдвардс (Edwards) 357
Шпернер (Sperner) 274, 275	Эйнштейн (Einstein) 152, 318, 323, 344
Шпехт (Specht) 121, 320—322, 344	Эйринг (Eyring) 115, 116, 121
Шпринг (Spring) 10	Эйхирн (Ahearn) 247
Шрадер (Schrader) 252, 265, 301—305, 311	Эккерт (Eckert) 90, 193, 350—352
Шрайнер (Schreiner) 92, 288, 296, 299	Эллвуд (Ellwood) 177, 193
Шрамм (Schramm) 210, 220	Энг (Ang) 364
Штейгман (Steigmann) 42, 53, 92	Энгель (Engell) 220
Штенкгоф (Stenkhoiff) 220	Этцольд (Etzold) 58, 92, 221, 323, 324, 328, 345
Штоккерт (Stockert) 324, 325, 341, 345	Юм-Розери (Hume-Rothery) 335
Шгорхгайм (Storchheim) 215, 221	Юнг (Young) 247
Штрауманис (Straumanis) 121	Юсти (Justi) 345
Шульте (Schulte) 59, 90	
Шульц (Schulz) 352	Яг (Jag) 221
Шоумэн (Shewman) 364	Яндер (Jander) 352
Шупп (Schoop) 309	

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие редактора перевода	5
Предисловие автора ко второму изданию	7
Глава 1. Введение	9
Литература	11
Глава 2. Определение коэффициента диффузии. Уравнения Фика	13
Глава 3. Методы исследования диффузии	20
§ 1. Металлографические и химические методы	20
§ 2. Физические методы	33
§ 3. Измерения при помощи радиоактивных индикаторов	38
§ 4. Экспериментальные приспособления	47
Литература	51
Глава 4. Результаты экспериментальных исследований диффузии	54
Литература	89
Глава 5. Общие закономерности и теория	93
§ 1. Процессы обмена мест	93
§ 2. Механизмы обмена мест и температурная зависимость коэффициента диффузии	99
Литература	120
Глава 6. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации	122
§ 1. Метод Матано	122
§ 2. Экспериментальные результаты	127
§ 3. Расчет распределения концентрации в случае концентрационной зависимости коэффициента диффузии	140
Литература	144
Глава 7. Определение коэффициентов диффузии в случае изменения объема	145
Литература	149

Глава 8. Соотношение между коэффициентами самодиффузии и гетеродиффузии в бинарных твердых растворах . . .	150
Литература	157
Глава 9. Парциальные коэффициенты диффузии	158
§ 1. Общие замечания	158
§ 2. Эффект Киркендолла и формулы Даркена	162
§ 3. Явления, обусловленные различием парциальных коэффициентов диффузии	170
§ 4. Обсуждение формул Даркена	184
§ 5. Диффузионный поток отдельных компонент и концентрация вакантных мест	188
Литература	193
Глава 10. Диффузионные процессы в многофазных системах	195
§ 1. Общие замечания относительно диффузии в многофазных системах	195
§ 2. Примеры на расчет диффузии в многофазных системах	201
§ 3. Практические примеры	208
Литература	220
Глава 11. Анизотропия диффузии в кристаллах	222
Литература	227
Глава 12. Диффузия по поверхности и диффузия по границам зерен	228
Литература	247
Глава 13. Диффузия растекания	249
Литература	251
Глава 14. Влияние третьей компоненты на диффузию	252
Литература	265
Глава 15. Теория выделения фаз	267
Литература	275
Глава 16. Различные процессы, связанные с обменом мест в кристаллах	276
Литература	284
Глава 17. Спекание	286
Литература	298
Глава 18. Использование процессов диффузии в технике	300
Литература	311
Глава 19. Явление переноса в сплавах	313
Литература	344

Глава 20. Диффузия в жидких сплавах	346
Литература	352
Глава 21. Диффузия газов в металлах	353
Литература	357
Приложение. Расчетные таблицы	359
Литература	364
Указатель систем	365
Предметный указатель	368
Именной указатель	372

В. З а й т
ДИФФУЗИЯ В МЕТАЛЛАХ

Редактор *Е. МАЙКОВА*
Художник *И. А. Литвишко*
Художественный редактор
Е. И. Подмарькова
Технический редактор *М. П. Грлбова*

Сдано в производство 4/IV 1958 г.
Подписано к печати 10/IX 1958 г.
Бумага 60×92¹/₁₆ = 12,0 бум. л. 24,0 печ. л.
Уч.-изд. л. 22,3 Изд. № 2/3403
Цена 17 р. 60 к. Зак. 3030

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.
Москва, Ново-Алексеевская, 52.

Типография № 2 им. Евг. Соколовой
УПП Ленсовнархоза.
Ленинград, Измайловский пр., 29

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

НОВЫЕ КНИГИ ПО ФИЗИКЕ

Вышли из печати

Вустер У. **Практическое руководство по кристалло-
физике.** Перевод с английского, 163 стр., ц. 7 р.
Месси Г. и Бархоп Е. **Электронные и ионные
столкновения.** Перевод с английского, 604 стр.,
ц. 36 р. 85 к.

Готовятся к печати

Борн М. и Хуан Кунь. **Динамическая теория кри-
сталлических решеток.** Перевод с английского.
Такаги Ю. и Муто Т. **Теория явлений упорядоче-
ния в сплавах.** Перевод с английского.

О П Е Ч А Т К И

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Следует читать</i>
197 254	14 сл. Подпись к фиг. 169	противодействуют росту 1000° С	управляют ростом 100° С

Зак. 3080.