

О ВЛИЯНИИ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА КОЭФФИЦИЕНТ
ДИФФУЗИИ В МЕТАЛЛАХ

Известные уравнения Фика /1/ описывают процесс твердофазной диффузии как определяемый двумя факторами: концентрационным (градиентом концентрации диффундирующего компонента по пространственной координате) и фактором строения тела-растворителя. В первом приближении этот фактор считается неизменным и описывается постоянным коэффициентом D , называемым обычно коэффициентом диффузии.

На протяжении более чем столетнего срока, прошедшего со времени появления уравнений Фика, основные их уточнения свелись к следующему:

был математически описан известный факт ускорения диффузии при повышении температуры путем отыскания экспоненциальной зависимости между D и температурой процесса;

было показано, что концентрационный градиент как движущая сила диффузии есть частный случай; в общем случае движущей силой является градиент парциальной свободной энергии (химического потенциала) диффундирующего компонента /2,3/.

Фазы диффузионных слоев, как правило, имеют природу твердых растворов, концентрация которых в ходе процесса насыщения изменяется весьма значительно. Представляет известный интерес рассмотрение имеющихся в работах /2-24/ экспериментальных данных о концентрационной зависимости коэффициента диффузии.

По мнению В.З.Бугакова /1/, повышение концентрации твердого раствора в любом случае увеличивает и коэффициент диффузии растворимого компонента. Причины этого автором не объясняются. Однако на протяжении двух последних лет накоплен обширный экспериментальный материал /2-24/, который можно классифицировать следующим образом.

I. В случае максимальной близости электронного строения компонентов раствора, обеспечивающей совершенный изоморфизм (непрерывную растворимость), коэффициент взаимной диффузии и эффективные коэффициенты диффузии компонентов имеют аддитивную линей-

ную зависимость от состава /4-6/ (рис.1).

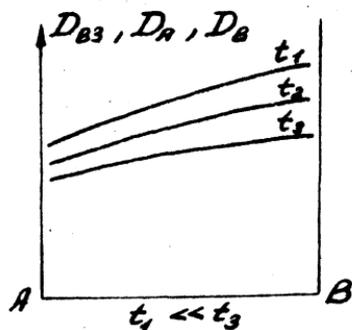
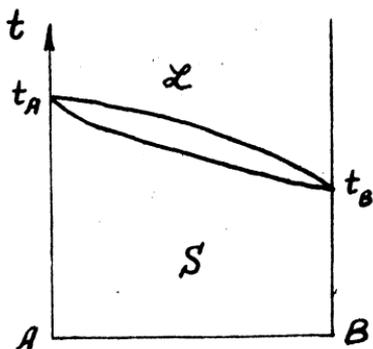


Рис.1

2. При отклонении от совершенного изоморфизма, выражающемся в образовании ближнего порядка или сверхструктуры, аддитивная зависимость сменяется экстремальной. При этом авторы /4, 7-9/, данные которых относятся, как правило, к системам легкоплавким ($Zn - Bi$) или к высоким температурам (системы $Ni - Co$ или $W - Mo$ вблизи $t_{пл}$), считают, что описываемая кривая должна иметь максимум (рис.2а). Авторы же /10,11/ указывают на кривую с минимумом (рис.2б), возникающую, как правило, в тугоплавких системах на значительном удалении от температуры плавления. Авторы /12/ обнаружили увеличение коэффициента диффузии в растворе замещения системы $Pd - Cr$, в работах /13-15/ показана аналогичная зависимость в твердых растворах внедрения водорода и углерода в переходных металлах.

Установлено /16-20/, что введение в твердый раствор более тугоплавкого компонента (как при ограниченной /16-19/, так и при неограниченной /19,20/ растворимости) уменьшает коэффициенты диффузии, причем по мере понижения температуры этот эффект усиливается. Введение же компонента более легкоплавкого, наоборот, облегчает диффузию /19,21,22/ (рис.3 а,б).

4. Обнаружено /2, 23/, что при наличии в системе устойчивых соединений, обладающих интервалом гомогенности значительной ширины, коэффициент взаимной диффузии имеет минимум при составе, в точности отвечающем стехиометрическому, причем этот эффект усиливается с повышением температуры (рис.4).

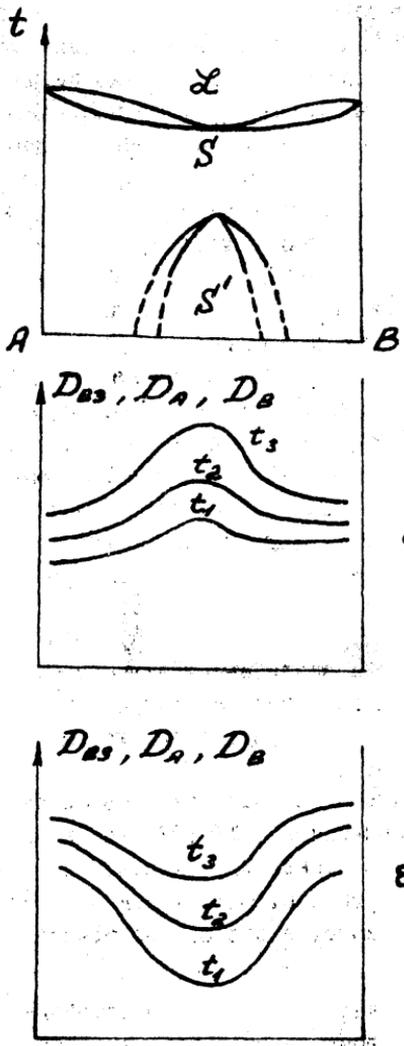


Рис.2

Выводы из приведенных данных можно сделать с учетом мнения авторов /24/ о том, что современные диаграммы состояния описывают поведение подавляющего большинства двойных систем в слишком ограниченном интервале физических условий (температур, давлений, гравитационных и других силовых полей). Например, с большими основаниями можно предположить, что при соответствующих условиях система с так называемым совершенным изоморфизмом может реализовать тенденцию к снижению уровня свободной энергии, образовав чрезвычайно низкотемпературную сверхструктуру. Авторы /24/ полагают даже, что систем, не образующих при определенных условиях сверхструктур или соединений, вообще не существует, так как это противоречило бы третьему закону термодинамики, согласно которому упорядоченное взаимное расположение структурных единиц обладает наиболее низким уровнем свободной энергии и должно быть при надлежащих условиях реализовано в любой системе.

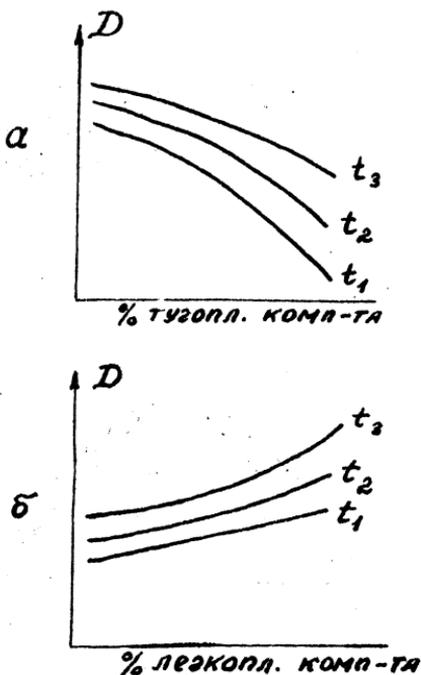


Рис.3

известную степень ближнего или дальнего порядка. Степень упорядоченности тем больше, чем выше концентрация и ниже температура, благодаря чему величина D и скорость диффузии проходят через минимум;

в) более или менее узкая область, близкая к t_4 , в которой влияние двух противоположно действующих факторов (накопления облегчающих диффузию точечных дефектов и упорядочения) уравнивается.

По-видимому, в системах тугоплавких переходных металлов и

Исходя из сказанного, можно изобразить концентрационную зависимость коэффициента диффузии для твердых растворов на базе компонентов или соединений для наиболее общего случая в виде, представленном на рис.5.

Для любого твердого раствора должны существовать три температурные области:

а) область высоких температур ($t \geq t_4$) и высокой диффузионной подвижности; при этом наиболее концентрированный твердый раствор, обладающий наивысшей концентрацией точечных дефектов, обеспечивает и наибольшую величину D и скорость диффузии;

б) область низких температур ($t \leq t_4$), в которой раствор обладает

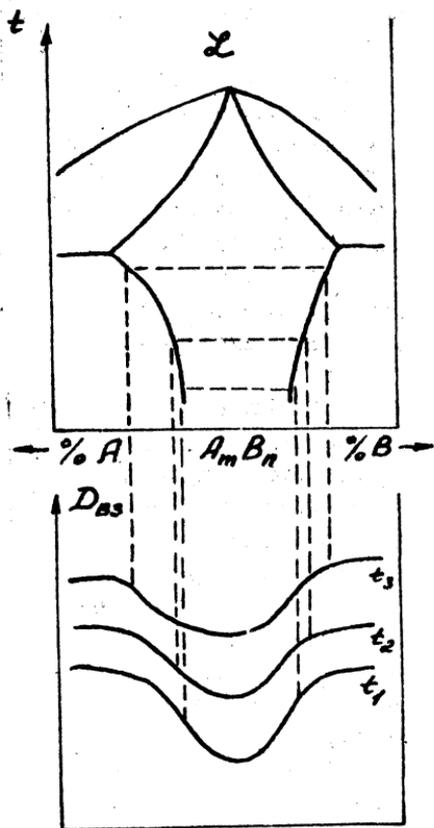
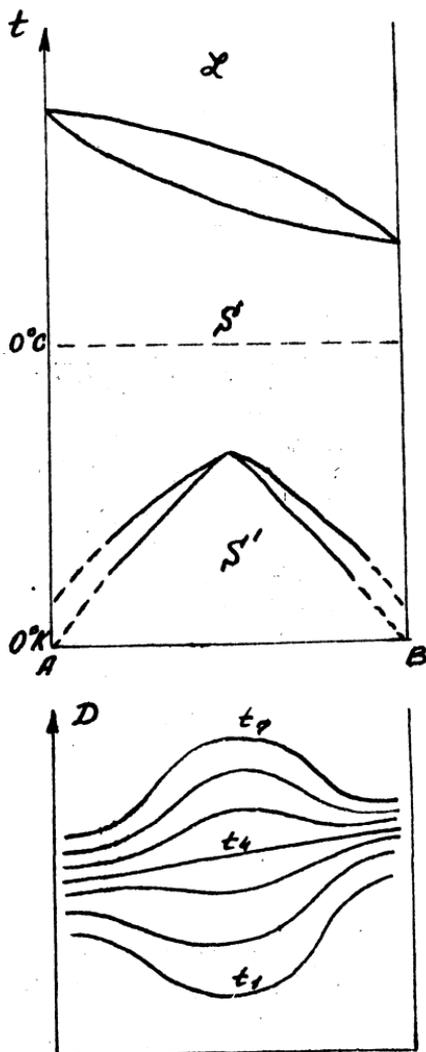


Рис.4

в интервалах гомогенности устойчивых интерметаллических и металлоподобных соединений, где тип межатомной связи весьма существенно отличается от "чисто" металлического в сторону металлоковалентного, "критическая" температура t_4 близка к темпера-



$t_2 \gg t_1$

Рис.5

в сторону металлоковалентного, "критическая" температура t_4 близка к темпера-

туре плавления.

В достаточно легкоплавких системах эта температура, наоборот, может находиться значительно ниже 0°C . Учитывая все сказанное, можно объяснить различия в экспериментальных данных упомянутых выше исследователей тем, что полученные ими результаты описывают состояние диффузионных пар в недостаточно широком температурном интервале - либо выше, либо ниже "критической" температуры t_4 . Исключением в этом отношении является работа /II/, описывающая концентрационную зависимость величины D_{Cr} в системе Ni - Cr. Авторы /II/ обнаружили, что температура 750°C находится ниже, а температура 1100°C - выше уровня t_4 .

Л и т е р а т у р а

1. Б у г а к о в В. З. Диффузия в металлах и сплавах. Техтеоретиздат, М., 1949.
2. Б о к ш т е й н С. З. Строение и свойства металлических сплавов, "Металлургия", 1971.
3. К р и с т а л М. А. Механизм диффузии в железных сплавах. "Металлургия", 1972.
4. М а р ч у к о в а И. Д., Б о р о в с к и й И. Б., У г а с т е Ю. Э. В сб. "Легирование и свойства жаропрочных сплавов", "Наука", 1971.
5. Р о м а н е н к о В. Н., С м и р н о в Ю. М. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, т.У1, вып.10, 1970.
6. У г а с т е Ю. Э. ФММ, т.31, вып.1, 1971.
7. Petresku N. Z. f. Metallkunde, Bd. 61, H.1, S. 20.
8. Б о р о в с к и й И. Б., М а р ч у к о в а И. Д., У г а с т е Ю. Э. ФММ, т.29, вып.2, 1969.
9. М а р ч у к о в а И. Д. В сб. "Диффузионные процессы в металлах", серия "Металлофизика", "Наукова думка", Киев, 1966.
10. Grass F., Oberdorfer M. Z. f. Metallkunde, Bd. 61, H. 6, S. 455.
11. Ф е д о р о в Г. Б., С м и р н о в Е. А., Х о м о в Ф. И. В сб. "Диффузия в металлах и сплавах", изд.ТПИ, Тула, 1968.
12. У г а с т е Ю. Э. ФММ, т.30, вып.5, 1970.

13. Кайбичев А. В. , Лепинских Б. М.
Изв. АН СССР, Металлы, 1970, № 6.
14. Гольцов В. А. , Демир В. Б. ,
Гельд П. В. , Каган Г. Е. , ФХММ № 3, 1971.
15. Крипьякевич Р. И. и др. ФХММ, № 3, 1971.
16. Шиняев А. Я. Изв. АН СССР - Металлы, № 4, 1971.
17. Угасте Ю. Э. , Лазарев Э. М. , Пименов В. Н. Изв. АН СССР, Металлы, № 2, 1971.
18. Küster J., Million B. *Z. f. Metallkunde*,
Bd. 61, H. 2, S. 160.
19. Вергасова Д. Л. , Прокошкин Д. А. ,
Васильева Е. В. Изв. АН СССР - Металлы, № 4, 1970.
20. Федотов С. Г. , Ронами Г. Н. ,
Константинов К. М. , ДАН СССР, т. 201, № 3, 1971.
21. Марчукова И. Д. , Мирошкина М. И.
ФММ, т. 32, вып. 6, 1971.
22. Нечипоренко Е. П. , Криворучко В. М. ,
Митрофанов А. С. , Кондратов Ю. Т.
ФММ, т. 32, вып. 1, 1971.
23. Угасте Ю. Э. , Пименов В. Н. ФММ,
т. 31, вып. 2, 1971.
24. Савицкий Е. М. , Грибуля В. Б.
Изв. АН СССР, Неорганические материалы, т. УП, № 7, 1971.