

Т. А. ЛЕБЕДЕВ

О МЕХАНИЗМЕ ДИФФУЗИИ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ЗАМЕЩЕНИЯ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 15 I 1949)

Явление диффузии в твердых растворах представляет собою весьма важный фактор с точки зрения термической обработки сплавов. Однако до сих пор нет ясного представления о механизме перемещения диффундирующих атомов в кристаллической решетке. Это относится особенно к твердым растворам замещения. Существующие представления о механизме диффузии в твердых растворах замещения сводятся, по существу, к следующим трем попыткам ⁽¹⁾ объяснить это явление:

1. С помощью перемещения «дырок».
2. С помощью перемещения так называемых дислоцированных атомов (перемещение растворенных частиц по междоузлиям решетки).
3. С помощью непосредственной пересадки двух соседних атомов.

Можно считать, что в плотных кристаллических решетках последние два механизма диффузии неосуществимы, так как практически невозможно представить столь сильное искажение решетки растворителя во время перемещения растворенных частиц. Первый процесс может иметь место, но его совершенно недостаточно, чтобы объяснить существующую скорость диффузии в твердых растворах замещения.

Особенно трудная задача возникает при объяснении механизма диффузии в так называемых молекулярных твердых растворах (например, в растворах Cu — Al, Fe — Al, Ni — Si и др.). В сущности, эта задача даже не ставилась на разрешение — настолько очевидны те трудности, с которыми должен столкнуться исследователь, желающий объяснить механизм перемещения в плотной кристаллической решетке целых атомных комплексов (например, молекул CuAl₂, FeSi, FeAl и т. п.).

Однако нам думается, что механизм диффузии в твердых растворах замещения, включая сюда и молекулярные твердые растворы, может быть решен, если диффузию растворенных частиц представить себе не в виде поступательного перемещения, а в виде переноса их во время вращения некоторых атомных групп.

Мысль о возможности подобного перемещения частиц хотя и была в свое время высказана ^(3, 4), но не получила какого-либо распространения. Если, однако, проанализировать современное состояние вопроса о механизме диффузии в твердых растворах замещения, то механизму диффузии посредством вращения комплексов, видимо, придется уделить наибольшее внимание.

На рис. 1 в виде примера показаны некоторые группы атомов, которые, делая единовременные повороты на тот или иной угол, могут свободно переносить с одного места на другое не только частицы в виде атомов, но и в виде молекул.

В кристаллическом веществе каждая частица принуждена соизмерять свою кинетическую энергию со своими соседями, поэтому в кристаллической решетке максимумы и минимумы тепловой энергии не должны иметь характера острых пиков: флуктуация этой энергии не должна в данном случае благоприятствовать ни возникновению дислоцированных атомов, ни обмену местами между двумя соседними частицами.

В кристаллической решетке отдельные волны («всплески») тепловой энергии должны быть достаточно объемными и поэтому свое влияние обязаны распространять на тот или иной объем решетки.

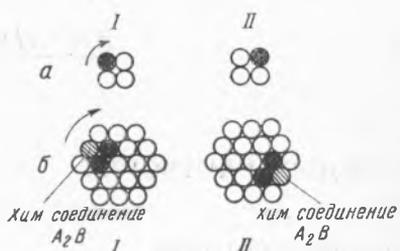


Рис. 1. а — один из возможных атомных комплексов в плоскости (001); поворот комплекса на 90° по часовой стрелке. б — один из возможных атомных комплексов в плоскости (111); поворот комплекса на 180°

личной интенсивностью, вполне случайно). Легко определить, что искажение решетки при поворотах комплексов окажется в несколько раз меньше, чем для упомянутых выше механизмов диффузии.

При повороте комплексов, изображенных на рис. 1, решетка искажается в 10—12 раз слабее, чем в случае перемещения дислоцированных атомов. Элементарные подсчеты показывают, что энергия активации для поворота атомных комплексов должна резко снижаться, если в поворотах участвуют не плоские комплексы толщиной в один атомный диаметр, а «пакеты» толщиной в несколько атомных диаметров. Таким образом, с энергетической точки зрения механизм диффузии частиц посредством поворота атомных комплексов получается вполне вероятным и оправданным.

С другой стороны, многие вопросы, связанные с перемещением атомов и особенно молекул в среде плотной кристаллической решетки, приобретают надлежащее разъяснение и наглядность.

В частности, С. Герцрикен и И. Дехтяр⁽⁵⁾ из своих подсчетов определили, что диффундирующие атомы обмениваются иногда местами на таких расстояниях, которые могут быть меньше или больше нормального параметра решетки. С точки зрения предлагаемого механизма диффузии подобное поведение диффундирующих атомов может быть вполне оправдано (поворот комплекса на больший или меньший угол, см. рис. 1).

Как теперь объяснить, что в неоднородном твердом растворе при общем хаотическом повороте комплексов (угол поворота, величина, форма и место возникновения каждого комплекса зависят от мгновенного сочетания действующих в сплаве неравномерных температурных колебаний атомов) все же должно возникнуть какое-то направленное вращение комплексов, способных выравнивать концентрацию данного раствора.

Нетрудно представить себе, что многочисленные и неравнозначные, противодействующие друг другу в одном месте и суммирующиеся в другом участке кристаллической решетки волны тепловой энергии в каждый данный момент, то сжимая, то растягивая в различных направлениях бесчисленные элементы кристаллической решетки, могут сколь угодно часто создавать пары сил, которые столь же часто будут вызывать повороты отдельных атомных групп вокруг своей оси (в различных плоскостях, с раз-

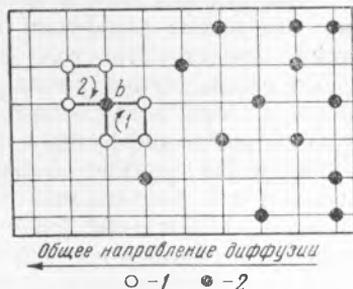


Рис. 2. 1 — атомы растворимого, 2 — атомы растворителя (чтобы не затемнять рисунка, атомы показаны только в комплексах 1 и 2)

-На рис. 2 показаны комплексы 1 и 2, которые, разделяя между собою атом b , могут перенести его влево или вправо.

Природа неоднородного по концентрации твердого раствора дает определенные преимущества вращению комплекса 2 по часовой стрелке, т. е. способствует перемещению атома b в сторону более низких концентраций. Дело в том, что чем выше концентрация твердого раствора, тем сильнее искажена в нем кристаллическая решетка, следовательно, всякое дополнительное растворение в этой решетке новых частиц будет встречать со стороны концентрированного твердого раствора соответствующее противодействие*.

Следовательно, при совершенно одинаковых статистических возможностях поворот комплекса 2 по часовой стрелке будет более вероятен, чем поворот комплекса 1, так как этот поворот может совершиться при затрате меньшей энергии. Все это приводит к тому, что растворенные частицы в общем будут мигрировать от мест с высокой концентрацией к местам низкой концентрации.

Ввиду того что при повороте комплексов окружающая решетка всегда испытывает со стороны этих комплексов определенное давление, тем более сильное, чем плотнее сама решетка, в наклепанном сплаве поворот комплексов будет менее стесненным и скорость диффузии окажется более высокой. (Действительно, опытами давно установлена более высокая скорость диффузии как в наклепанном материале, так и по границам зерна.)

Механизм диффузии с помощью поворота атомных комплексов вполне наглядно объясняет так называемую встречную диффузию. Если, скажем, кремний диффундирует в железе из мест высокой концентрации, то на место Si должны поступать атомы Fe. При поворотах комплексов удовлетворяются оба эти условия: атомы одного элемента выводятся из данного объема, атомы другого элемента прибывают на их место.

Кроме того, как уже говорилось, этот механизм способен объяснить перемещение в кристаллической решетке целых молекул (в молекулярных твердых растворах).

В свое время теория сплавов, не зная, как объяснить диффузию молекул в твердых растворах, пошла по пути отрицания молекулярных твердых растворов⁽²⁾. Однако подобное желание уйти от трудностей объяснения данного процесса (механизм диффузии в молекулярных растворах) не представляет выхода из положения, так как в последнее время существование молекулярных твердых растворов вполне доказано^(6, 7). Следовательно, необходимо предлагать и обсуждать наиболее вероятные пути, по которым идет перемещение атомов и молекул в твердых растворах замещения.

Поступило
13 I 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, изд. АН СССР, 1945.
² Z. Jeffries, Trans. ASME, 70, 303 (1924). ³ R. Mehl, Metals Technology, August (1936). ⁴ Т. А. Лебедев, Теория сплавов, ч. I, 1934. ⁵ С. Герририкен и И. Дехтяр, ЖТФ, 17, в. 8, 871 (1947). ⁶ F. Körber, St. u. Eis., 48, 1401 (1936).
⁷ Н. В. Агеев, Природа химической связи в металлических сплавах, М., 1947.

* Известно, что для преодоления этого противодействия в необходимых случаях приходится повышать температуру твердого раствора, чтобы тем самым повысить его «растворяющую» способность.