

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Член-корреспондент АН СССР И. А. ОДИНГ

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИФФУЗИЯ В МЕТАЛЛАХ

Основной причиной, вызывающей диффузию в металлах, считают градиент концентрации. При наличии градиента концентрации фаза имеет стремление выравнять свой состав и свести величину градиента к нулю. Процесс концентрационной диффузии описывается первым законом Фика

$$\frac{dq}{dt} = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (1)$$

где  $q$  — количество вещества, продиффундировавшего через единицу площади;  $t$  — время;  $D$  — коэффициент диффузии;  $c$  — концентрация и  $\partial c / \partial x$  — градиент концентрации.

В. С. Горским<sup>(1)</sup>, а затем и С. Т. Конобеевским<sup>(2)</sup> показано, что диффузию, а равно и самодиффузию может еще вызвать и градиент напряжения, точнее — градиент упругой деформации  $\epsilon$ . С. Т. Конобеевский обобщает второй закон Фика следующим выражением:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - D'' \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial x^2}. \quad (2)$$

Второй член правой части этого уравнения отображает влияние упругой деформации (напряжения) на диффузию. Если компоненты сплава, образующие твердый раствор, распределены статистически равномерно по объему металла, т. е. если  $\partial c / \partial x = 0$ , то при наличии градиента упругой деформации  $\partial \epsilon / \partial x$  в металле все же возникнут диффузионные токи, изменяющие распределение концентрации, и в этих условиях  $\partial c / \partial t \neq 0$ . Градиент упругой деформации вызовет «восходящую» диффузию, которая приведет к изменению концентрации сплава и создаст градиент концентрации  $\partial c / \partial x \neq 0$ , что в свою очередь вызовет концентрационную диффузию в обратном направлении и замедлит, следовательно, восходящую диффузию.

Однако названным причинами — градиентами концентрации и упругой деформации — не ограничивается число побудителей диффузии. В более общей форме можно считать, что в данной фазе диффузия будет происходить при наличии градиента химического потенциала  $\phi$  ( $\phi$  является термодинамическим потенциалом, отнесенным к единице массы данной фазы). До тех пор, пока во всех точках объема данной фазы химический потенциал будет одинаковым, диффузионные, равно и самодиффузионные токи не могут образовываться, и фаза будет в состоянии равновесия. Последнее нарушится тогда, когда в каком-либо, хотя бы локальном, объеме фазы изменится величина химиче-

ского потенциала, вследствие чего образуется градиент химического потенциала. Уравнение диффузии следует писать в более общем виде:

$$\frac{dq}{dt} = -D_* \frac{\partial \varphi}{\partial x}. \quad (3)$$

Величина  $\varphi$ , как известно, зависит по крайней мере от трех факторов: концентрации, упругой деформации (напряжения) и температуры. Если в какой-либо точке данного объема фазы изменится концентрация, то это немедленно изменит и величину химического потенциала и, следовательно, равновесное состояние данной фазы. Равновесие опять наступит лишь тогда, когда диффузия выравнивает концентрацию и, следовательно, величину химического потенциала по объему рассматриваемой фазы. Местное повышение температуры или локальная упругая деформация также изменяют величину химического потенциала в части объема фазы, и это опять нарушит равновесное состояние фазы в целом. Новое равновесие наступит лишь после перемещения атомов путем диффузии или самодиффузии и, как следствие, нового выравнивания химического потенциала по всему объему фазы. Таким образом, основным фактором, побуждающим диффузию или самодиффузию, является градиент химического потенциала. Если какая-либо причина изменит в части объема фазы величину химического потенциала и создаст, следовательно, в объеме данной фазы градиент этого энергетического показателя, то эта причина и ответственна за возникновение диффузионных и самодиффузионных процессов. Но основным побудителем этих процессов остается градиент химического потенциала.

На основании этого можно написать:

$$\varphi = f(c, \varepsilon, T). \quad (4)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial \varphi}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (5)$$

Уравнение (3) примет тогда следующий вид:

$$\frac{dq}{dt} = D_c \frac{\partial c}{\partial x} + D_\varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} - D_T \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (*)$$

где

$$D_c = -D_* \frac{\partial \varphi}{\partial c}, \quad D_\varepsilon = -D_* \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon}, \quad D_T = D_* \frac{\partial \varphi}{\partial T}.$$

Первый член правой части уравнения (\*) отображает диффузию, порождаемую градиентом концентрации.  $D_c$  является коэффициентом диффузии, ответственным за интенсивность перемещения атомов из-за наличия градиента концентрации. Величина этого коэффициента зависит от свойства материала, что отображается величиной коэффициента  $D_*$ , и величины  $\partial \varphi / \partial c$ , которая характеризует эффективность единицы градиента  $\partial c / \partial x$ .

Второй член уравнения (\*) описывает диффузию (или самодиффузию), вызываемую градиентом упругой деформации.  $D_\varepsilon$  является коэффициентом диффузии (самодиффузии), ответственным за интенсивность перемещения атомов из-за наличия градиента напряжения (упругой деформации). Этот коэффициент также зависит от  $D_*$ , являющегося диффузионным (самодиффузионным) критерием металла, и величины  $\partial \varphi / \partial \varepsilon$ , характеризующей эффективность единицы градиента  $\partial \varepsilon / \partial x$ .

Наконец, третий член правой части уравнения (\*) отображает термическую диффузию (самодиффузию), которая вызывается наличием градиента температуры в объеме фазы, а  $D_T$  является коэффициентом

диффузии (самодиффузии), предопределяющим интенсивность диффузии при наличии температурного градиента. Коэффициент  $D_T$  также зависит от диффузионных (самодиффузионных) свойств металла, критерием которых является величина  $D_*$  и величины  $d\varphi/dT$ , которая определяет эффективность единицы градиента  $dT/dx$ .

Уравнение (\*) по сравнению с (1) и (2) более полно обобщает закономерности диффузионных процессов. Термодиффузия, представленная в нем третьим членом в правой части, имеет значительный интерес, ибо она отображается на ряде явлений. Например, ползучесть и релаксация при циклически колеблющейся температуре протекает с большими скоростями, чем при постоянной температуре, равной максимальной температуре цикла (3). В этом ускорении названных процессов немаловажную роль должна играть термодиффузия, порождаемая температурными градиентами, возникающими в изделии при колебании температуры. Термодиффузия увеличивает диффузионную пластичность, повышая эффект самодиффузионных процессов и создавая большую направленность этих процессов в соответствии с направлением градиента температур,— перемещение атомов из более холодных областей в области, имеющие более высокие температуры, будет происходить тем интенсивнее, чем больше температурный градиент  $dT/dx$ , чем больше коэффициент диффузии  $D_*$  и эффективнее  $d\varphi/dT$ .

Термодиффузия отображается не только на самодиффузионных процессах, но и на процессах диффузионных, связанных с изменением концентрации твердых растворов. Например, Т. А. Лебедев (4) наблюдал диффузию углерода в стали, вызванную наличием градиента температур. Нагревая в вакууме стальную проволоку путем пропускания через нее переменного тока, он отметил накопление углерода в тех частях проволоки, которые нагревались до более высоких температур. Это были средние части, наиболее удаленные от контактов. Те же части проволоки, которые располагались ближе к контактам и имели более низкую температуру, наоборот, теряли часть углерода. Следовательно, наличие градиента температуры вызвало перемещение атомов углерода из более холодных в более горячие объемы стальной проволоки.

Термодиффузией можно также воспользоваться и для удаления из стальных поковок водорода с целью предупреждения образования флокенов или снижения пластических свойств стали. Сейчас стараются провести плавку стали так, чтобы она не содержала более 4—5 см<sup>3</sup> водорода в 100 г стали. Если же сталь растворила водорода больше, то его «изгоняют» из стали путем длительных выдержек стальных слитков или поковок при определенных температурах. При таких выдержках водород с малой скоростью диффундирует к поверхности изделия и переходит в окружающую среду. Поэтому эти выдержки сильно задалживают печное оборудование и не всегда приводят к положительным результатам.

Скорость диффузии водорода к поверхности изделия можно повысить, если удаление водорода производить не при помощи длительных выдержек стали при постоянной температуре, вызывающих выравнивание температуры по сечению изделия, а наоборот, при циклическом нагревании и охлаждении стального изделия — операции, вызывающей значительные температурные градиенты по сечению стального изделия. Эта операция базируется на процессе термодиффузии. Растворимость водорода в стали весьма чувствительна к температуре. Приблизительно считают, что предельная растворимость водорода в стали при 1300° в 8—10 раз больше, чем при 500°. Следовательно, при охлаждении поковки водород будет диффундировать в более горячие (т. е. центральные) части изделия, и тогда, если центральные части не имеют свободной поверхности, соприкасающейся с атмосферой, то только незначительная часть водорода будет удаляться через наружную поверхность, ибо слои, примыкающие к наружной поверхности, будут в этом случае обеднены водородом.

Если же поковка или отливка имеет и внутреннюю поверхность, например полый вал, то водород, диффундируя при охлаждении изделия в более горячие (центральные) части, будет в процессе охлаждения изделия удаляться в окружающую среду и через внутренние поверхности.

Доведя охлаждение до  $400\text{--}450^\circ$  и выравняв температуру по сечению изделия, следует начать новый нагрев. Теперь уже более горячими частями изделия будут наружные. Водород будет диффундировать к наружной поверхности изделия и уходить в окружающую среду. Такой нагрев можно довести до  $950\text{--}1000^\circ$  или даже выше. Повторив такой цикл нагрева и охлаждения несколько раз, можно с большим эффектом удалить водород из стали. А так как в интервале температур  $400\text{--}1100^\circ$  сталь обладает высокими пластическими свойствами, то нагревы и охлаждения в этом интервале можно производить относительно быстро, не беспокоясь за образование больших внутренних (температурных) напряжений из-за градиента температур. Это обстоятельство позволяет в значительной степени сократить цикл времени, затрачиваемый на процесс удаления водорода из стали.

Таким образом, термодинамические критерии указывают, что в металлах при наличии градиента температур возникает термическая диффузия. Она отражается на поведении изделий во время их службы, увеличивая, например, скорости ползучести и релаксации при образовании в изделиях температурных градиентов. Термическая диффузия вызывает перемещение атомов углерода в более горячие объемы неравномерно нагретой стали, и ее можно использовать и с целью улучшения производственных процессов, в частности, для более полного и быстрого удаления водорода из стальных изделий.

Поступило  
11 VII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. С. Горский, Физ. журн., 8, 457 (1935). <sup>2</sup> С. Т. Конобеевский, Я. П. Селицкий, Физ. журн., 4, 459 (1933). <sup>3</sup> И. А. Одинг, Е. Н. Волосатова, В. С. Иванова. Тр. семинара прочности АН СССР, 1952. <sup>4</sup> Т. А. Лебедев, Металлург, № 12 (1940).