

И. Я. ДЕХТЯР

**О ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ
ОТ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 3 I 1953)

В работе (1) было показано, что один из важнейших параметров диффузии, а именно энергия активации, определяется характером и величиной межуатомной связи в металле или сплаве. Известно, однако, что при постоянной температуре коэффициент диффузии определяется также и другим параметром — предэкспоненциальным множителем D_0 , входящим в уравнение диффузии:

$$D = D_0 e^{-E_a/RT}. \quad (1)$$

Выяснению физической природы этого параметра и посвящена настоящая статья. Совершенно очевидно, что отождествление D_0 с коэффициентом диффузии при $T = \infty$ лишено физического смысла. Правильно будет полагать, что коэффициент D_0 для твердого тела связан с температурой плавления, вблизи которой уже нарушается правильное кристаллическое строение. Именно это имел в виду В. З. Бугаков (2), выводя свою эмпирическую формулу для самодиффузии:

$$D = D_{\text{пл}} e^{E_a/RT_{\text{пл}}} e^{-E_a/RT}, \quad (2)$$

где $D_{\text{пл}}$ — коэффициент самодиффузии при температуре плавления $T_{\text{пл}}$.

Значительно позже аналогичная эмпирическая зависимость D_0 от $E_a/T_{\text{пл}}$ снова «открывается» в работе (3). В этой работе предполагается следующее выражение для D_0 :

$$D_0 = \nu \delta^2 k_1 e^{E_a/RT_{\text{пл}}}, \quad (3)$$

где ν — дебаевская частота, δ — межуатомное расстояние, а k_1 — постоянный множитель, полученный эмпирически.

В предыдущей работе (4) было получено следующее выражение:

$$D_0 = \left(\frac{kT}{h}\right) \left(\frac{T}{\theta}\right)^2 \frac{\delta^2}{2} [1 - \Phi(y)], \quad (4)$$

где

$$y = \frac{0,1 \delta}{2 \sqrt{2} \sqrt{\frac{m_a}{u_x}}}, \quad \overline{u_x^2} = \frac{3h^2 \left[\frac{D(x)}{x} + \frac{1}{4} \right]}{4 \pi m_a k \theta}. \quad (5)$$

Здесь θ — характеристическая температура; $x = \theta / T$; m_a — масса атома; $D(x)$ — функция Дебая; u_x^2 — среднеквадратичное смещение атома от равновесного положения; δ — среднее межатомное расстояние; $\Phi(y)$ — функция ошибок Гаусса. Сравнение с опытными данными по самодиффузии показало, что по формуле (4) значение D_0 в среднем на полтора порядка меньше. Для более полного выяснения физического смысла D_0 необходимо учитывать качественную специфичность атомных колебаний, т. е. их ангармоничность, что уже было сделано в работе (5).

Там, исходя из идеи Френкеля, был рассмотрен вопрос о зависимости энергии активации от температуры; при этом оказалось, что получающийся в этом случае дополнительный множитель $e^{\gamma/R}$ в выражении для D_0 содержит величину

$$\gamma = \frac{3}{2} \alpha \chi^{-1} v_a, \quad (6)$$

где α — коэффициент расширения; χ^{-1} — модуль сжимаемости; v_a — объем грамм-атома.

Таким образом, формулу (4) надо изменить следующим образом:

$$D_0 = \left(\frac{kT}{h}\right) \left(\frac{T}{\theta}\right)^2 \frac{\delta^2}{2} [1 - \Phi(y)] e^{\frac{3}{2} \alpha \chi^{-1} v_a / 2R}. \quad (7)$$

Полученная формула (7) наиболее удовлетворительно согласуется с экспериментом. В табл. 1 приведены величины D_0 для самодиффузии в различных металлах.

Таблица 1

Металл	D_0 , см ² /сек	
	форм. (7)	экспер.
Cu → Cu	1,1	0,3—11 ⁽⁴⁾
Ag → Ag	6,3	0,9 ⁽⁴⁾
Au → Au	5,2	2,1 ⁽⁴⁾
Pb → Pb	2,2	6,7 ⁽⁴⁾
Co → Co	0,77	0,37—0,2 ⁽⁹⁾
Fe → Fe	9,59	0,7—5,8 ⁽¹⁰⁾
W → W	11,7	11,5 ⁽⁵⁾

Из формулы (7) вытекает, что D_0 определяется коэффициентом расширения, модулем сжимаемости, характеристической температурой, т. е. величинами, непосредственно зависящими от характера и величины межатомных связей. В работе (5) было показано, что коэффициент пропорциональности между энергией активации E_a и энергией связи (сублимации) E_s определяется приблизительно выражением:

$$k = \frac{\frac{3}{2} \alpha \chi^{-1} v_a \Delta T}{T \int_0^T c_p dT}, \quad (8)$$

где c_p — атомная теплоемкость при постоянном давлении. Рассматривая интервал температуры от 0° до $T_{пл}$, можно из (8) получить

$$\frac{3}{2} \alpha \chi^{-1} v_a = \frac{Q}{E_s} \frac{E_a}{T_{пл}}, \quad (9)$$

где $Q = \int_0^{T_{пл}} c_p dT$ представляет собой изменение теплосодержания при

нагреве от 0° до $T_{пл}$. Таким образом, из (7) и (9) получаем

$$\ln D_0 = \ln \left\{ \left(\frac{kT}{h} \right) \left(\frac{T}{\theta} \right)^2 \delta^2 [1 - \Phi(y)] \right\} + \frac{Q}{E_s} \frac{E_a}{RT_{пл}}. \quad (10)$$

Формула (10) в соответствии с опытом показывает, что $\ln D_0$ является функцией $E_a/T_{пл}$, причем угловой коэффициент такой зависи-

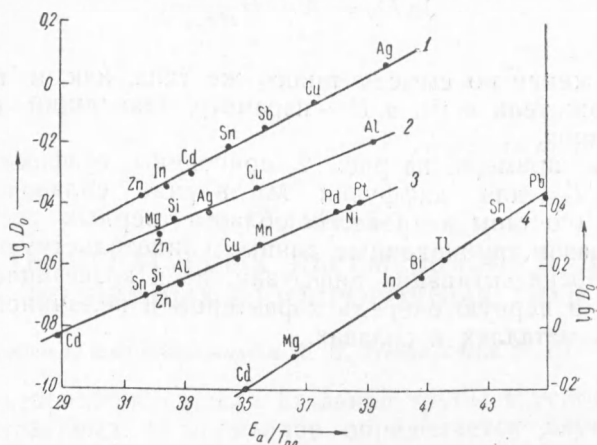


Рис. 1. 1 — диффузия в Ag, 2 — в Al, 3 — в Cu, 4 — в Pb

мости не является постоянным, как в эмпирической зависимости (3), а определяется величиной Q/E_s .

Если использовать имеющиеся данные по самодиффузии и диффузии в разбавленных твердых растворах на основе Cu, Ag, Au, Pb, Al и Fe (3, 6), то оказывается, что графики зависимости $\ln D_0$ от $E_a/T_{пл}$ выражаются прямыми с заметным разбросом экспериментальных точек. Однако, если воспользоваться значениями E_a и D_0 , пересчитанными в работе (7), то получаем прямые со значительно меньшим разбросом точек (рис. 1). Основанием для пересчета экспериментальных данных автор работы (7) считает то обстоятельство, что не все указанные в литературе данные соответствуют объемной диффузии, что при низких температурах коэффициенты диффузии искажаются в результате влияния различных неоднородностей физического и химического характера.

Применяя далее формулу

$$D = \delta^2 \nu e^{-\frac{\lambda E_a}{\nu_0 R} \frac{du}{dT} - \frac{E_a}{RT}} \quad (11)$$

(где $\lambda = 0,57$ — эмпирический коэффициент, а ν_0 — модуль сдвига при $T = 0$), полученную в (8), в работе (7) предлагается использовать только одно высокотемпературное значение D и затем из (11) вычислить E_a и D_0 .

Графики на рис. 1, полученные с использованием параметров D_0 и E_a , пересчитанных в (7), также подтверждают формулу (10) настоящей работы.

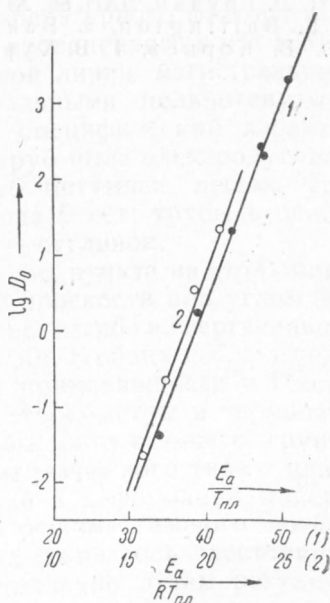


Рис. 2. 1 — Ni — Mn, 2 — Co — Ni — Mn

В заключение отметим, что применение формулы (10) для диффузии в сплавах вытекает из того, что и в этом случае при учете зависимости E_a от температуры⁽⁵⁾ в выражении для D_0 появляется дополнительный множитель $e^{\gamma R}$, указанный выше, и тогда для сплавов формулу (10) можно записать в общем виде:

$$\ln D_0 = A + B \frac{E_a}{RT_{пл}}, \quad (12)$$

где A — выражение по смыслу такого же типа, как и предэкспоненциальный множитель в (7), а B — параметр, зависящий от изменения теплосодержания.

В качестве примера на рис. 2 приведены графики зависимости $\log D_0$ от $E_a/T_{пл}$ для диффузии Mn в ряде сплавов Ni—Mn и Ni—Co—Mn (составы в пределах области твердых растворов).

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что не только энергия активации диффузии, но и коэффициент диффузии определяется в первую очередь характером и величиной межатомных связей в металлах и сплавах.

Поступило
3 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Я. Дехтяр, Вопросы физики металлов и металловедения, № 2, АН УССР (1950). ² В. З. Бугаков, Диффузия в металлах и сплавах, 1949. ³ G. Dienes, J. Appl. Phys., 21, № 11 (1950). ⁴ С. Герцрикен, И. Дехтяр, Доповіді АН УРСР, № 5, 57 (1949). ⁵ И. Дехтяр, Вопросы физики металлов и металловедения, № 3, АН УССР (1952). ⁶ P. Laurent, Metaux et Corrosion, 25, 172 (1950). ⁷ A. Nowick, J. Appl. Phys., 22, 1182 (1951). ⁸ С. Zener, *ibid.*, 22, 372 (1951). ⁹ П. Л. Грузин, ДАН, 86, № 2 (1952); F. Nix, F. Jaumot, Phys. Rev., 80, 119 (1950). ¹⁰ F. Buffington, J. Bakalal, J. Met., 188, № 11 (1950); П. Л. Грузин, Ю. В. Корнев, Г. В. Курдюмов, ДАН, 80, № 1 (1951).