

М. А. КРИВОГЛАЗ и А. А. СМЕРНОВ

О ВЛИЯНИИ ВНЕДРЕННЫХ АТОМОВ НА САМОДИФФУЗИЮ МЕТАЛЛА

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 3 III 1954)

П. Л. Грузин, Ю. В. Корнев и Г. В. Курдюмов ⁽¹⁾ экспериментально исследовали влияние внедренных атомов углерода на самодиффузию железа в кристаллической решетке γ -железа. Было найдено, что добавление небольшого количества углерода сильно уменьшает энергию активации самодиффузии железа и приблизительно по экспоненциальному закону во много раз уменьшает предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии.

Представляет интерес теоретически объяснить эти результаты, исходя из простых представлений о диффузии в сплавах, развитых в ⁽²⁻⁵⁾, что и составляет цель данной работы.

Рассмотрим твердый раствор атомов некоторого вещества С в металле А. Будем считать, что атомы С внедрены в междоузлия гранецентрированной кубической кристаллической решетки металла А, причем занимают места в центрах элементарных кубических ячеек и в серединах их ребер.

Обозначим через N_C число атомов С, через N_A — число атомов А в кристалле и через c их отношение $c = N_C/N_A$. Пусть, далее, $E_0(c)$ обозначает энергию упомянутого твердого раствора, не имеющего дырок на узлах кристаллической решетки.

Учтем, что при не равной нулю температуре в кристалле имеются дырки, которые могут быть окружены различным числом i соседних атомов С ($0 \leq i \leq 6$). Обозначим через n_i число дырок в кристалле, имеющих соседями i атомов С. Тогда энергия раствора атомов С в металле А при наличии дырок в приближении ближайших соседей будет иметь вид

$$E = E_0(c) + u_A \sum_{i=0}^6 n_i + B \sum_{i=0}^6 i n_i, \quad (1)$$

где u_A — энергия, необходимая для образования дырки в чистом металле А ($u_A > 0$), B — энергия взаимодействия атомов А и С на расстоянии $a_0/2$ (a_0 — постоянная решетки).

Для определения свободной энергии кристалла найдем число W различных конфигураций атомов А и дырок на узлах и атомов С в междоузлиях при заданных значениях N_A , N_C и всех n_i :

$$W = \frac{(N_A + \sum_{i=0}^6 n_i)!}{N_A! \prod_{i=0}^6 n_i!} \frac{(N_A - 5 \sum_{i=0}^6 n_i)!}{(N_C - \sum_{i=0}^6 i n_i)! \left[N_A - 5 \sum_{i=0}^6 n_i - (N_C - \sum_{i=0}^6 i n_i) \right]!} \times \\ \times \prod_{i=0}^6 \left[\frac{6!}{i! (6-i)!} \right]^{n_i}. \quad (2)$$

Из формул (1) и (2) получим обычным образом выражение для свободной энергии сплава

$$\psi = E - kT \lg W.$$

Равновесные концентрации n_i / N_A дырок на узлах кристаллической решетки могут быть определены из условий равновесия $\partial \psi / \partial n_i = 0$ ($i = 0, 1, \dots, 6$).

Учитывая, что концентрации дырок достаточно малы, получаем

$$\frac{n_i}{N_A} = \frac{1}{1-c} e^{-u_A / kT} \frac{6!}{i!(6-i)!} (ce^{B/kT})^i (1-c)^{6-i}. \quad (3)$$

Для вычисления коэффициента диффузии рассмотрим две параллельные плоскости I и II, отстоящие друг от друга на расстояние $a_0/2$. При этом плоскость I проведена через центры кубических ячеек, а плоскость II — через их грани. Число дырок, окруженных i атомами С, на 1 см^2 плоскости II равно $\frac{a_0}{2} n_i$. Около этих дырок в плоскости I находятся $2a_0 n_i$ соседних атомов А. Вероятность w_n перехода атома А в соседнюю дырку за единицу времени может быть определена по известной формуле

$$w_n = \frac{1}{\tau_0} e^{-(u_{Pn} - u_{On}) / kT}. \quad (4)$$

Здесь $1/\tau_0$ — постоянная, равная по порядку величины средней частоте колебаний решетки; u_{On} и u_{Pn} — энергии атома А, соответственно, в исходном положении O (в узле) и в вершине потенциального барьера (в точке P). Индекс n обозначает число атомов С, соседних с точкой P ($n = 0, 1, 2$). Высота потенциального барьера $u_{Pn} - u_{On}$, очевидно, равна $\Delta U_A + nb$, где ΔU_A — высота барьера в чистом металле А; b — разность энергий взаимодействия атомов А и С на расстояниях $\frac{\sqrt{2}}{4} a_0$ и $\frac{a_0}{2}$. Вероятность W_{ni} того, что из i атомов С, окружающих данную дырку, n атомов С находятся на двух междоузлиях, соседних с точкой P , определяется по формуле

$$W_{ni} = \frac{2!}{n!(2-n)!} \frac{4!}{(i-n)!(4-i+n)!} \frac{i!(6-i)!}{6!}. \quad (5)$$

Поток $S_{I \rightarrow II}$ атомов А, переходящих в единицу времени с 1 см^2 плоскости I в плоскость II, равный обратному потоку $S_{II \rightarrow I}$, очевидно, выражается формулой

$$S_{I \rightarrow II} = \sum_{i=0}^6 \sum_{n=0}^2 2a_0 n_i W_{ni} w_n. \quad (6)$$

Пусть в направлении оси x , перпендикулярной плоскостям I и II, создан градиент концентрации меченых атомов А. Обозначим концентрацию меченых атомов через $N_A^*(x)$. Поток $S_{I \rightarrow II}^*$ меченых атомов из плоскости I в плоскость II в $N_A^*(x)/N_A$ раз меньше потока $S_{I \rightarrow II}$ всех атомов А, тогда как поток $S_{II \rightarrow I}^*$ в $N_A^*(x + \frac{a_0}{2})/N_A$ раз меньше $S_{II \rightarrow I}$.

Тогда результирующий поток меченых атомов равен

$$S^* = S_{I \rightarrow II}^* - S_{II \rightarrow I}^* = -S_{I \rightarrow II} \frac{1}{N_A} \frac{a_0}{2} \frac{dN_A^*}{dx}. \quad (7)$$

Из (7), (6), (3), (4) и (5) найдем окончательное выражение для коэффициента диффузии меченых атомов А (т. е. для коэффициента самодиффузии металла А):

$$D = D_A \frac{1}{1-c} [1 + c(e^{B/kT} - 1)]^4 [1 + c(e^{(B-b)/kT} - 1)]^2, \quad (8)$$

где $D_A = D_0 e^{-Q_A/kT}$ ($Q_A = u_A + \Delta U_A$) представляет собою коэффициент самодиффузии атомов А в чистом металле А, а $D_0 = a_0^2/\tau_0^*$. Из формулы (8) следует, что небольшое количество примеси атомов С может значительно увеличить коэффициент диффузии D , если только величины $e^{B/kT}$ или $e^{(B-b)/kT}$ значительно превышают единицу. Из этой формулы видно также, что коэффициент самодиффузии не зависит экспоненциально от $1/T$, как это имеет место при диффузии в чистых металлах. Для сплавов, как показывают расчеты, проведенные в (3-5), нет оснований ожидать такой зависимости D от $1/T$. Однако, если измерения коэффициента диффузии в сплавах проводятся в небольшом интервале температур (200—400°), лежащем около некоторого значения температуры T_1 , то график зависимости $\lg D$ от $1/T$ может быть с достаточной точностью аппроксимирован прямой линией. В качестве примера на рис. 1 приведен такой график, построенный при значениях параметров $B = 0,45$ эв, $B - b = 0$, $c = 0,05$.

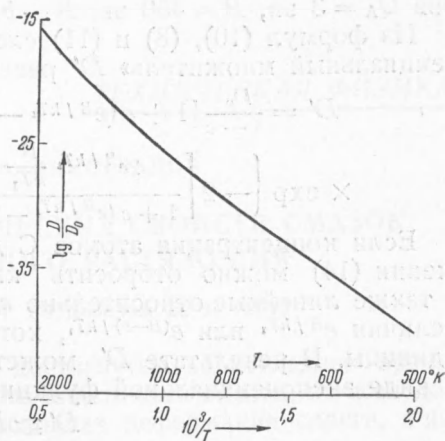


Рис. 1

При обработке экспериментальных данных график зависимости $\lg D$ от $1/T$ всегда аппроксимируют прямой линией. При этом по существу вводят «эффективную энергию активации» Q

$$Q = - \left. \frac{\partial \lg D}{\partial (1/kT)} \right|_{T=T_1}, \quad (9)$$

которая характеризует наклон кривой зависимости $\lg D$ от $1/T$ при данной температуре T_1 , а также «эффективный предэкспоненциальный множитель» D' , который определяется по формуле

$$D' = D e^{Q/kT_1}. \quad (10)$$

Согласно формулам (9) и (8) величина Q в рассматриваемом случае равна

$$Q(T_1) = Q_A - 2 \left[\frac{2e^{B/kT_1} B}{1 + c(e^{B/kT_1} - 1)} + \frac{e^{(B-b)/kT_1} (B-b)}{1 + c(e^{(B-b)/kT_1} - 1)} \right] c. \quad (11)$$

При малых концентрациях атомов С, когда

$$c(e^{B/kT_1} - 1) \ll 1, \quad c(e^{(B-b)/kT_1} - 1) \ll 1, \quad (12)$$

эффективная энергия активации линейно зависит от c :

$$Q \cong Q_A - Q'c = Q_A - 2[2e^{B/kT_1} B + e^{(B-b)/kT_1} (B-b)]c. \quad (13)$$

Если одно из отношений B/kT_1 или $(B-b)/kT_1$ превышает единицу, то небольшое количество примеси атомов С может значительно уменьшить Q . С другой стороны, в принятой модели невозможно резкое увеличение Q при добавлении атомов С, так как увеличение Q имеет место при отрицательных энергиях B и $B-b$ (одна из этих энергий может быть положительной, но малой), когда e^{U/kT_1} и $e^{(B-b)/kT_1}$ невелики.

* Учет зависимости энергий активации от температуры и учет энтропии активации изменит выражение для D_0 на постоянный множитель, который приближенно можно считать не зависящим от числа атомов С. Учет этого множителя не изменил бы дальнейших результатов.

При увеличении концентрации атомов C , когда нарушается хотя бы одно из условий (12), зависимость Q от c начинает отклоняться от линейной зависимости, проявляя тенденцию к насыщению, если e^{B/kT_1} или $e^{(B-b)/kT_1}$ намного больше единицы. На рис. 2 приведена типичная кривая зависимости Q от c , построенная при значениях параметров $Q_A = 3$ эв, $B = 450$ эв, $B - b = 0$, $T_1 = 1400$ °К.

Из формул (10), (8) и (11) следует, что «эффективный предэкспоненциальный множитель» D' равен

$$D' = \frac{D_0}{1-c} [1 + c(e^{B/kT_1} - 1)]^4 [1 + c(e^{(B-b)/kT_1} - 1)]^2 \times \\ \times \exp \left\{ -2 \left[\frac{2e^{B/kT_1} \frac{B}{kT_1}}{1 + c(e^{B/kT_1} - 1)} + \frac{e^{(B-b)/kT_1} \frac{B-b}{kT_1}}{1 + c(e^{(B-b)/kT_1} - 1)} \right] c \right\}. \quad (14)$$

Если концентрация атомов C достаточно мала ($c \ll 1$), то в выражении (14) можно отбросить квадратичные относительно c члены, а также линейные относительно c члены, не содержащие множителями величин e^{B/kT_1} или $e^{(B-b)/kT_1}$, которые могут быть значительно больше единицы. В результате D' может быть приближенно представлено в виде экспоненциальной функции

$$D' \cong D_0 e^{-\gamma(T_1)c},$$

где

$$\gamma(T_1) = 2 \left[2e^{B/kT_1} \left(\frac{B}{kT_1} - 1 \right) + e^{(B-b)/kT_1} \left(\frac{B-b}{kT_1} - 1 \right) \right]. \quad (15)$$

При этом величина $\gamma(T_1)c$ может быть достаточно велика, если отношения B/kT_1 или $(B-b)/kT_1$ значительно превышают единицу.

Таким образом, полученные формулы позволяют качественно объяснить обнаруженные в работе (1) линейное убывание эффективной энергии

активации и экспоненциальное убывание эффективного предэкспоненциального множителя в коэффициенте самодиффузии железа при добавлении к γ -железу небольшого количества углерода. Правильные порядки величин $Q'(T_1)$ и $\gamma(T_1)$ получаются, если выбрать, например, такие значения параметров: $B = 0,45$ эв, $B - b = 0$. Следует отметить, что при этих значениях параметров при $c \sim 2-5$ ат. % критерий (12) перестает выполняться и должны наблюдаться отклонения от линейной зависимости $Q(c)$. Однако кривую $Q(c)$ можно

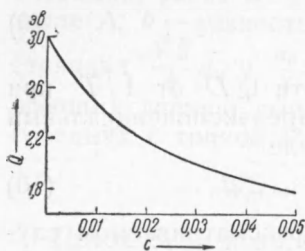


Рис. 2

аппроксимировать в этом интервале прямой линией так, что отклонения от прямой лежат в пределах точности эксперимента. Далее, в соответствии с опытом, «эффективный предэкспоненциальный множитель» резко уменьшается при добавлении углерода к железу. Например, при $c = 0,02$ $D_0 \cong 10^{-2} D_0$. Таким образом, для начального участка кривой зависимости D' от c (в интервале от $c = 0$ до $c = 0,025$) при выбранных значениях констант приближенно получается зависимость эффективного предэкспоненциального множителя D' от c вида $D' = 10^{-c} D_0$, в соответствии с экспериментальными данными (1). Однако при больших значениях c имеет место более медленное убывание D' с ростом c . Тем не менее уже в упомянутом небольшом интервале концентраций, когда c увеличивается от 0 до 0,025, D' уменьшается примерно в 100 раз.

Лаборатория металлофизики
Академии наук УССР

Поступило
20 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Л. Грузин, Ю. В. Корнев, Г. В. Курдюмов, ДАН, 80, 49 (1951).
² А. А. Смирнов, ЖТФ, 23, 56 (1953). ³ М. А. Кривоглаз, А. А. Смирнов, ЖЭТФ, 24, 409 (1953). ⁴ М. А. Кривоглаз, А. А. Смирнов, ЖЭТФ, 24, 673 (1953). ⁵ М. А. Кривоглаз, А. А. Смирнов, Вопросы физики металлов и металловедения, № 4, 95 (1953).