

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

С. Д. ГЕРЦРИКЕН

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЧИСЛА ДЫРОК И ЭНЕРГИИ
ДЫРКООБРАЗОВАНИЯ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 22 IV 1954)

При многих процессах, связанных с термообработкой металлов и сплавов, существенную роль играют самодиффузия и взаимная диффузия, механизм которых можно установить, изучая подвижность атомов. Наиболее часто встречающимся типом диффузии в металлах и сплавах является дырочный.

Таблица 1

	20—100°	20—200°	20—300°	20—400°	20—500°	20—600°	20—700°	20—800°	20—900°	20—1000°	0—1200°	0—1400°	0—1600°
Al	23,8	24,7	25,7	26,7	27,7	28,7	—	—	—	—	—	—	—
Ag	19,6	19,8	20,0	20,3	20,6	21,0	21,4	21,8	22,4	—	—	—	—
Cu	17,0	17,3	17,6	17,9	18,3	18,6	19,0	19,4	19,8	20,3	—	—	—
Pt + 20% Ir	8,3	8,5	8,6	8,8	8,9	9,0	9,2	9,3	9,5	9,6	9,9	10,2	10,5

В некоторых теоретических работах (^{1, 2}) показана связь между относительным числом дырок и энергией дыркообразования U . Ряд экспериментальных работ по определению электросопротивления металлов при повышенных температурах и остаточного электросопротивления закаленных металлических образцов (^{3, 4}) позволяет определить U .

Эксперименты по внутреннему трению, где определялась подвижность по скорости неупругой релаксации, позволили в сплаве Ag + 30 ат. % Zn (⁵) определить равновесное число дырок U , которое оказалось равным 11,8 ккал/г-моль, и высоту барьера Q , равную 19,8 ккал/г-моль. Энергия активации диффузии E из этих опытов оказалась равной 31,6 ккал/г-моль.

Благодаря тепловому движению в решетке появляются дырки. Согласно (1) число дырок n в решетке металла можно определить по формуле

$$\frac{n}{N} = e^{-u/kT} = e^{-U/RT}, \quad (1)$$

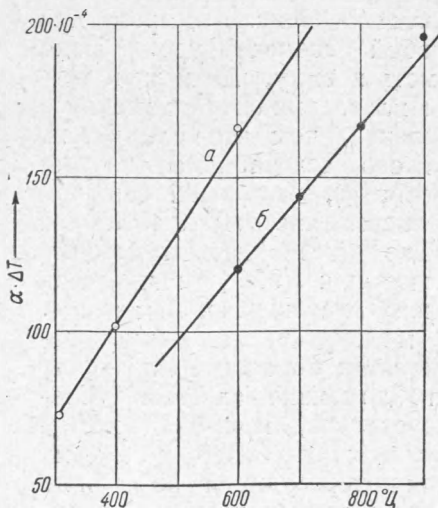


Рис. 1. Изменение длины образца с температурой. а — Al, б — Cu

где N — общее число атомов (узлов), u — энергия дыркообразования на атом, а U отнесено к грамм-атому. Если дырки появляются в узлах решетки, то это должно приводить к дополнительному возрастанию объема ⁽⁶⁾, поэтому точное измерение объема может позволить, как будет показано ниже, определить n/N , а значит, согласно (1), и U .

В табл. 1 приведены средние значения коэффициентов линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$, взятые из ⁽⁷⁾.

На основании этих данных построены графики, по оси абсцисс которых отложена температура, а по оси ординат — изменение единицы длины нагреваемого образца $\alpha \cdot \Delta T$ (см. рис. 1—3).

При высоких температурах наблюдается отклонение от линейности. Для алюминия, например, при 600° это отклонение γ составляет $3,8 \cdot 10^{-4}$ (рис. 1, а). Если вести расчет на единицу объема, то отклонение ω будет равно 3γ . Полагая, что это дополнительное возрастание единицы обусловлено возникновением дырок в узлах кристаллической решетки, по формуле (1) получим

$$1,14 \cdot 10^{-3} = \frac{\Delta v}{v} = \frac{n}{N} = e^{-U/RT},$$

откуда для Al $U = 11,8$ ккал/г-атом.

Зная U , по той же формуле (1) найдем относительное число дырок в твердой фазе в точке плавления Al: $(n/N)_{T_n} = 2 \cdot 10^{-3}$.

Принимая, что размеры дырки и атома в среднем равны, легко определить и абсолютное число дырок при любой температуре. Надо иметь в виду, что вблизи точки плавления объем изменится сильнее, чем это следует из нашего расчета. Имеются указания ⁽⁸⁾, что в Al высокой степени чистоты 99,998% за 4° до обычно принятой точки плавления (960°) начинается плавление по границам зерен. В монокристалле цинка начинается локальное плавление за 3° до точки плавления ⁽⁹⁾. Следовательно, при экспериментальном определении объема для интересующей нас цели не нужно приближаться к точке плавления.

Для серебра (см. рис. 2) при 900° $\gamma = 4,1 \cdot 10^{-4}$, $U = 15,7$ ккал/г-атом, $(n/N)_{T_n} = 1,74 \cdot 10^{-3}$.

У меди (рис. 1, б) при 1000° $\gamma = 3,05 \cdot 10^{-4}$, $U = 17,9$ ккал/г-атом, $(n/N)_{T_n} = 1,35 \cdot 10^{-3}$.

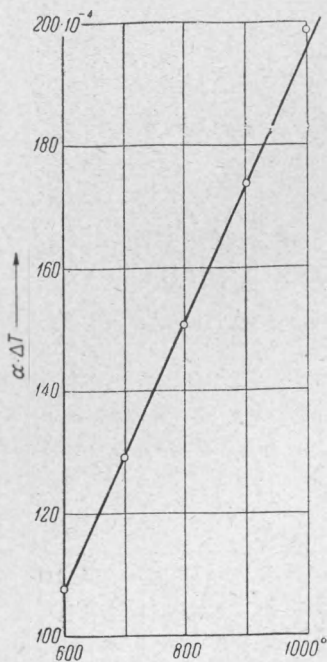


Рис. 2. То же для Ag

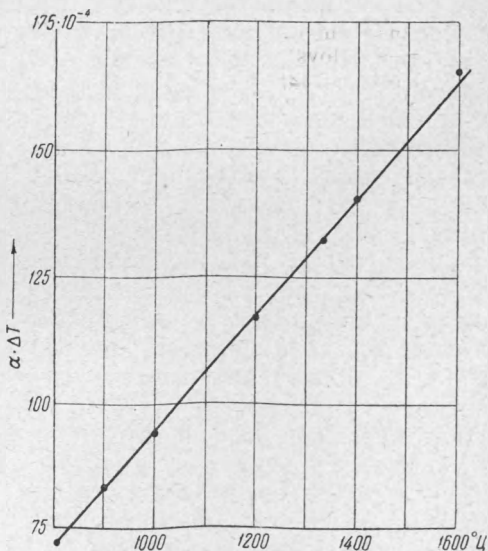


Рис. 3. То же для Pt + 20 Ir

Наконец, для сплава Pt + 20% Ir при 1600° (см. рис. 3) $\gamma = 2,2 \cdot 10^{-4}$, $U = 27,4$ ккал/г-моль, а $(n/N)_{T_p} = 1,26 \cdot 10^{-3}$.

Интересно сопоставить энергию активации дыркообразования U с энергией активации самодиффузии E (10).

	E	U	U/E
Ag . . .	45,9	15,7	0,35
Cu . . .	52,6	17,9	0,34
Al . . .	37,5	11,8	0,31

Мы видим, что $U/E \cong 1/3$. Для сплава Ag + 30 ат. % Zn $U/E = 0,37$.

Таким образом, измерение объема при высокой температуре может открыть возможность определения концентрации дырок и энергии дыркообразования.

Закалка от высоких температур могла бы зафиксировать дырки, тогда объем такого закаленного образца, измеренный затем при комнатной температуре, оказался бы больше объема этого же, но незакаленного образца, измеренного также при комнатной температуре.

Так как измерения плотности ρ при комнатной температуре можно проводить гораздо точнее, чем измерения объема, то прямым методом определения числа дырок было бы измерение плотности незакаленного, а затем закаленного образца.

Согласно приведенному расчету для серебра, закаленного от 900°, плотность его при комнатной температуре уменьшилась бы на $1,23 \cdot 10^{-3} \rho$, т. е. примерно на 0,01 г.

Лаборатория металлофизики
Академии наук УССР

Поступило
16 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, 1950. ² А. А. Смирнов, Докл. АН УССР, № 4, 351 (1950). ³ D. MacDonald, J. Chem. Phys., **21**, № 1 (1953). ⁴ J. Kauffman, J. Koehler, Phys. Rev., **88**, 149 (1952). ⁵ A. Nowick, R. Sladek, J. Inst. of Metals, Metal. Abstr., **21**, 133, October (1953). ⁶ W. Jost, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, 1952. ⁷ J. Everhart, Mechanical Properties of Metals and Alloys, Bureau of Standards, 447 (1943). ⁸ W. Pumphrey, J. Lyons, J. Inst. of Metals, **82**, No. 1, 33 (1953). ⁹ Г. М. Бартнев, ЖЭТФ, **20**, № 3, 218 (1950). ¹⁰ С. Д. Герцрикен, Докл. АН УССР, № 1 (1954).