Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. АРХАРОВ и САБИР МАРДЕШЕВ

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИОННОЙ ДИФФУЗИИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТВЕРДОЙ МЕДИ С НЕКОТОРЫМИ ГАЗООБРАЗНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 28 II 1955)

В плане ведущегося в нашей лаборатории систематического изучения механизма реакционной диффузии мы провели исследование этого явления в бинарных системах, образованных твердой медью с тем или иным из следующего ряда элементов, взятых в газовой фазе: Cl, Br, J, S, Se, Te, P, Si, Zn. Значение таких исследований, методика работы и результаты, полученные для ряда систем, подробно освещены в работах ([1–12]). Была, в частности, исследована реакционная диффузия в системе Cu — O ([1, 11, 12]). О некоторых результатах исследования систем Cu — Se и Cu — Te было сообщено ранее ([13]).

Условия, в которых происходила диффузия в различных исследованных нами системах, и результаты структурного анализа получавшихся «окалин» сведены в табл. 1.

Наличие текстуры роста в наружном слое окалины (без признаков деформации или рекристаллизации) показывает, что рост новых наслоений окалины идет на ее наружной поверхности. В таких случаях идет диффузия меди сквозь окалину наружу. Следствием ее является также ослабление механической связи окалины с металлом, разрыхление внутреннего ее слоя, образование в нем макроскопической пористости и даже зазоров на границе окалина — металл.

Наряду с диффузией меди может идти и встречная диффузия второго компонента сквозь окалину с наружной ее поверхности внутрь — к металлу. Это в той или иной степени компенсирует разрыхление внутреннего слоя окалины, вызванное уходом отсюда меди вследствие диффузии наружу. В случаях очень интенсивной диффузии второго компонента может даже возникнуть своего рода внутренний наклеп вследствие увеличения объема при образовании продукта реакции на границе металл — окалина. Как обнаружилось в наших опытах (см. ниже), внутренний наклеп может возникнуть также и при растворении быстро диффундирующего второго компонента в меди. Этот наклеп может сопровождаться рекристаллизацией. Рентгенографически наблюдаемые признаки наклепа и рекристаллизации (укрупнение диффракционных пятен, их размытие, появление астеризма) во внутреннем слое окалины вместе с его плотным макростроением и прочной связью с металлом служат подтверждением участия диффузии второго компонента в общем процессе реакционной диффузии. Вместе с тем снижение роли диффузии металла приводит к замедлению развития текстуры роста в наружном слое, к снижению степени ее совершенства. Относительная роль диффузии каждого из компонентов в общем процессе или соотношение их диффузионной подвижности в решетках продуктов реакции зависят, наряду с характером и величиной сил связи, также и от соотношения размеров атомов или ионов обоих компонентов, а также междоузлий.

Сопоставляя полученные нами структурные характеристики окалины в исследованных системах с возможным механизмом диффузии, мы приходим к следующим выводам.

1. В системах Cu — Cl, Cu — Br, Cu — J структурные характеристики окалины показывают, что основное значение здесь имеет диффузия меди. Встречная диффузия второго компонента заметна лишь в системе Cu — Cl. Фазы, образующиеся в этих системах, имеют ковалентные связи. Мы полагаем, что диффузия в решетках этих фаз идет главным образом по междоузлиям. Так как у всех атомов, «окружающих» междоузлие, ковалентные связи насыщены, то атом, попадающий в междоузлие, не может иметь с ними ковалентной связи, и диффузия по междоузлиям осуществляется ионами. Размер ионов J (2,20 Å), Br (1,96 Å) и Cl (1,81 Å) слишком велик, чтоб эти ионы имели сколько-нибудь заметную подвижность. Размер же ионов Cu (0,96 Å) достаточно мал, что обеспечивает заметную диффузию меди по междоузлиям.

Диффузия по дыркам решетки в этих фазах может иметь место только для хлора. В самом деле, переход атома из узла в дырку не приводит к ионизации, так как разрыв ковалентных связей со старыми соседями тотчас же сопровождается установлением связей с новыми. Ковалентные радиусы как у Cu (1,35 Å), так и у J (1,28 Å) и Br (1,11 Å) слишком велики для такого механизма, и лишь у Cl (с ковалентным радиусом 0,99 Å) оказывается возможной диффузия по дыркам.

2. В системах Cu — O, Cu — S, Cu — Se, Cu — Te также главное значение имеет диффузия меди, но в первых двух заметна и встречная диффузия второго компонента (особенно в Cu — O). Фазы, образующиеся в этих системах, имеют решетки с преобладанием ионного типа связи. Размеры ионов вторых компонентов в этих системах слишком велики (соответственно, 1,32; 1,74; 1,91; 2,11 Å), чтобы могла осуществиться заметная диффузия их, в отличие от ионов Cu. Частичное проявление атомного типа связи в этих фазах создает возможность диффузии атомов для тех компонентов, у которых достаточно мал атомный радиус (O 0,66 Å; S 1,04 Å). Для Se и Te эта возможность парализуется слишком большим радиусом атомов; для O она больше, чем для S.

3. В системах Cu — P и Cu — Si роль диффузии второго компонента в общем процессе относительно велика (особенно в Cu — Si). В образующихся здесь фазах решетки имеют характер сил связи, переходный от ковалентных к металлическим. Этим обусловливается возможность движения P и Si в форме положительных ионов: атомы P и Si, как и атомы Cu, при переходе из узла в междоузлие, разрывая при этом связи с соседями, отдают свои валентные электроны в общую систему металлической связи решетки. Ионизуясь положительно, они приобретают очень малые размеры (меньшие даже, чем у Cu) и, соответственно этому, большую диффузионную подвижность. То, что последняя оказывается несколько больше у Si, нежели у P (несмотря на больший размер диффундирующих частиц у Si), может, повидимому, объясняться большей выраженностью металлического характера сил связи в силицидах сравнительно с фосфидами.

4. В системе Cu — Zn продукты реакции имеют существенно выраженный металлический характер связей. Близость размеров атомов Cu и Zn в этих решетках определяет соизмеримость роли диффузии обоих компонентов в общем процессе. Имеются данные ([14], [15]) о том, что скорость диффузии цинка в медь даже несколько превышает скорость встречной диффузии меди.

Возникновение текстур в слоях продуктов диффузии здесь имеет более сложный характер. Для его выяснения служит результат опытов с пониженным давлением пара Zn (с применением в качестве источника цинкового пара α-латуни). В этих опытах на меди мог образоваться только слой α-фазы, и в нем обнаружилась радиальная текстура рекри-

Таблица 1

Система	Т-ра в °С	Продолжит. в час.	Фазовый состав	Наличие текстуры в окалине	Тип текстуры *	Степень совершенства текстуры	Связь окалины с металлом	Признаки внутр. наклепа и рекристаллизации в окалине
Cu—J	215	3	Cu J	Есть	(011) ‖ н.п.	Высок.	Слаб.	Не набл.
Cu—Br	215	3	Cu Br	»	(011) ‖ н.п.	»	»	» »
Cu—Cl	215	3—6	Cu Cl	»	(011) ‖ н.п.	Низк.	»	» »
Cu—O**	700—1000	2—48	Наружн. слой CuO	—	—	—	—	Набл. слаб.
			Внутр. слой Cu_2O	Есть	(111) ‖ н.п.	Низк.	Оч. прочн.	признаки
Cu—S	300—360	1—24	Наружн. слой CuS	»	(110) ‖ н.п.	Высок.	—	В обоих слоях
			Внутр. слой Cu_2S	—	—	—	Слаб., внутр. слой окалины оч. рыхлый, заметен зазор между сульфидной окалиной и металлом	не набл.
Cu—S	400—500	0,5—6	Наружн. слой CuS	Есть	(110) ‖ н.п.	Высок.		Во внутр. слое не набл., на границе наружн. и внутр. слоев набл.
			Внутр. слой Cu_2S	—	—	—	То же	
Cu—Se	450—560	2—10	Cu_2Se	Есть	[110] ⊥ н.п.	Игольчат. типа	Оч. слаб.	Не набл.
Cu—Te	600	20	Cu_2Te	»	[010] ⊥ н.п.	То же	» »	» »
Cu—P	370—390	3	Cu_3P	Есть	(101) ‖ н.п.	Низк.	Слаб.	» »
Cu—P	450	8—24	Наружн. слой Cu_3P***	Не набл.	—	—	Прочн.	Набл.
Cu—Si	800	25—35	Наружн. слой $Cu_{15}Si_4$	» »	—	—	»	»
Cu—Zn	400—425	25	Наружн. слой γ-фаза***	» »	—	—	»	—
			Средн. слой β-фаза	—	—	—	»	—
			Внутр. слой α-фаза	—	—	—	»	—
Cu—Zn	580	9—48	Наружн. слой γ-фаза	Есть	(111) ‖ н.п.	Высок.		Набл.
			Средн. слой β-фаза***	»	(111) ‖ н.п.	»		Не набл.
			Внутр. слой α-фаза	—	—	—		—
Cu—Zn (из γ-латуни)	700	30	Наружн. слой γ-фаза	Есть	(111) ‖ н.п.	Высок.	Оч. прочн.	Набл.
			Средн. слой β-фаза	—	—	—		—
			Внутр. слой α-фаза	—	—	—		—
Cu—Zn (из α-латуни)	800	30	α-фаза	Есть	(011) ‖ н.п.	Низк.		Набл.

* н.п. — наружная поверхность образца.
** Данные взяты из [11].
*** Внутренние слои не исследовались.

сталлизации (в исходной меди текстуры не было). Рекристаллизация здесь, очевидно, является следствием самонаклепа из-за объемного увеличения при вхождении Zn в кристаллы Cu. Наличие в этих опытах наклепа и рекристаллизации подтверждается рентгенографически (астеризм пятен, появление особо крупных пятен на рентгенограммах) и металлографически.

В связи с этим можно полагать, что текстуры, образующиеся в слоях продуктов реакции при больших давлениях пара цинка (в слоях β- и γ-фаз), являются текстурами ориентационного соответствия, т. е., в отличие от простых случаев такого рода ([16]), здесь перекристаллизация в зоне превышения предельной концентрации низшей фазы происходит на основе уже текстурованных кристаллов с соблюдением ориентационных и размерных соответствий.

Повидимому, в данном случае впервые вскрыт механизм образования столбчатых зон перекристаллизационной диффузии, обладающих текстурой, в отличие от ранее исследованных более простых явлений образования столбчатых зон без текстуры ([16]). Наблюденный нами эффект «диффузионного самонаклепа» при образовании твердого раствора является в некотором роде обратным тому эффекту, который наблюдался рядом авторов ([14], [15], [17]), и заключается в образовании макропор в толще твердого раствора, из которого с большей скоростью диффундирует один компонент, нежели успевает извне продиффундировать другой.

Институт физики металлов
Уральского филиала
Академии наук СССР

Поступило
28 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Архаров, Окисление металлов при высоких температурах, 1945. [2] В. И. Архаров, Тр. Инст. физ. металлов Уральск. филиала АН СССР, в. 12, 94 (1949). [3] В. И. Архаров, Тр. Всесоюзн. совещ. по примен. рентг. лучей, 1949, стр. 57. [4] В. И. Архаров, Изв. АН СССР, ОТН, № 1, 127 (1946). [5] В. И. Архаров, М. И. Симонова, Сборн., посвящ. 70-летию акад. Иоффе, Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 437. [6] В. И. Архаров, Е. Б. Бланкова, М. И. Симонова, ЖТФ, **24**, 667 (1954). [7] В. И. Архаров, Тр. Инст. физ. металлов Уральск. филиала АН СССР, в. 11, 5 (1950). [8] В. И. Архаров, З. П. Кичигина, там же, стр. 14. [9] В. И. Архаров, З. П. Кичигина, там же, стр. 26. [10] В. И. Архаров, Г. П. Лучкин, ДАН, **83**, 837 (1952). [11] А. И. Архаров, З. П. Кичигина, ЖТФ, **18**, 215 (1948). [12] В. И. Архаров, А. А. Пеньтина, Тр. Инст. физ. металлов Уральск. филиала АН СССР, в. 16 (1954). [13] В. И. Архаров, С. Мардешев, ДАН, **95**, 517 (1954). [14] A. D. Smigelskas, E. O Kirkendall, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., **171**, 13 (1947) (цит. по [15]). [15] H. Bücke, J. Blin, J. Inst. Metals, **80**, 385 (1952). [16] В. И. Архаров, С. И. Ивановская, С. А. Немнонов, Тр. Инст. физ. металлов Уральск. филиала АН СССР, в. 11, 72 (1950). [17] Ф. А. Санталов, ЖФХ, **15**, 807 (1941).