ДИФФУЗИЯ В ТВЕРДЫХ МЕТАЛЛАХ [1])

Р. Ф. Мейль, Питтсбург, США

Среди различных важных вопросов физической металлургии редкий вопрос имеет бо́льшее значение, чем вопрос о диффузии в твердых металлах. Явления диффузии тесно связаны со многими основными проблемами металлического состояния, но, кроме того, процесс диффузии имеет и первоочередное практическое значение. Образование сплавов посредством спекания металлических порошков, впервые примененное Фарадеем и Стодартом [2)] [81] в 1820 г. и в более поздние годы исследованное Мазингом [187, 189] и другими, послужило поводом к развитию специальных сплавов вроде карболоя, элькона [68] и пр. и недавно было применено для производства сплавов благородных металлов для электрических контактов [182].

Прежние работы по цементации [8,97] послужили поводом к подобным же работам по улучшению металлических поверхностей посредством диффузии внутрь их различных металлов и металлоидов и к развитию таких процессов, как шерардизация, хромирование, азотирование и процессы образования биметаллов [218].

Однако процесс диффузии имеет еще более широкое значение: гомогенизация ликвированных сплавов, скорости превращения и выделения и в связи с этим, например, скорость твердения стали или старение сплавов типа дуралюмина зависят в большей или меньшей степени от скорости диффузии. Так как диффузия, очевидно, связана с атомными движениями, то скорость диффузии определяется возможными энергетическими состояниями атома и тесно связана с вопросами физики твердого состояния. Судя по небольшой скорости диффузии в неорганических солях и по отсутствию диффузии в минеральных и горных породах в течение геологических периодов, считалось, что диффузия в твердом состоянии должна протекать бесконечно медленно по сравнению с диффузией в жидком состоянии. Однако Спринг [255—257] в 1884 г. указал, что металлы могут проникать друг в друга путем диффузии; и действительно, хотя

---

[1]) Trans. A. I. M. E, 122, Inst. Metals Division, 1936, стр. 11, лекция на съезде Institute of Metals Division, 1936, перевод под ред. С. Т. Конобеевского.

[2]) Библиография помещена в конце статьи.

еще ранее было показано, что C быстро проникает в γ-Fe, однако высокий коэфициент диффузии Au в Pb, измеренный Робертс Аустеном в 1896 г., был неожиданностью. В последующие годы исследование диффузии было скорее спорадическим, но растущий интерес к электропроводности кристаллических солей побудил предпринять исследования, которые вскоре дали ряд значительных трудов по диффузии металла. Это в сочетании с быстрым успехом физической металлургии во всех ее разделах и признанием практического значения вопроса о диффузии дало большое количество сведений, которые, хотя и не являются достаточно полными для того, чтобы их можно было считать исчерпывающими, все же достаточно интересны и ценны для того, чтобы быть подвергнутыми критическому обзору.

Методы

Современная количественная трактовка диффузии в твердых металлах основана на законе Фика[82], выведенного по аналогии с законом Фурье для теплового потока. В нем распространение растворенного вещества рассматривается как аналогичное движению теплоты. Стефан для решения уравнения Фика и применил их к измерениям диффузии в жидких растворах, проделанным Грахамом[99], доказав, что ход диффузии соответствует закону Фика. Стефан составил таблицы, облегчающие вычисление коэфициента диффузии в тех экспериментальных условиях, при которых были получены данные Грахама. Позднее эти таблицы были дополнены Кавальки[167] и Иостом[154]. Математическая трактовка диффузии была также несколько дополнена нижеуказанными авторами. Закон Фика гласит

$$dm = DA\frac{dc}{dx}dt, \qquad (1)$$

где dm есть измеренное в граммах количество растворенного вещества, диффундирующее в течение времени dt при наличии (и в направлении) градиента концентрации $\frac{dc}{dx}$ через площадь A, выдержанную в квадратных сантиметрах. Таким образом D есть фактор пропорциональности, обозначаемый как коэфициент диффузии. Он выражает в граммах количество вещества, диффундирующего в течение одной секунды через площадь в 1 $см^2$ при градиенте концентрации в одну единицу. Он имеет размерность квадрата длины, деленного на время, как видно из уравнения (1), но может быть также выражен в $см^2$/день или $см^2$/сек.

Из уравнения (1) мы выводим дифференциальное уравнение

$$\frac{dc}{dt} = D\frac{d^2c}{dx^2}, \qquad (2)$$

в котором D предполагается независящим от концентрации, — предположение, не оправдывающееся ни для жидкого, ни для твердого растворов. Уравнение (2) может быть разрешено для различных

граничных условий, которые ставит эксперимент. В виде примера мы можем взять оригинальный метод Стефана (использовав при этом таблицы Кавальки), при котором происходит диффузия из слоя раствора шириной $2x$ в чистый растворитель шириной $6x$ (общая ширина слоя $8x$). При этих условиях после известного периода времени растворенное вещество распространяется через разграничивающую поверхность, и концентрация в первоначальном ($2x$) слое уменьшается. Таблицы Кавальки дают величины $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ (обозначения прежние) для концентрации каждого из слоев x, определенной анализом[1]). Если найдено соответствующее значение $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, то D может быть вычислено, так как x и t известны. Расхождение в величинах D для различных слоев указывает, что D меняется с концентрацией. Ван-Орстранд и Деви[210] решили уравнение (2) для диффузии из насыщенного раствора, содержащего нерастворившееся вещество (концентрация неизменна в течение всего эксперимента), в чистый растворитель, и получили уравнение

$$c = c_0\left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\omega^2}\,d\omega\right], \tag{3}$$

где c есть концентрация растворенного вещества в любой точке по направлению диффузии, удаленной от разграничивающей поверхности на расстояние x, c_0 — концентрация насыщения, а ω — переменная интегрирования. Величина справа от знака минус есть функция погрешностей Гаусса Ф, обозначаемая как интеграл вероятности в математических таблицах; значения ее можно найти в таблицах. Мы можем переписать уравнение (3)

$$c = c_0\left[1 - \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]. \tag{4}$$

Таким образом химический анализ состава в ряде точек должен дать величины c, которые вместе с c_0 могут быть использованы для численного определения функции ошибок Ф, и, следовательно, при известных x и t может быть вычислено D. Рис. 1 изображает диаграмму концентрация — глубина слоя, то есть кривую распределения для заданной величины D и t, и отклонения от этого типа кривой должны представлять зависимость D от c (часто обозначаемые в литературе как отклонения от закона Фика) или указывать на фазовые превращения, сопровождающие диффузию (рис. 7).

Диффузия через разграничивающую поверхность из столбика раствора бесконечной длины, т. е. в действительности в системе,

---

[1]) Так как для данной задачи концентрация c есть определенная функция величины $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$. *Ред.*

в которой концентрация на отдаленном конце столбика раствора остается неизменной, а на противоположном конце столбика (растворитель) остается равной нулю, может быть определена посредством уравнения

$$c = \frac{c_0}{2}\left[1 - \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]. \qquad (5)$$

Ни одно из этих уравнений не предусматривает вариации D с концентрацией, хотя в действительности систематическое изменение значений D с увеличением x на это указывает. Однако едва ли необходимо указывать значение D для концентраций, имеющих место в той или иной точке x: скорее, можно приблизиться к истинному значению D для отдельных концентраций, беря насколько

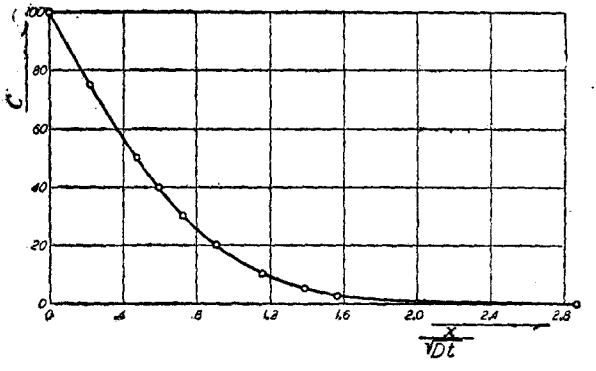

Рис. 1. Ход функции в уравнениях (3) и (4), представляющий кривую распределения концентрации

можно малые разности концентраций $c - c_0$. Изменяемость D с концентрацией обычно не учитывалась в работах по диффузии в твердых телах, и опубликованные данные в большинстве случаев следует рассматривать как средние для концентраций между наблюдавшимися значениями c и c_0 [1]).

Матано [195] придает уравнению (2) формулу

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx}\left(D\frac{dc}{dx}\right), \qquad (6)$$

которая непосредственно учитывает зависимость D от c. Он дает решение этого уравнения для граничных условий уравнения (5). Для этого необходимо сделать предположение о зависимости от переменных или c или D. Матано принимает, что c является функцией $\frac{x}{\sqrt{t}}$, и получает решение, которое позволяет ему вычислить

[1]) Нернст недавно обнаружил изменение D с концентрацией в жидких системах [207].

единое значение D для диффузии как раствора, так и растворителя при любой концентрации.

Из данных Грубе и Иеделе[107] (рис. 2) он вывел кривую D в функции концентрации, представленную на рис. 3. На рис. 2 Матано указывает положение граничной поверхности для того, чтобы показать, что число атомов Cu и Ni, продиффундировавших с каждой стороны, одинаково. Это, повидимому, необходимо для твердых растворов замещения, так как неравный перенос ведет к абсурдным следствиям. Выбор решений уравнения (2) на основании точности совпадения с экспериментальными данными без учета граничных условий является ничем не оправдываемым методом, хотя он и применяется. Первоочередное значение имеет точное соблюдение граничных условий. Многие кривые концентрации не могут быть использованы для вычисления коэфициента диффузии вследствие неясности в природе граничных условий, в особенности, если последние относятся к концентрации, а также еще вследствие фазовых превращений, которые не могут быть соответственно охвачены математическим путем[105, 108, 109].

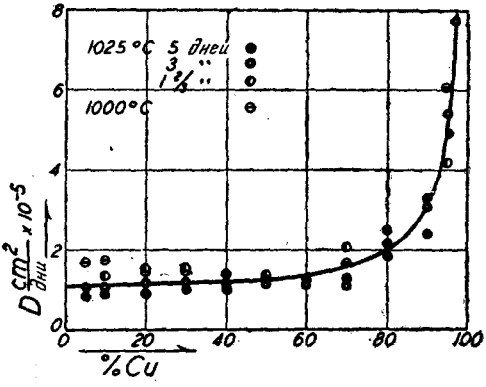

Рис. 2. Кривые распределения меди и никеля, показывающие составы на различном расстоянии от разграничивающей поверхности[107]

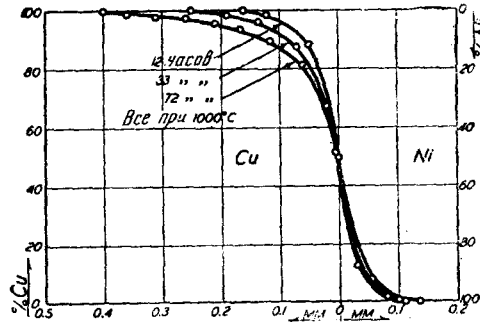

Рис. 3. Диаграмма коэфициента диффузии как функции концентрации для системы медь — никель[195]

Некоторые специальные технические подробности заслуживают особого внимания.

Данн[70, 71] определил D для диффузии Zn в α-латуни, испаряя Zn в вакууме и измеряя потери в весе[1]). Данн принял, что концентрация Zn на поверхности равна нулю и что только скорость

[1]) Анализ [illegible] проводилась у нас В. С. Бугаковым и В. Д. Нескучаевым[41]. *Ред.*

диффузии Zn к поверхности определяет скорость потери Zn (но не сама скорость испарения). Этот метод не вполне надежен вследствие усадки образца и, следовательно, смещения поверхности раздела. Растрескивание поверхности во время децинкофикации, по всей вероятности, также влияет на вычисленный коэфициент диффузии [79, 274, 284], хотя данные Данна хорошо согласуются с измерениями, произведенными другими способами. Изучение скорости диффузии C или N в Fe путем реакции с науглероживающими или азотирующими газами или скорости удаления этих элементов посредством реакции с обезуглероживающими или денитрирующими газами заключает в себе подобное же предположение о скорости реакции (науглероживания или обезуглероживания) поверхности, принимаемой почти мгновенной по сравнению со скоростью диффузии в твердом металле; в некоторых случаях желательно было бы подтверждение этого предположения. Работа Броуер, Ларсен и Шен является интересным примером определения скорости диффузии (O в γ-Fe) по скорости удаления диффундирующего элемента посредством реакции с H на поверхности. Вполне очевидно, что эти методы мало пригодны для точного анализа D в зависимости от c, для чего более пригодными являются кривые распределения концентрации по глубине. Метод радиоактивных изотопов (см. многочисленные работы Гевеши и Зейта) является также специальным приемом [1]), как и техника термионной эмиссии, о которых будет говориться дальше. Методы эти обычно употребляются для небольших концентраций растворенного вещества.

Методы, связанные с усреднением, например, те, в которых измеряются сопровождающие диффузию изменения в электропроводности [7, 38, 39, 269] или в параметре решетки [192, 193] в образцах, построенных посредством переменного отложения путем электролиза чередующих слоев двух диффундирующих металлов, оказываются недостаточно надежными, так как результаты не совпадают с результатами, полученными более ортодоксальными методами [2]).

Для построения кривых распределения концентрации по глубине и, таким образом, коэфициента диффузии может быть применен любой метод определения концентрации. Обычно применяется простой химический (или спектроскопический) анализ, и он заслуживает предпочтения, но определение с помощью рентгеновских лучей параметра решетки также вполне удовлетворительно, особенно в тех системах, где параметр резко изменяется с концентрацией. Специальные методы, в которых определяется лишь единственная

---

[1]) Развитие искусственных радиоактивных элементов весьма расширяет возможности этого способа; до настоящего времени он был ограничен Pb, Tl, Bi и их сплавами.

[2]) Расхождение здесь зависит часто не от ненадежности методики, а от тех особых условий, в которых протекает диффузия в тонких слоях. Показано, что в тонкослойных образцах коэфициент диффузии сильно повышается за счет пластической деформации, возникающей при нагреве. *Ред.*

концентрация в определенной точке (и соответствующая величина x), например, на внешней поверхности диффундирующей пары с помощью рентгеновских лучей или с помощью заранее заданного предела сопротивления коррозии, являются точными, но не дают полной кривой распределения и потому не могут дать и сведений об изменении D с c.

Сравнительно немногие коэфициенты диффузии из тех, что опубликованы, заслуживают доверия. Те из них, которые, повидимому, не подлежат сомнению, собраны в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Уравнение Дешмана—Лэнгмюра в применении к экспериментальным данным по диффузии

Раствори-тель	Растворяемый элемент	Q	
		Из кривых диффузия — температура	из уравнения Дешмана — Лэнгмюра
Cu	Zn (9,58%)[70]	41,700	41,000[a]
	Zn (29,08%)[7]	41,700	38,000[a]
	Sn (10%)[196]	40,200	40,000
Pb	Pb (самодиффузия)[239]	27,900	24,400
	Sn^{244}	24,000	23,200
	Tl^{244}	21,000	22,380
	Bi^{244}	18,600	21,900
	Cd^{238}	18,000	19,970
	Ag^{244}	15,200	15,700
	$Au^{220-222, 210, 237}$	13,000	13,300
Ag	Au^{156}	57,600	57,000
W	Th (зерна W малы)[85]	94,000	96,700
	Th (зерна W велики)[85]	94,450	118,200
	U^{75}	100,000	100,500
	Ce^{75}	83,000	82,700
	Zr^{75}	78,000	77,400
	Yt^{75}	68,000	70,100
γ-Fe	N^{24}	34,600	38,100
	C^{213}	36,000	36,700

Вычисленное Денном (Dunn) Q неправильно ввиду ошибки при пользовании единицами. Правильные величины даны в таблице.

Металлургу вполне ясно, что тесный контакт между двумя диффиндирующими телами у разграничивающей поверхности имеет большое значение при определении степени проникновения, особенно когда проникновение достигается путем обжига металла, помещенного в порошок, как при хромировании или при изготовлении биметалла. Какие-либо препятствия у разграничивающей поверхности, даже тонкие пленки окиси, если они не растворяются тотчас же во время диффузии при отжиге, или частицы шлака уменьшают

разграничивающую поверхность соприкосновения [фактор A в уравнении (1)], давая для степени проникновения и для вычисляемых коэфициентов диффузии неправильно низкие значения (рис. 4). Недавно вышедший объемистый труд Барденгейера и Мюллера[14] по диффузии распыленных металлических покрытий иллюстрирует этот факт. Присутствие восстановителя или флюса выражается в противодействии тормозящему влиянию окиси или шлака, хотя, конечно, один флюс может лишь частично противостоять этому влиянию. Обычно для перенесения атомов необходим действительный атомный контакт, но этого не всегда легко можно достигнуть. Электроосаждение является наиболее целесообразным методом, если принимаются предосторожности, чтобы помешать образованию пленок окиси, но метод этот не всегда применим, особенно, когда требуется диффузия из одного сплава в другой. Когда диффундирующий металл обладает ощутимой упругостью пара, перенос атомов облегчается переходом через газовую фазу, и, безусловно, этот способ переноса имеет место во многих случаях, когда этого и не подозревают, хотя едва ли можно думать, как это иногда утверждали, что перенесение через фазу пара существенно для всех процессов диффузии. Конечно, диффузия в сплавах во время гомогенизации или при распаде происходит без участия газовой фазы. Механические способы, при которых две поверхности приводятся в тесный контакт посредством прокатки или протяжки, были мало использованы, хотя они имеют особые преимущества, разрушая оксидные барьеры. Коэфициент диффузии значительно изменяется с температурой. Это изменение может быть представлено следующим показательным уравнением:

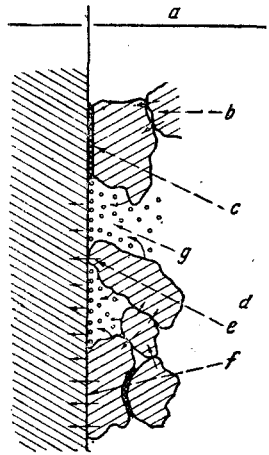

Рис. 4. Диаграмма, показывающая факторы, влияющие на диффузию из металлического порошка в массивный металл.

a — диффундирующий материал в порошкообразной форме, b — вторичная диффузия, c — окись или неметаллическое загрязнение, d — первичная диффузия, e — плохой контакт, f — хороший контакт

$$D = Ae^{-\frac{b}{T}}, \tag{7}$$

где T есть абсолютная температура, A и b — постоянные. В логарифмической форме получается

$$\ln D = \ln A - \frac{b}{T}. \tag{8}$$

Это уравнение дает прямую линию, если $\ln A$ откладывать против $\frac{1}{T}$, при этом b определяет ее наклон. Это ясно показано на рис. 5, где нанесены данные измерения диффузии Pb в Au. Все результаты,

полученные до сих пор по диффузии в металлических системах, подчиняются этому закону [1]), хотя данные эти могут считаться еще недостаточно полными и ограниченными слишком узким температурным интервалом для того, чтобы быть вполне надежными [2]).

Физика

Поскольку диффузия состоит в обмене атомами между двумя кристаллическими решетками, механика процесса должна учитывать кристаллические решетки и их энергию. Для того чтобы представить картину необходимого перенесения атомов, было предложено много теорий. Розенгайн [224] принимал согласованное скольжение, происходящее таким способом, что соседние кристаллические блоки смещаются, и атомы, бывшие до того соседями в одной атомной плоскости, расходятся далеко друг от друга. Однако эта картина, повидимому, не ведет к необходимому в данном случае направленному перемещению, и экспериментальные данные не подтверждают этой теории. Френкель [88], пытаясь избежать трудностей, которые могут возникнуть на основании простой перестановки атомов решетки, предполагал, что атомы должны быть сорваны („диссоциированы") из своих положений в решетке и становятся подвижными в промежутках решетки, вновь в конце концов устанавливаясь („ассоциируясь") в новых положениях. Смекаль [248] предполагал, что атомы могут мигрировать только в промежутках и особенно внутри искаженных и мозаичных мест в решетке, и указал ряд отдельных процессов, которые в целом основаны на процессах переноса внутри решетки. Однако, как мы увидим в дальнейшем, роль мозаики в диффузии еще очень не достоверна. Лэнгмюр [148, 224], с другой стороны, предположил простое циклическое перемещение атомов, включая сюда же и атомную перестановку в отдельных узлах решетки, а Браунбек [33] для объяснения электропроводности солей развил теорию на основе простой перестановки атомов в узлах решетки. Едва ли необходимо в настоящий момент итти дальше этого представления, чтобы объяснить все же весьма ограниченные имеющиеся данные.

Колебания атомов около их средних положений в решетке, распределение частот и граничная максимальная частота, так же как возрастание их амплитуд и энергии с температурой представляют необходимую динамическую основу для подвижности атомов. Дешман и Лэнгмюр [76] применяли по аналогии с трактовкой кинекики химических реакций, что атом должен обладать минимальной энергией для того, чтобы перескочить окружающий его потенциальный барьер, и что вероятность изменения места для какого-либо

---

[1]) Оуэн и Пикап вывели подобные же уравнения для взаимной диффузии смешанных металлических порошков [211, 212].

[2]) Данные по электропроводности твердых солей указывают на зависимость A от T, но для диффузии в металлических системах нет указаний на подобную зависимость [248].

атома (в аналогичном случае химических реакций вероятность реактивного столкновения) пропорциональна выражению

$$e^{-\frac{E}{kT}}, \tag{9}$$

где k — больцмановская постоянная. Для одного грамм-атома это дает

$$e^{-\frac{Q}{RT}}, \tag{10}$$

где R есть газовая постоянная, а Q — энергия переноса 1 $г$ атома. Исходя из этого, Дешман и Лэнгмюр предложили следующее общее уравнение диффузии:

$$D = \frac{Q}{Nh}\delta^2 e^{-\frac{Q}{RT}}. \tag{11}$$

Здесь Q обозначает теплоту диффузии, аналогичную теплоте активации в химических реакциях, N — число Авогадро, h — планкову постоянную, δ — межатомное расстояние; остальные обозначения прежние [1]). Уравнение (11) часто пишут упрощенно:

$$D = Ae^{-\frac{Q}{RT}}, \tag{12}$$

что является иной формой выражения (7).

Проверка формулы (11) затруднена вследствие недостаточности надежных коэфициентов диффузии. Следует заметить, впрочем, что данные, заслуживающие наибольшего доверия, находятся всегда в согласии с формулой (11), за исключением систем некубических металлов [248], к которым уравнение (11) неприменимо. Табл. 1 содержит значения Q, выведенные графически по зависимости логарифма коэфициента диффузии от обратной абсолютной температуры. Сходство вычисленных и полученных из измерения величин подтверждает формулу (11). Отступления велики, лишь в тех случаях, где опытные данные сомнительны. Применение уравнения не ограничено твердыми растворами замещения, где диффузия может происходить только путем перестановки атомов, но также хорошо распространяется и на твердые растворы включения (C в γ-Fe), где диффузия происходит путем внедрения в промежутки между атомами. Последний результат кажется несколько удивительным ввиду существенного различия в способе атомного переноса в этих обоих случаях. Хотя нельзя окончательно утверждать, что уравнение Дешман—

---

[1]) Возможность нового подхода к вопросу, основанного на волновой механике, была недавно освещена в работах Герни и Кондона [110] и Биттера [18]. Атом здесь несколько парадоксально имеет конечную вероятность перехода через потенциальный барьер, хотя его энергия для этого недостаточна. Это приводит к подобной уже описанной трактовке явлений диффузии.

Лэнгмюра оправдывается во всех случаях ввиду недостаточности опытных данных, однако нельзя не разделить удивления перед его научным и практическим значением[1]). Взглянув на формулу, мы видим, что достаточно знания всего одного коэфициента диффузии при какой-нибудь единственной температуре, чтобы вычислить Q, так как остальные величины представляют собой известные константы (δ может быть найдено легко по данным для чистых компонентов). Наоборот, если Q определено, то D может быть вычислено для любой температуры. Так например, процесс цементации или гомогенизации может быть рассчитан для любой температуры на основе изучения процесса при какой-нибудь одной.

Связывая скорость атомной перестановки с энергией активации тем же приемом, что и Дешман и Лэнгмюр, Брауне[34] привел в соответствие эту энергию с теорией плавления Линдеманна и вывел для коэфициента диффузии выражение

$$D = Ae^{-\frac{3b^2T_s}{T}}, \tag{13}$$

где b — константа, значение которой колеблется от 1 до 2 для разных металлов, T_s — абсолютная температура плавления, A — также константа.

Ф. Лимпт[183, 184] развил эту теорию и вывел „время скачка", долю атомов, меняющихся местами в одну секунду, а также число колебаний, совершаемых атомом, прежде чем покинуть свое место. Он вывел уравнение

$$D = \frac{8}{3\pi}\nu\delta^2 e^{-\frac{3b^2T_s}{T}}, \tag{14}$$

в котором ν—характеристическая (монохроматическая) частота. Таким образом значение ν может быть вычислено по D; оно находится в согласии по порядку величины со значением ν, выведенным из уравнения Линдемана[2]). Уравнение, выведенное Полани и Вигнером[216], вполне сходится с формулой Дешман—Лэнгмюра. Дальнейшее развитие этих формул встречает затруднения в неполноте физической теории металлической решетки и в недостатке хороших экспериментальных данных по диффузии[3]).

---

[1]) Гевеши[130] сравнил данные по диффузии в солях с уравнением Дешман—Лэнгмюра. Иост[16] недавно исследовал применимость величины $\frac{Q}{Nh}\delta^2$ к неорганическим солям.

[2]) Ван-Лимпт применял эти методы к рекристаллизации, которая, как и диффузия, зависит от подвижности атомов и, таким образом, от энергетических состояний[183]. Работа Тамманна[260, 263 267] по слипанию металлических порошков при нагреве также относится к явлению, родственному диффузии.

[3]) Некоторые исследователи пытались доказать влияние давления на скорость диффузии[54], но безуспешно[210, 237]; возможно, что для демон-

Самодиффузия

Простейшим видом диффузии является самодиффузия, т. е. диффузия атомов в их собственной решетке. Техника определения коэфициента самодиффузии была разработана Гевеши [102, 103, 131, 136, 239] и состояла в том, что поверхность Pb загрязнялась радиоактивным изотопом свинца ThB и прослеживалась диффузия изотопа внутрь свинца с помощью простого измерения радиоактивности поверхности образца посредством электроскопа. Радиоактивность уменьшается, когда ThB диффундирует с поверхности; коэфициент диффузии определяется методом, разработанным Фюрсом[901]). Полученные данные приведены в табл. 1 и 2.

Скорость диффузии

Многие идеи, лежащие в основе современных представлений о диффузии твердых металлов, берут начало в работах Тубандта, Иоффе, Иоста, Гевеши и других по электропроводности твердых неорганических соединений. Было доказано, что электропроводность кварца[150, 294] и особенно таких солей, как PbJ_2, носит целиком или частично электролитический характер и сопровождается транспортом ионов, так что электропроводность оказывается пропорциональной скорости диффузии иона или ионов. Таким образом мы можем представить изменение электропроводности с температурой посредством уравнения, подобного уравнению (12), где электропроводность λ заменяет D, а постоянная A становится другой постоянной. Подобное уравнение может быть применено там, где лишь один ион является подвижным, как в αAgJ, αCuJ и т. д. Когда оба иона подвижны, требуется два показательных члена, каждый со своим собственным характеристическим значением. Например, для PbJ_2 при температуре недалеко от точки плавления мы имеем[132, 133, 134]

$$\lambda = 9 \cdot 70 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-\frac{8760}{RT}} + 1{,}5 \cdot 10^{-5} e^{-\frac{30\,000}{RT}}. \qquad (15)$$

Величина Q в уравнении электропроводности или диффузии представляет энергию, необходимую для того, чтобы вырвать грамм-атом из решетки и сделать его подвижным (энергия разрыхления). Это „разрыхление", конечно, в основном вызывается непосредственно тепловыми колебаниями, но Фаянсом[80] и Гевеши[129, 130] было указано, что нормальная полярность таких ионных решеток частично

страции этого влияния требуются весьма высокие давления. Комбинация техники высоких давлений Бриджмэна и радиоактивного метода для измерения диффузии дала бы здесь положительные результаты.

[1]) Этот метод также был применен для определения скорости самодиффузии ионов Pb в твердых солях [131, 132, 133]. При пользовании радиоактивными излучениями могут быть измерены величины D до 10^{-12} $см^2$ в день.

нейтрализуется, и электростатические силы решетки оказываются ослабленными вследствие увеличения числа столкновений (сближений) колеблющихся ионов и получающегося в результате взаимного проникновения электронных оболочек. Это дает ослабление связей в решетке, зависящее от присущей ионам бо́льшей или меньшей поляризуемости и деформируемости. Степень „разрыхления" высока, когда деформирующая сила катиона и способность к деформации аниона велики, т. е. когда электронное сродство катионов велико, а таковое анионов мало, как у AgJ. Подвижность Ag в его солях увеличивается, когда мы переходим от нитрата через серию уменьшающихся по силе анионов к теллуриду. Так как во всех расплавленных солях связи полностью освобождены, мы можем ожидать небольшого различия в их электропроводности, что и наблюдается. Но степень разрыхления (освобождения) в твердом состоянии изменяется в широких пределах. Качественным показателем степени освобождения в данном твердом веществе можно считать отношение электропроводности выше и ниже точки плавления. Когда это отношение велико, твердое вещество мало освобождено, а когда оно мало, то освобождение значительно. В случае αAgJ связи в твердом веществе так сильно ослаблены, что его электропроводность даже на 10% больше, чем таковая расплава, но в явно полярных солях отношение это очень велико, как в NaCl, где оно составляет 10^5.

То, что наблюдается в сплавах, повидимому, согласуется с этой точкой зрения. Хотя влияние образования сплава и особенно твердого раствора на распределение валентных электронов, а также на состояние ионизации и деформации чрезвычайно трудно поддается изучению, все же хорошо известно, что такой эффект существует. Классический труд Креманна[173] об электролизе жидких сплавов и недавно вышедшая работа Зейта по электролизу твердых сплавов являются прямыми экспериментальными доказательствами частичной ионизации в сплавах[1]). Экспериментальные данные о диффузии в Pb весьма поучительны. Скорость самодиффузии в Pb выше точки плавления гораздо больше, чем скорость самодиффузии ниже точки плавления (коэфициент 40 000); таким образом решетка очень мало ослаблена. Так как известно, что электронная структура ThB идентична таковой Pb, то диффузия ThB не сопровождается каким-либо химическим эффектом. Однако, когда Sn диффундирует в Pb, его атомы передвигаются в атомной решетке, несколько отличной по своей химической природе, и вызванный химическим сродством эффект — поляризация и деформация атома — выражается в разрыхлении решетки и соответственно больших величинах D и меньших величинах Q. Этот эффект становится еще более заметным, когда химическое различие увеличивается, как это ясно показывают дан-

---

[1]) Зейт и Кубашевский показали, что твердые растворы C в γFe, Au в Pb и Au в Pd могут быть подвергнуты электролизу, причем C переходит к катоду, а Au в обоих случаях — к аноду [162].

ные Гевеши и Зейта[134,135,238,242,244], представленные в табл. 2 и на рис. 8.

Мы можем отметить, что скорость диффузии увеличивается и теплота диффузии уменьшается, когда различные диффундирующие элементы становятся все более и более химически отличными от Pb, и[1]) когда вместе с тем твердая растворимость уменьшается (хотя и не исчезает), различие в точках плавления увеличивается, а в атомных радиусах уменьшается. Ф. Н. Райнс[204] недавно доказал, что скорость диффузии в твердых растворах α в системах Cu—Sn, Cu—Si, Cu — Al и Cu — Zn уменьшается в установленном порядке, т. е. уменьшается при увеличивающемся химическом родстве двух диффундирующих элементов. Этот общий подход к разрешению вопроса, охватывающий диффузию в системах, аналогичных по своей структуре, Cu, Ag и Au с элементами подгруппы *B*, кажется исключительно привлекательным, особенно если принять во внимание соотношения, недавно открытые Юм-Розери[145,146], между концентрацией валентных электронов и температурой ликидуса и солидуса, а также в связи с новейшей классификацией металлов[146] и с термодинамической трактовкой твердых растворов[246].

Когда решетка Pb нарушается посторонними атомами в твердом растворе, скорость самодиффузии возрастает. Так, атом Au мал, и его валентный электрон крепко связан; при сплавлении с Pb,

ТАБЛИЦА 2

Диффузия металлов в свинец

Металл	Au	Ag	Cd	Bi	β-Tl	β-Sn	самодиффузия
D см²/сек при 285°C	$4{,}6\cdot10^{-6}$	$9{,}1\cdot10^{-8}$	$2\cdot10^{-9}$	$4{,}4\cdot10^{-10}$	$3{,}6\cdot10^{-10}$	$1{,}6\cdot10^{-10}$	$7\cdot10^{-11}$
Q	13,000	15,200	18,000	18,600	21,000	24,000	28,000
Кристаллическая система растворенного вещества	гр.-ц. к.	гр.-ц. к.	гекс. ком.	ромб.	гр.-ц. к.	тетр.	гр.-ц. к.
Максимальный твердый раствор атомных %	0,05	0,12	1,7	35	79	29	100
Атомные радиусы, Å	1,44	1,44	1,52	1,82	1,71	1,58	1,74
Точки плавления, °C	1063	960	321	271	303	232	327

[1]) Грахам[100] уже в 1861 г. отмечал, что при диффузии в водных растворах, когда Q мало, высокие величины D обычно связаны с небольшой зависимостью D от температуры.

атомы которого велики и обнаруживают меньшее электронное сродство, решетка Pb ослабляется, и скорость самодиффузии увеличивается[134]. Подобным же образом подвижность Ag увеличивается при сплаве с Sn[130]. Соотношение между точкой плавления и D и Q представляет особый интерес. Уравнение (13) было выведено Брауне для количественного определения этого соотношения. По мнению Брауне точки плавления могут быть приняты как соответственные

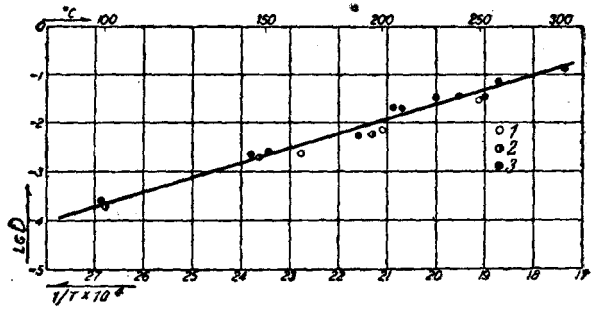

Рис. 5. Диффузия золота в свинец. *1* — Робертс- Аустин, *2* — Ван-Орстназ и Девей, *3* — Зейт и Этиолд

температуры для сравнения данных по диффузии, если только точки плавления не слишком близки друг к другу. Ф. Гевеши приближенно определил коэфициенты самодиффузии в элементах Ag, Au и W[135] [1]), которые вместе с измеренным коэфициентом диффузии для Pb показывают, что коэфициент диффузии при постоянной температуре находится в обратном отношении к абсолютным температурам плавления.

В отношении бинарных систем было сделано наблюдение, что коэфициент диффузии в обоих конечных твердых растворах является наибольшим в твердом растворе с более низкой точкой плавления; таким образом коэфициент диффузии Au в Pb в 26 000 раз больше такового Pb в Au[134] [2]). Металлурги знают, что твердая растворимость в двойной системе обычно бывает больше в металле с более высокой точкой плавления, и, таким образом, можно ожидать, что скорость диффузии в этих системах будет увеличиваться, по мере того

---

[1]) Эти вычисления были сделаны по данным для двойных изоморфных систем, принимая, что D для систем, составленных из химически близких атомов, не слишком отличается от коэфициента самодиффузии.

[2]) Кейль [161] в своей работе по диффузии Ag и Au в Pb делает вывод, что образующиеся твердые растворы являются твердыми растворами включения и что это объясняет высокие наблюдаемые значения D, основываясь на том, что твердый раствор C в γ-Fe этого типа показывает также высокий коэфициент диффузии. Это едва ли верно; попытка [204] определить природу этих твердых растворов с помощью этого измерения параметра Q для накаленных сплавов не дает результатов вследствие весьма малой твердой растворимости. Томпсон и Дерден [172] из наблюдений диффузии Ag — Au также вывели неправильное заключение, что этот твердый раствор принадлежит к типу включения.

как точки плавления будут расходиться и твердая растворимость уменьшаться. Соотношение между точкой плавления и коэфициентом диффузии подтверждается исследованиями Иоста [160] над системами Ag, Au с Pt и Pd, исследованием Матано[194] (системы PdCu, PdAg, PdAu) и особенно исследованиями Иеделе[147,194] над системами AuPt, AuPd и AuNi, согласно которым наибольшее различие в D с изменением концентрации происходит в системе AuNi, где точки плавления компонент сплава обнаруживают наибольшее расхождение. Недавняя работа Сена[247] может быть истолкована таким же образом. Рис. 3 иллюстрирует данное соотношение для системы Cu — Ni.

Влияние точки плавления также продемонстрировано в недавней работе Зейтца, в которой показано, что Bi, понижающий точку плавления Pb, увеличивает скорость самодиффузии, тогда как Tl, повышающий точку плавления, не увеличивает этой скорости. Эти исследователи показали, что данные Данна[70] о скорости диффузии Zn и в α-латуни различного состава (и с различной точкой плавления) могут быть сведены к обычной скорости диффузии, если данные эти отнести к соответствующим образом уменьшенной температуре. Мы можем вывести заключение, что: 1) скорость самодиффузии при данной температуре тем меньше, чем выше точка плавления металла, 2) в целом ряде сплавов с общим основным металлом, в таких, например, как свинцовые сплавы, описанные выше, скорости диффузии тем больше, чем выше точка плавления диффундирующего металла и 3) в бинарных системах скорость диффузии больше в металл с более низкой точкой плавления. Однако когда точки плавления в бинарной системе не слишком расходятся между собой, как в системе Cd—Pb, поляризация атома, повидимому, является решающим фактором, и здесь могут иметь место большие различия в коэфициентах диффузии. Диффузия в металлы низкой симметрии, с низкими координационными числами, повидимому, происходит менее быстро, чем в кубических металлах[55], и в этом случае сами отношения симметрии, повидимому, играют роль[129,130,134,135,148].

Весьма похоже, что высокие коэфициенты диффузии связаны с большой разностью в точках плавления, большой разностью в атомных размерах и малой степенью твердой растворимости, отражая существенное влияние поляризационной способности атомов и возникающей в результате расстройки и асимметрии, но и здесь, так же как и при подобных же попытках установления факторов, влияющих на твердую растворимость, истинная форма этого соотношения ускользает от точного определения.

Определение влияния третьего элемента на скорость диффузии открывает интересные возможности. Неоднократно было установлено, что Cr не диффундирует в Fe из порошка при температуре ниже 1100°C, если в сплаве не присутствует Si[14]. Однако не выяснено, выражается ли в этом собственно эффект третьего элемента, так как возможно, что Si действует здесь как раскислитель. Грубе[107] отметил, что 0,5% Mn в Ni уменьшают скорость диффузии Cu в Ni

до $^1/_4$ величины скорости диффузии в чистом Ni. И хотя размер зерна увеличивается в Mn-содержащем Ni, что может объяснить понижение скорости диффузии, все же влияние третьего элемента здесь налицо; независимо от причины, влияние это отмечено и должно быть учтено при гомогенизации медноникелевых отливок. Поскольку третий элемент, если он присутствует в достаточном количестве, значительно изменяет характеристики решетки, например размеры ячейки, эффект этого влияния легко понятен. Влияние небольшого процента третьего элемента является, однако, неожиданным. Грубе[109] нашел, что скорость диффузии W в плавленом вакууме Fe в четыре раза больше, чем в обычном электролитном Fe. Ямагучи[299] нашел, что Pb, Sn, Zn, Fe увеличивают скорость диффузии Zn в α-латунь, а Mn уменьшает таковую. Тамманн и Шонерт нашли, что скорость диффузии C в λ-Fe изменяется с чистотой Fe, то же самое нашел Брэмлей[23—31]. Он и его сотрудники открыли много неожиданных эффектов, среди которых мы можем упомянуть об эффекте, оказываемом O, который уменьшает скорость диффузии C в γ-Fe; тот же эффект оказывает S. Далее, C уменьшает скорость диффузии *P*, и удивительно то, что O увеличивает скорость диффузии N. Фрай[89] утверждает, что P и S скорее диффундируют в γ-Fe, когда они присутствуют одновременно, чем когда они присутствуют в отдельности. Фрич нашла, что одновременная диффузия Mg и Si в Al в соотношении, соответствующем соединению Mg_2Si, происходит быстрее, чем это соответствовало бы нормальной диффузии обоих компонент в отдельности. Возможно, что некоторые из этих случаев вызываются влиянием третьего элемента на размер зерна, ибо эта возможность обычно не принимается во внимание. Этот вопрос следовало бы изучить более обстоятельно, так как он может дать важные результаты для техники улучшения поверхности, особенно цементации и азотации также для гомогенизации, и, косвенно, как мы это увидим, для контроля скорости реакции в твердом состоянии.

Металлография

Условием для того, чтобы диффузия могла иметь место, является образование твердого раствора, как было предположено Гийэ[116] в 1914 г. Это приводит к ряду существенных металлографических следствий[1])[18]. Два металла диффундируют один в другой, образуя слои, равные числу стабильных фаз в бинарной системе при данной температуре. Скорость, с какой образуются эти слои, изменяется от слоя к слою и от системы к системе согласно соответственным коэфициентам диффузии[2]). Таким образом медь, сопри-

---

[1]) Многочисленные интересные отдельные наблюдения по диффузии весьма трудно свести вместе. Дэш собрал многие из более ранних наблюдений в интересном обзоре, опубликованном в 1912 г.

[2]) Имеется очень мало данных по скорости диффузии в интерметаллических фазах. Келер[171] сообщает, что Zn диффундирует в β-латунь скорее, чем

касающаяся с парами Zn при 400°, образует слои α-, β-, γ-, ε- и η-латуни, как указано было Илам [79]. Фазы ε, а также γ хрупки и ломаются при полировке; это свойство их в сочетании с трудностью травления этих фаз создает затруднение при распознавании этих фаз в образце, так что лишь фазы α, β и γ видны на рис. 6. Такие слои сплава были найдены в цинковых отожженных отливках, покрытых медью; слои эти были обнаружены даже после „отжига" при комнатной температуре [47, 217]; Ригг [219] показал, что четыре слоя образовывались при нагреве пары Fe — Zn до температуры на 100° ниже точки плавления Zn. Применяя эту технику, Гудсон [143] показал, что фаза β в системе Cu — Zn образуется при диффузии ниже 470°C и является, таким образом, ниже этой температуры стабильной; подобным же образом легко может быть разъяснена некоторая неясность в отношении непрерывности поля фаз [1]) в системе Al—Zn [230]. Ясно, что диффузия не может происходить в фазах, которые не имеют области твердой растворимости, и это обстоятельство может служить проверкой твердой растворимости, чем и пользовался Юм-Розери [144]. Состав диффузионных слоев определить нелегко, хотя и при качественном определении этот метод более полезен при изучении состава металли-

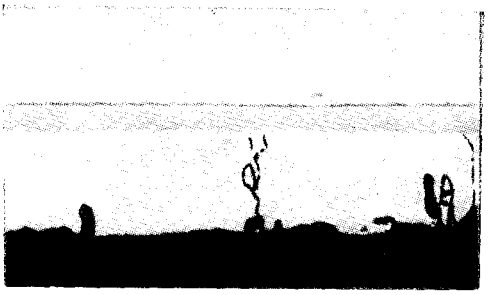

Рис. 6. Проникновение цинка в медь [205]

Cu, запакованная в порошок Zn; выдержана 150 час. при 400°; закалена. Не протравлена × 50. В верхней части имеется фаза α, в узкой полосе около центральной части β-фаза, белая γ-фаза у основания

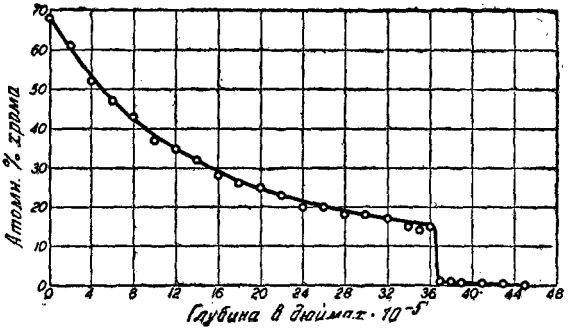

Рис. 7. Кривая распределения концентрации хрома в железе, 96 час. при 1200° [137]

в α. Относительная ширина различных слоев в системах, имеющих промежуточные фазы, требует еще количественного определения и анализа. Тамманн и Роха [265] лишь кратко исследовали этот вопрос; также затрагивали его Гейндльгофер и Ларсен [124].

[1]) Непрерывность перехода из γ- в β-фазу в области температур выше 350° (над „шапкой"); γ-и β-фазы обладают одинаковой решеткой. *Ред.*

ческих систем, чем обычно принимается. Внутри каждого диффузионного слоя имеется весь набор концентраций твердого раствора, допускаемых диаграммой; на каждой границе раздела между слоями происходит прерывное изменение состава соответственно величине промежуточной гетерогенной области. Кривая дуффузии Cr в γ-Fe (рис. 7), полученная Хиксом[137] путем определения параметра пространственной решетки, иллюстрирует этот факт. Скачок на кривой, соответствует разграничивающей поверхности $\alpha - \gamma$ при температуре диффузии. Интересен тот факт, что, как показала Илам относительные ориентации кристаллитов, получаемые на этих поверхностях раздела, подобны таковым в аналогичных случаях при фазовой перестройке кристаллов или в оксидных пленках металлов[200], также весьма сходны с таковыми, наблюдаемыми в видманштеттовых фигурах. Эти факты дают простой метод определения пределов твердой растворимости, так как, очевидно, чистый металл будет поглощать при диффузии только то количество растворенного вещества, которое может войти в твердый раствор. Этот простой метод установления твердой растворимости может быть рекомендован; пользуясь им, Зейт и Этцольд[237] определили очень небольшую растворимость золота в свинце, а Циглер[301] изучил растворимость кислорода в твердом железе. Когда диффузия одного металла в другой сопровождается образованием новой фазы, она приводит к возникновению столбчатых зерен. Первое объяснение этого явления принадлежит Грину[100], выдвинувшему его для объяснения явления, происходящего при обезуглероживании аустенита между температурами A_1 и A_3. Оно было принято позднее Джефрисом, Хальтгреном и Бенедиктом в дискуссии о работе Келли[170]. Первый центр новой фазы, образовавшейся на поверхности, растет внутрь, постепенно поглощая лежащие внизу кристаллы первоначальной фазы, подобно тому, как столбчатые кристаллы растут из жидкого состояния при затвердевании[2, 5, 13].

Анизотропия

Успех обобщенных уравнений диффузии [уравнения (11) и (14)], включающих фактор расстояния между точками решетки и предполагающих, что эта диффузия происходит путем дискретных скачков от одной точки к другой, заставляет предполагать, что во многих своих особенностях диффузия в твердом состоянии зависит от геометрии кристаллической решетки, и это предположение подтвердилось. Исключив вначале все посторонние влияния, мы можем рассматривать диффузию в монокристалле или одном зерне. Далее же, можно распространить изучение и на поликристаллический агрегат, включив сюда исследование роли границ зерен, а также поверхностные влияния и влияния искажения.

Было найдено, что величина электропроводности PbJ_2 и $PbCl_2$, а поэтому также и коэфициент диффузии зависят от кристаллографического направления[234] (несколько лет назад было сделано наблюдение, что электропроводность кварца обнаруживает подобную

же зависимость [150, 294]). При 360°С электропроводность PbJ_2 параллельно оси *C* составляет $^1/_{80}$ электропроводности перпендикулярно к этой оси; решетка является сложной некубической слоистой решеткой[1]) [234]. Подобная же анизотропия наблюдалась при самодиффузии в ромбоэдрическом Bi [234]. Хотя можно утверждать, что чувствительная в отношении структуры природа Bi и его механическая хрупкость могут отнять у эксперимента часть его реальности, которую он имел бы в применении к действительному монокристаллу, все же анизотропии в диффузии здесь можно ожидать, имея в виду низкую симметрию решетки. Рис. 9 показывает результат измерений Зейта [234]. Скорость диффузии при 269°С перпендикулярно к ромбоэдрической оси *B* больше скорости диффузии, параллельной той

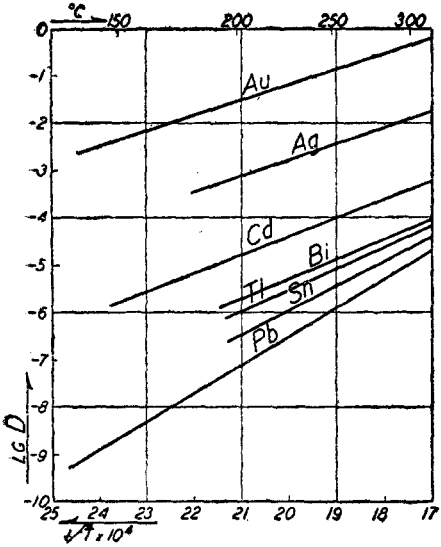

Рис. 8. Диффузия различных металлов в свинец [242]

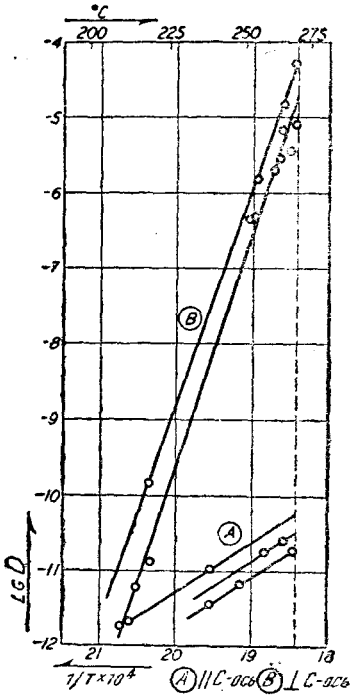

Рис. 9. Самодиффузия в висмуте

же оси *A*, приблизительно в миллион раз. Это единственный имеющийся в распоряжении в настоящее время пример анизотропии в металлических кристаллах, хотя ее можно ожидать во всех некубических кристаллах. Хотя механизм диффузии, повидимому, требует обмена атомов в узлах решетки, т. е. переноса движения вдоль

---

[1]) Коэфициенты самодиффузии Pb в PbJ_2 и $PbCl_2$ были измерены Гевеши и Зейтом [132, 133], воспользовавшимися ThB; ими было установлено, что ион, имеющий меньшее значение *Q* (J и Cl), показывает меньшую зависимость от направления [214]; диффузия иона Pb не зависит от ориентации.

направлений кристалла, однако в кубических металлах нет результирующей макроскопической анизотропии диффузии.

Илам [79] нашла, что Zn диффундирует в монокристалл Cu равномерно во всех направлениях, и этот результат был недавно подтвержден [204].

Диффузия C в γ-Fe в крупнозернистом образце Fe, как это было найдено С. Уэллсом [204], обнаруживает равномерное проникновение C в каждом кристаллическом зерне, о чем можно судить по глубине, на которой можно найти последние следы выделившегося карбида. Проникновение не зависит от ориентации зерна. Такие же результаты были получены для диффузии N в α-Fe. Представленные д-ром Смитом [251] несколько лет назад удивительные фотографии сплавов Cu — Si, поверхности которых были окислены, показывают, что, насколько можно судить по виду частиц SiO_2, кислород проник на равную глубину в каждом зерне, независимо от ориентации отдельных зерен. Хотя некоторая неоднородность микроструктуры вдоль зоны диффузии в образцах была истолкована как доказательство анизотропии [105, 108, 109], доказательство это все же не является достаточно веским. Из имеющихся в нашем распоряжении данных мы можем заключить, что скорость диффузии в кубических кристаллах не зависит от направления. Это кажется несколько противоречащим высказанному предположению о том, что атомы диффундируют скачками вдоль предпочтительно избранных кристаллографических направлений, но вычисление показывает, что совместные (коллективные) движения по нескольким эквивалентным направлениям должны дать в результате макроскопическую изотропию, а не анизотропию [1] [204].

Искажения

Многими, особенно Смекалем [248—250], неоднократно указывалось на существование в кристаллах мозаики и на ее роль в диффузии. Возрастание скорости диффузии с температурой [представляемое зависимостью Q от T в уравнении (11)] сводится к разрыхлению решетки, как об этом уже сказано выше.

Это представление о термическом освобождении („разрыхлении") решетки было развито, далее, различными авторами, особенно Гевеши, и включило в себя механическое освобождение решетки вследствие холодной обработки. Менее оправдана идея Смекаля о прирожденном ослаблении решетки, связанном с дефектами решетки и мозаикой. Возможно, что несовершенства решетки во многих случаях ускоряют диффузию, создавая как бы добавочные границы зерен, где диффузия происходит скорее, чем внутри зерен. Но до сего времени не имеется экспериментальной основы для предположения о специальном участии периодических мозаичных

[1] Иоффе [152] приводит данные, показывающие, что электропроводность NaCl изотропна. В общем достоверных данных, говорящих об анизотропии электропроводности в кубических кристаллах солей, нет, и представляется маловероятным, чтобы такая анизотропия существовала.

поверхностей в процессе диффузии. Иоффе[151] сомневается в важности утверждения Смекаля, а Иост[19, 129] показал, что электропроводность и скорость диффузии кристаллов соли не зависят от толщины вплоть до толщин меньших, чем таковая, обычно предполагаемая для периода мозаики, а также[156] показал, что скорость диффузии в тонких (10^{-6} *см*) слоях металла также велика, и в больших образцах; в слоях такой толщины периодические плоскости, очевидно, отсутствуют, и явления должны быть типичными для кристаллов без мозаики. Более того, создание однородных твердых растворов путем диффузии рано или поздно потребует того, чтобы атомы проникали во все части решетки, а не только в мозаичные или несовершенные поверхности. Таким образом, повидимому, различные функции *e*, предложенные Смекалем для того, чтобы передать диффузию узлов решетки в места расстройки, вдоль искаженных поверхностей являются излишне сложными. Проблема роли искажений решетки в связи с диффузией находится в том же неопределенном состоянии, как и проблема механических свойств кристаллов. В данное время кажется более целесообразным получить хорошие экспериментальные данные, чем развивать слишком далеко гипотезы [1]).

Было сделано наблюдение, что электропроводность кристаллов соли заметно увеличивается при холодной обработке. Прессованные порошки и быстро затвердевшие (и следовательно, напряженные) кристаллы неорганических солей обладают электропроводностью, в 5 раз большей, чем тщательно приготовленные монокристаллы. Несомненно то, что холодная обработка часто может увеличить скорость диффузии, но этот факт вместе с предполагаемой необходимостью нарушений решетки послужил поводом к тому, что многие авторы считают, что диффузия не может иметь места в реальном кристалле, свободном от напряжений (деформаций)[65—67, 79]. Последняя точка зрения определенно неправильна, так как диффузия наблюдалась в монокристаллах металлов, освобожденных, насколько это возможно, от напряжений.

Металлург тотчас же признает необходимость диффузии в монокристалльном зерне, так как часто наблюдает образование выделения внутри зерна. Зейт и Кейль представили неоспоримые доказательства того, что самодиффузия происходит в монокристаллах свинца, другие авторы показали, что Mo[184], C[6] и Th[181, 85] диффундируют в монокристаллы W, и что H диффундирует через монокристаллы Fe. Несколько лет назад было показано, что N быстро диффундирует в очень крупные кристаллы α-Fe. Наблюдение, сделанное Илам[79], что Zn не диффундирует из α-латуни в монокристалл Cu, пока образец не деформировался механически, несомненно,

---

[1]) Следовало бы воспользоваться высказанным Розенгейном[223] указанием, что диффузию следует изучать в монокристаллах, полученных различными способами, т. е. путем охлаждения расплава, с одной стороны, и путем наклепа — отжига, — с другой. Делингер[63] наблюдал, что такие кристаллы обнаруживают различные пластические свойства.

должно было быть интерпретировано просто как доказательство присутствия оксидной пленки, образовавшейся во время отливки; сделанное ею же наблюдение, что Zn диффундирует из газовой фазы в монокристалл Cu, является достаточным доказательством этого.

Результаты эти были подтверждены в моей лаборатории. Правда, диффузия в монокристаллах часто чрезвычайно медленна и может ускользнуть от наблюдения или измерения в сравнении с более быстрой диффузией вдоль границ зерен и, следовательно, в поликристалле. Однако все же нет сомнения в том, что диффузия является структурно чувствительным свойством. Фонда, Уокер и Юнг[85] показали, что скорость диффузии Th в монокристаллы W (полученны по методу Пинча), измеренная методом электронной эмиссии, применяемым Лэнгмюром[179, 181], увеличивается при скручивании кристалла даже тогда, когда нет видимого размельчения зерен. Во время отжига искажение было устранено, и коэфициент диффузии опять вернулся близко к первоначальной величине. Более ранние наблюдения Цвиккера[302] показали, что монокристаллы W (Пинч), которые, как известно, менее плотны и, таким образом, менее совершенны, чем кристаллы, выросшие из газовой фазы, показывают коэфициент диффузии для C, в 10—30 раз бо̀льший, чем для более совершенных кристаллов. Для Pb Зейт и Кейль[239] не могли установить влияния холодной обработки, очевидно, вследствие низкой температуры рекристаллизации и отдыха свинца; однако оказалось, что 0,3% Au увеличивают температуру рекристаллизации и отдыха до такого предела, что эффект деформации становится явным и сказывается в увеличивавшейся скорости диффузии. Весьма интересной с этой точки зрения является недавняя работа Финча, Кворрела и Робуха[83, 273] по электронной дифракции из металлических слоев, наложенных на полированную и протравленную металлическую поверхность. Хотя согласно Джермеру[96] природа полированного слоя не вполне выяснена, вопреки мнению части английских авторов, считающих, что существование аморфного слоя Бейльби доказано, мы не будем здесь входить в этот вопрос. Было сделано наблюдение, что спектр электронной дифракции слоев, отложенных путем конденсации металлического пара на полированную поверхность, исчезает с исключительной быстротой, когда же отложение происходит на травленой поверхности (не деформированной) того же металла, спектр сохраняется как угодно долго. Например, очень тонкий слой Zn, отложенный на полированном диске из Cu, начинал ослабевать через 1 сек. и по истечении 10 сек. уже не был виден. Наложенные последовательно слои исчезали все более медленно, наконец, двенадцатый слой был виден после 4 час. В конце концов, диск Cu принял цвет латуни, что указывало на образование твердого раствора Cu и Zn. Сравнительный опыт, проделанный с одним слоем на травленом диске, показал, что спектр Zn оставался еще видимым после 1,5 часа. Подобные эксперименты по отложению Zn, Sn, Pb и Ag на полированной и травленой поверхности мягкой стали, Pb, Au, Cu и Zn

дали такие же результаты. Время между отложением и исчезанием слоя колебалось при различных комбинациях этих элементов. Время это, повидимому, отвечало порядку ожидаемого коэфициента диффузии, хотя полного сравнения проведено не было. Особое значение этой работы заключается в том, что она показывает, что скорость диффузии в деформированных и подвергнутых холодной обработке металлах[1]) значительно больше, чем в недеформированных.

Так как эксперименты происходили при температуре помещения, то влияние деформации можно изучить без одновременного возврата и рекристаллизации. Метод этот является одним из наиболее обещающих в изучении явлений диффузии и должен быть полностью использован. Ценные качественные данные могут быть получены по таким вопросам, как анизотропия диффузии металлов в некубических металлах, влияние зерна на скорость диффузии (без опасности одновременного изменения размера зерен) и влияние третьего металла на скорость диффузии; возможно, что этот метод может быть сделан по крайней мере полуколичественным.

Следует ожидать, что диффузия происходит скорее в деформированных металлах, чем в недеформированных, так как деформация вызывает образование менее плотной структуры, в которой междуатомные силы не так велики (сжимаемость, например, увеличивается) и вызывают также образования менее симметричного силового поля (или распределения плотности заряда); оба эти явления создают большую скорость диффузии. Однако обычно трудно демонстрировать этот эффект, так как, как видно из недавнего труда Мурадиана и Нортона[206], скорость возврата (отдыха) гораздо больше, чем скорость измеримой диффузии. Этот эффект может быть продемонстрирован лишь при применении техники особой чувствительности, таковой, как термионная эмиссия, радиоактивность или электронная диффракция, или когда металл обнаруживает необычную несклонность к рекристаллизации или возврату. Образование твердого раствора, всегда сопровождающее диффузию (за исключением самодиффузии), создает два типа искажений: микроскопическое, которое характерно для состояния твердого раствора, само по себе обнаруживаемое в расширении линий дифракции X-лучей[2]), и макроскопическое, которое создается вследствие изменения объема, сопровождающего проникновение диффундирующих атомов в области низкой концентрации, в результате чего возникают напряжения. Этот тип деформации может приводить даже к рекристаллизации и росту зерна[118, 119, 188].

---

[1]) Возможно, что само травление приводит к образованию пленок, которые препятствуют диффузии. Это обстоятельство должно быть выяснено или найден способ избежания появления пленок, прежде чем подобные эксперименты будут использованы для определения скоростей диффузии.

[2]) Это явление можно было бы наблюдать лишь при очень больших искажениях. В обычных случаях наблюдается не расширение, а ослабление интенсивности линий. *Ред.*

Когда пары Zn диффундируют в бикристалл Cu, то первоначально резко очерченная и почти прямая граница зерна может заменяться неправильной границей и новыми кристаллами, и в некоторых случаях могут образоваться двойники, как показано на рис. 10 [204]. Абсорбция Zn вызывает увеличение объема, и внутреннее сжатие создает напряжения, которые ведут к рекристаллизации и образованию двойников. Было установлено, что двойники больше появляются в отожженной литой латуни и бронзе, чем в неотожженных отливках; в этом случае местное увеличение объема сопровождает перемещение атомов точно так же, как в крупном бикристалле. Однако обычно гомогенизация дендритов в сегрегированных отливках не сопровождается большими изменениями размера зерен, судя по работе Мэтьюсона [197], Адкока [224] и Мазинга [188]; диффузия при высокой температуре благоприятствует некоторому росту зерна, а диффузия при низкой температуре — размельчению зерна [5, 141, 196]. Этот вопрос еще нуждается в более детальном исследовании.

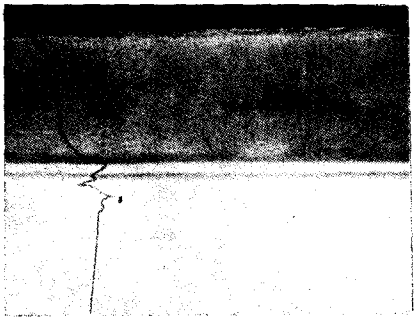

Рис. 10. Проникновение цинка в бикристаллы меди. [209] Бикристалл Cu помещен в стружки α-латуни; выдержано — неделя при 775°. Травитель: аммиак + перекись водорода. × 100. α-латунь у основания (окрашена), Cu — сверху, граница зерен идет от вершины к основанию, отсутствует предпочтительная ориентация вдоль границ зерен

Диффузия по границам зерен

Дешман и Коллер [181] показали, что скорость диффузии Th в W зависит от величины зерен, а Клаустинг указал, что диффузия в мелкозернистых W-нитях при обычных температурах нити накала происходит почти исключительно вдоль границ зерен. Фан-Лимпт [184] наблюдал, что скорость диффузии Mo в W при 1600° в десять раз больше в поликристаллическом W со средним диаметром зерен 20 μ, чем в монокристалле. Лэнгмюр [181] и Фонда, Уокер и Юнг [85] доказали, что для поликристаллов может быть получена постоянная скорость диффузии Th в W, если все данные привести к одному зерну, чтобы избавиться от эффекта диффузии по границам зерен. Эти ученые вычислили скорость диффузии Th в W в монокристалле и вдоль границ зерен [181]:

для объемной диффузии

$$D = 1{,}00 \cdot e^{-\frac{120000}{RT}}, \tag{16}$$

для диффузии по границам зерен

$$D = 0{,}74 \cdot e^{-\frac{90000}{RT}}. \tag{17}$$

Таким образом при 2400° К скорость диффузии приблизительно в 100 раз больше по границам зерна, чем в зерне[1]). Теплота диффузии Q значительно выше в зерне, так как здесь атомы более сжаты, и требуется большая энергия активации для освобождения их[2]). Во многих отношениях, как указали Лэнгмюр[181] и Фан Лимпт[180] и как металлурги давно предполагали, границы зерен весьма сходны с областями искажений внутри кристалла, и в свете этого следует ожидать более высоких коэфициентов диффузии[3]). Цвиккер нашел, что диффузия C в W происходит в четыре раза скорее в мелкозернистом W, чем в монокристалле. Эдмундс[77] сообщает, что диффузия Cu в монокристаллы Zn не наблюдается, хотя процесс происходит быстро в поликристаллическом Zn; последние эксперименты Райнса показали, что диффузия Cu в монокристаллы Zn может быть осуществлена, но диффузия Cu в поликристаллический Zn происходит приблизительно в шесть раз быстрее. Когда Zn извлекается из бикристалла α-латуни, он исчезает с границ много быстрее, чем изнутри зерен[4]), что показано на рис. 11, Дикс[69] устанавливает, что диффузия в Al-сплавах часто наблюдается по границам зерен, что, например, имеет место при отжиге алкледа (диффузия из дуралюмина в чистый Al). Преимущественное проникновение здесь и в подобных случаях ускоряется эффектом напряжений. Подобные результаты приводились Пиллингом[215] для диффузии Cr из Cr — Ni-сплава в Ni. Недавно сообщалось, что медь проникает вдоль границ зерен γ-Fe в биметаллических

---

[1]) Высказывалось мнение[184], что граничная диффузия менее, чем внутригранулярная, подчиняется точным закономерностям и зависит от взаимной ориентации соседних зерен. Однако по этому интересному вопросу экспериментальные данные отсутствуют. Открытие такого явления означало бы наличие анизотропии для граничной диффузии, что для кубических кристаллов кажется маловероятным.

[2]) Вывод о том, что работа Фонда с сотрудниками устанавливает влияние величины зерна лишь на A, а не на Q, конечно, неправилен.

[3]) Работа Дешмана и Лэнгмюра подверглась серьезной критике Гейса и Ф. Лимпта[92, 94], которые приводят данные по температурному коэфициенту W, содержащего Th, и заключают, что Th не входит в твердый раствор в W, но располагается по границам зерен, а также Гертса[91], который сделал попытку объяснить термоионные свойства торированных нитей на основе лишь граничной диффузии. Дешман и Фонда[74] сообщают, напротив, что проволоки, приготовленные из смеси W и Th, будучи нагреты в неокисляющей атмосфере, показывают значения электропроводности и температурного коэфициента, значительно более высокие, чем чистый W; подобные результаты были получены для торированных „пинч"-проволок, прокаленных в восстановительных условиях с частичным восстановлением до металлического Th и растворения Th в W. Ввиду этого аналитические методы, употребленные Лэнгмюром и Дешманом для нахождения коэфициентов диффузии, кажутся бесспорными. Недавние наблюдения Беккера[17] с электронным микроскопом указывают, что Th-атомы достигают поверхности W скорее, как бы скачком, нежели путем медленного и постепенного движения, как это следует из уравнений диффузии; никакого удовлетворительного объяснения этому эффекту пока не имеется.

[4]) Дэш[66] устанавливает, что Zn при испарении из латуни быстрее исчезает с двойниковых плоскостей, нежели изнутри зерна.

местах при отжиге[229]. Во всех этих примерах устанавливается, что диффузия по границам зерен идет быстрее, чем внутри них[1]).

С другой стороны, Зейт и Кейль[239] не могли обнаружить какого-либо эффекта влияния величины зерна на скорость самодиффузии в свинце. Илям[79] сообщила, что Zn не обнаруживает предпочтительного проникновения по границам зерен меди, и это было подтверждено Райнсом[204][2]). Такое же отсутствие преимущественного проникновения N по границам зерен α-Fe явно подтверждается недавними наблюдениями Уэллса[204], под влиянием эффекта величины зерна на глубину проникновения азота[3]), о чем можно было

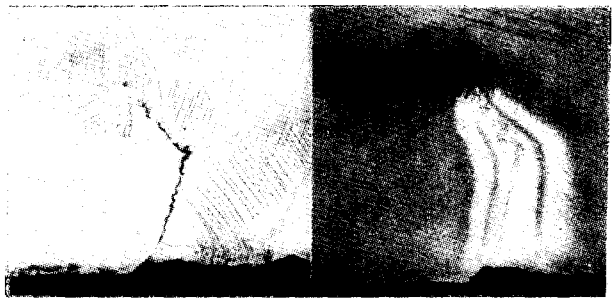

Рис. 11. Потеря цинка из бикристалла α-латуни.

Слева: Бикристалл α-латуни (70:30) выдержан один час в вакууме при 790°. Травитель тот же, что и на рис. 11; × 100; уменьшено 1/3 при репродукции. Трещины вдоль границы зерен.

Справа: тот же способ обработки, что и слева, но окрашено при травлении. Потеря Zn вокруг трещины (насыщенная медью часть светлее)

судить по появлению нитридных „игл". Образец очищенного в водороде Армко-железа в форме стержня 31,2 *мм* в диаметре, имеющий около 200 зерен на 1 *мм*², и другой такой же по размерам, с 1 зерном на 1 *мм*² были подвергнуты азотированию в аммиаке при 525° С в течение 24 час.; в обоих нитридные „иглы" были

---

[1]) Наблюдалось, что электропроводность и самодиффузия в $CaCO_3$ и $NaNO_3$ возрастают по мере уменьшения размеров зерен; таким образом скорость диффузии по границам зерен больше, чем внутри зерна[134].

[2]) Ямагучи[299], впрочем, наблюдал противоположное, причины чего неясны.

[3]) Роулэнд и Аптеграв[226] недавно показали, что коммерческие стали с различной величиной аустенитного „унаследованного" зерна обезуглероживаются в интервале температур между A_1 и A_3 во „влажном" водороде с различными скоростями, и удивительным образом нашли, что крупнозернистые стали обезуглероживаются быстрее. Это, впрочем, не является действительным указанием на влияние величины зерна, так как, на что указывают авторы, стали с малым зерном содержат в бо́льшем количестве SiO_2 и Al_2O_3, которые должны препятствовать диффузии.

видимы на глубине 1 *мм* ± 0,05 *мм*, из чего можно заключить, что эффект величины зерна не должен быть более 5%. Итак, в этих случаях нет влияния величины зерна на скорость диффузии и ускорения диффузии по границам.

Если диффузия вдоль границ происходит значительно скорее, чем внутри зерна, коэфициент диффузии, измеренный в поликристалле обычным путем, представляет нечто среднее из интра- и интергранулярной диффузии, а не единую константу. Если мы рассмотрим большинство из произведенных измерений коэфициентов диффузии, то, если не говорить о некоторых, только что отмеченных исключениях, эффекту величины зерна никакого внимания не уделяется, поэтому следует задуматься об истинном смысле этих коэфициентов. Можно сказать, что идеальная диффузия есть та, которая происходит между двумя монокристаллами, ибо только в этом случае отсутствует эффект величины зерна, делающий измерения недостоверными; Фан Лимпт[184] был единственным, произведшим подобные измерения, хотя, впрочем, работы по диффузии газообразных металлов в монокристаллы кажутся также вполне удовлетворительными.

Поверхностная диффузия

Фольмер[286—289] и его сотрудники показали, что атомы H, конденсируясь на кристаллах Hg, не остаются в точке присоединения, но сохраняют подвижность позволяющую, им перемещаться вдоль

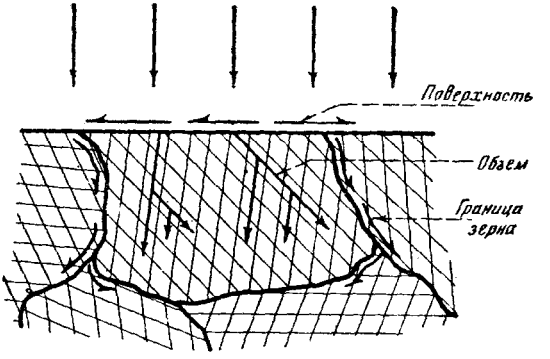

Рис. 12. Типы диффузии в кристаллических агрегатах

поверхности кристалла, т. е. происходит нечто подобное поверхностной самодиффузии. Это заставляет предположить, что подобное перемещение может происходить и для посторонних атомов, и подобные перемещения действительно были отмечены в ряде слу-

чаев. Три типа диффузии представлены в виде диаграмми на рис. 12, который имеет целью также иллюстрировать анизотропию [1]).

Изучение активированных термоионных нитей дало множество сведений о действительной поверхностной диффузии. Поверхностные пленки различных элементов на W подчиняются законам диффузии и обладают температурными коэфициентами скорости диффузии, вполне аналогичными таковым для объемной диффузии; процесс этот может быть понят как двумерная диффузия. Тейлор и Лэнгмюр [270, 271] показали, что Cs подвижен на W, и нашли для моноатомного слоя величину $Q = 14\,000$ *кал*; когда добавляется второй слой, скорость диффузии при 500° K в десять тысяч раз увеличивается, а величина Q равна только 2 500 калорий, что вполне согласуется с тем фактом, что атомы Cs, двигаясь по пленке Cs, движутся в гораздо менее интенсивном силовом поле, чем двигаясь по поверхности W.

Было установлено, что коэфициент диффузии изменяется вместе с концентрацией, как в твердых сплавах. Бекер [16] также изучал пленки Cs и Ba на W. В удивительном эксперименте [186] было показано, что Th, адсорбированный на одной стороне нити, движется вокруг нее к другой стороне. Бозорт [21] изучал Na на W и нашел доказательство фрагментации зерен, сопровождающей диффузию Na, что является весьма замечательным фактом. Работа Лэнгмюра и его сотрудников особенно по Th на W [32, 181, 271] представляет особый интерес благодаря полноте данных по объемной и граничной диффузии в этой системе. Th диффундирует из одного зерна W и достигает границы зерна, где его движение ускоряется в сто раз, и, наконец, достигает поверхности. В этой точке он или испаряется или, если температура достаточна низка, диффундирует вдоль поверхности со скоростью, увеличивающейся еще в 10 раз, образуя моноатомный слой с одним атомом Th на каждые два расположенных внизу атома W. Эта большая скорость снова характеризуется малой величиной Q, так как здесь снова атомы движутся, будучи меньше сжаты силовым полем. Мы имеем для Th на W [180, 181] для поверхностной диффузии

$$D = 0{,}47 \cdot e^{-\frac{66\,400}{RT}}. \qquad (18)$$

---

[1]) Поверхностная подвижность имеет место во многих системах, и в ряде случаев явление, скорее, следует описывать не как диффузию, а как растекание. Например, известно [248], что ThB подвижен на кварце и что слой бензофенона подвижен на поверхности стекла, слюды и алмаза, причем скорость растекания в последнем случае характеризуется высоким температурным коэфициентом. Растекание капли ртути по металлической поверхности есть такое же явление [4,95,204]. В этом случае текстура, создаваемая холодной прокаткой фольги, является причиной образования эллипсов растекающейся ртутью. Во всех этих и подобных случаях, конечно, дело идет вовсе не о диффузии, а о поверхностном распространении (растекании) в жидкой или жидко-твердой системе.

Соотношение между тремя типами диффузии Th на W изображено графически на рис. 13; оно составлено по трем уравнениям, приведенным выше, и показывает увеличение скорости диффузии в последовательности: объем — граница зерна — поверхность, а также уменьшение наклона или уменьшение величины Q. Это наиболее полная картина, имеющаяся в данное время для диффузии в какой бы то ни было системе, и может рассматриваться как классический образец работы в этой области. Шварц [231] утверждает, что Po подвижен на поверхности Ag, но заметно не проникает во внутрь [305]; вполне возможно, что различие может заключаться только в скорости, так как мы видели, что в случае Th на W поверхностная диффузия происходит гораздо скорее, чем диффузия по границам или объемная диффузия. Можно предполагать, что подвижность на поверхности может иметь место, когда объемная диффузия вполне отсутствует, но никаких сведений по этому вопросу, кроме вышеприведенных, не имеется [1]). Было бы весьма интересно иметь данные о поверхностной диффузии для более известных систем металлов, но методы измерения здесь в общем отсутствуют, ибо сведения получены почти исключительно из области термоионных явлений.

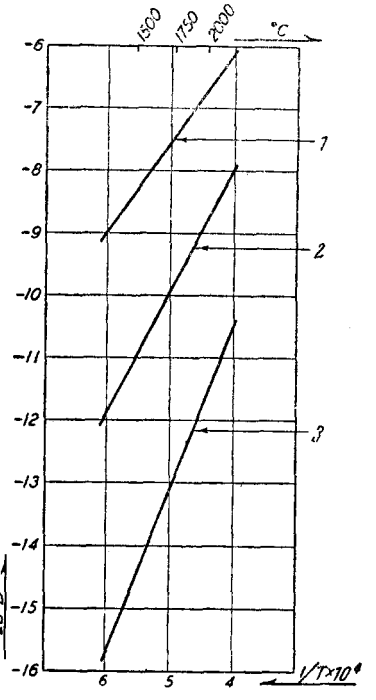

Рис. 13. Диффузия тория в вольфраме, *1* — поверхность, *2* — граница зерна, *3* — объем.

Металлургические процессы

Из вышеизложенного становится вполне ясным, что диффузия играет весьма важную роль во многих металлургических процессах. Большинство металлургических процессов слишком сложно, чтобы допустить анализ специальных проблем с точки зрения диффузии,

[1]) Можно найти некоторое соотношение между стремлением образовывать ориентированные фигуры роста (ориентировка при кристаллизации на кристаллической подкладке. *Ред.*) и поверхностной диффузией. Наложение изоморфных атомных сеток при ориентированном росте есть как бы вид двумерной твердой растворимости; оно требует поверхностной диффузии, так же как образование твердого раствора требует объемной диффузии.

но случаи, в которых диффузия играет роль, так часты и обещают так много, что некоторые из этих проблем должны быть, если не разрешены, то по крайней мере поставлены. Процесс науглероживания, требующий диффузии для того, чтобы он мог происходить, является особенно сложным. Работы Брэмлея [23—31], хотя и не вполне удовлетворительные, дают большое количество сведений об этом процессе. Брэмлей выводит коэфициент диффузии из опытов как по науглероживанию, так и по обезуглероживанию, с одинаковыми результатами совершается ли науглероживание с помощью CO и углеводорода или обезуглероживание во „влажном" H; если, однако, употребляются смеси CO и CO_2, с одной стороны, и „влажный" H, с другой, то получаются различные кривые диффузии. Повидимому, в некоторых случаях скорость процесса скорее определяется скоростью реакции на поверхности, чем самой скоростью диффузии, как это обычно принимается. Установлено на практике, что в науглероживании и обезуглероживании участвуют не только Fe и C, но и многие другие элементы, особенно O и N (и иногда H), присутствующие в науглероживающих газах, и O, N, P, и легирующие элементы — в твердой стали. Кроме того, химическое тожество соединений, возникающих в газовой фазе у поверхности, разделяющей газ и металл, с теми, которые образуются на самой поверхности раздела при реакции с металлом, еще не установлено. Физико-химический анализ процесса науглероживания (и азотизирования) весьма необходим, так как здесь было отмечено много особенностей [115, 139]. С точки зрения физической химии область эта почти не исследована. Подобный анализ должен принимать во внимание природу и скорость поверхностных реакций и влияние дополнительных элементов, присутствующих первоначально в стали и добавляемых во время процесса.

Неопределенность существующих теорий обезуглероживания явствует из дискуссии к недавно появившейся статье Роулэнда и Аптегров [226]. Гудремон и Шредер [140] провели недавно исследование скорости науглероживания ряда легированных сталей и вывели заключение, что Cr, Mo и W уменьшают скорость диффузии, C, Al и Si имеют неопределенное влияние, а Ni, Co и Cu увеличивают таковую; эти заключения выведены на основании кривых концентрации и по химическому анализу поверхности — эксперименты эти не имели целью определения истинных коэфициентов диффузии, и выводы кажутся не вполне обоснованными. Работа Баукло и Гутмана [15] по обезуглероживанию легированных сталей также мало полезна для выяснения роли диффузии. Работа Таммана [262] по науглероживанию сплавов Fe кажется слишком качественной, чтобы быть действительно полезной, хотя его исследования следовало бы продолжать с более тщательным анализом условий науглероживания и скорости диффузии; проведенные надлежащим образом, такие эксперименты добавили бы много ценных сведений об науглероживании, а также о реакциях в стали, как это видно из приведенной дискуссии. Гомогенизация сплавов, очевидно, требует диффузии,

и скорость гомогенизации по крайней мере в чистых бинарных системах может быть легко объяснена на основе скорости диффузии входящих в них металлов. Вейсс [295], следуя предложению Таммана [261], нашел, что скорость гомогенизации в сегрегированных отливках из сплавов AgSb с 14% Sb, содержащих первичные выделения Ag_3Sb, изменяется экспоненциально с температурой, и по-

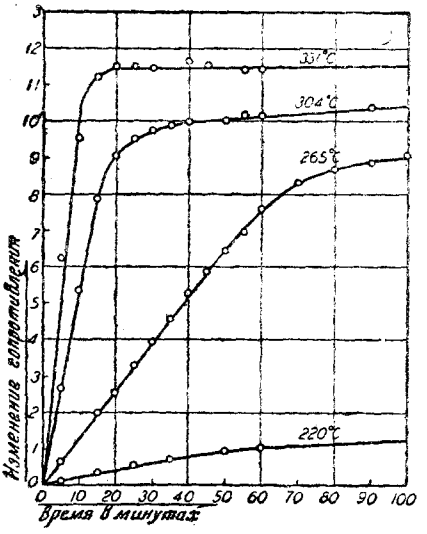

Рис. 14. Изменение электросопротивления при старении алюминиевосеребряного сплава с 38% серебра

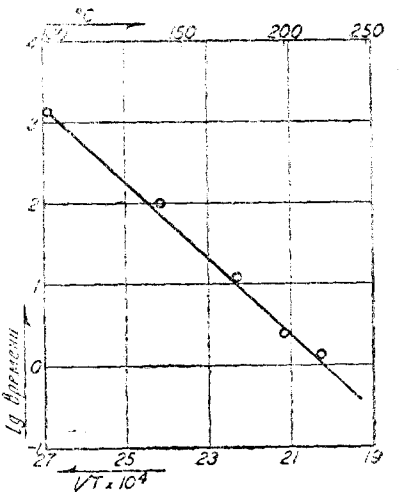

Рис. 15. Начальные скорости старения при различных температурах сплава алюминий — серебро с 38% серебра

этому предложил экспоненциальный закон для скорости диффузии. Таким образом время „эквивалентной гомогенизации" при различных температурах может быть предсказано заранее на основании одного эксперимента с применением уравнения (11), вместо того чтобы определять его многочисленными опытами.

В тройных сплавах мы встречаемся со случаем, более сложным, благодаря тому, что скорость диффузии составляющих металлов, изменяется в широких пределах, но вполне очевидно, что более медленно диффундирующий элемент определяет контрольную скорость, как, например, в сегрегированных FeMnC-сплавах, в которых скорость растворения Fe_3C, содержащего Mn, гораздо меньше, чем таковая для Fe_3C в простых углеродистых сталях, повидимому, благодаря меньшей скорости диффузии Mn. Случаи эти, однако, сложны и не были детально изучены.

Дешман [73] в 1929 г. указал, что многие металлургические процессы, такие, как наклеп при холодной обработке, и общая способность сплавов к реакции должны зависеть от состояния энергии

*

атома, а потому и должны следовать и, повидимому, следуют экспоненциальным законам, подобным тем, которые даны для диффузии в уравнении (11). Из теории старения Мерика, Вальтенберга, Скотта [208] непосредственно следует, что диффузия имеет место в процессе старения [148, 202]. Но количественного анализа ее роли до сих пор не имеется. Зейт и Гопс [138] в 1933 г. доказали, что первоначальная скорость выделения γ-фазы из конечного твердого раствора Ag в Al (измеренная с помощью электросопротивления) является показательной функцией температуры и может быть выражена уравнением типа (11). Кривые старения сплава с 38% Ag представлены на рис. 14, а логарифмы начальной скорости против обратной величины абсолютной температуры (рис. 5) нанесены на рис. 15. Величина Q, выведенная из этой диаграммы, порядка 22 000 *кал*; она является вполне приемлемой для данной системы. Весьма похоже, что скорость диффузии является определяющим фактором для скорости старения, но аргумент этот был бы более убедительным, если можно было бы доказать, что найденная величина Q идентична таковой, выведенной из непосредственных измерений скорости диффузии; работа в этом направлении теперь производится. За последний год Дженкинс и Букналь [149] показали что время, необходимое для доведения обрабатываемого старением сплава до его максимальной твердости или прочности, будучи сопоставлено в логарифмической форме с обратной величиной температуры старения, дает прямую линию, как показано на рис. 16, связывая, таким образом, скорость старения со скоростью диффузии [1]). Здесь снова желательно сравнение выведенных величин Q с таковыми, определенными из измерений скорости диффузии. Величины Q, выведенные из этих графиков, кажутся слишком низкими. Букналь экстраполировал кривую для дуралюмина до комнатной температуры и вычислил, что при этой температуре дуралюминий не должен обнаруживать „перестарения“ (уменьшения крепости) в течение миллиона лет.

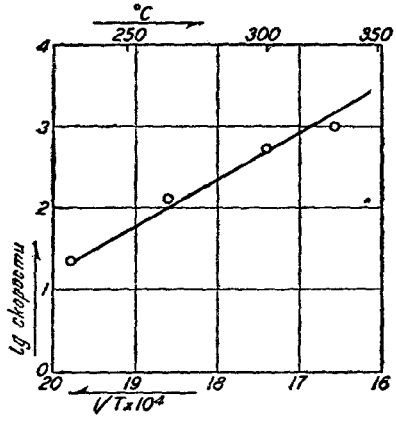

Рис. 16. Скорости старения при различных температурах сплава лауталь (Lautal), измеренные по времени достижения максимальной прочности на разрыв [149]

---

[1]) Скорости выделения при старении связаны с вопросами устойчивости пересыщенных твердых растворов и не определяются поэтому только коэфициентами диффузии. Последнее, однако, верно для растворения при повышенных температурах выпавшей при старении фазы. См. Изв. Акад. Наук, Серия хим., № 5, стр. 1209, 1937. *Ред.*

Весьма важно достичь точной корреляции между скоростью старения и скоростью диффузии, так как сведения, установленные в одной области, дополнят сведения из другой области. Вместе с тем могла бы быть разработана планомерная программа исследований стареющих систем с заранее определенным поведением. Качественно можно показать, что этот путь является многообещающим, так как, например, системы, состоящие из тугоплавких металлов, такие, как FeMo, FeW [259] и CuBe, в которых коэфициент диффузии мог бы быть высоким только при высоких температурах, для заметной скорости старения требуют высоких температур, тогда как системы, состоящие из низкоплавких металлов, как, например, дуралюминий, стареют заметно уже при комнатной температуре. Мы можем также отметить, что скорость старения сплавов α-Fe с C и N, как уже было указано Бэном и Девенпортом [12], имеет порядок их коэфициентов диффузии в α-Fe, а следовательно, как можно предположить, и в γ-Fe. Мы можем также предполагать, что „перестарение" в α-Fe, которое, как мы теперь знаем, вызывается O, является также процессом выделения, требующим деформации для ускорения выделения, так как скорость диффузии O в α-Fe мала [1]).

Однако мы должны действовать с большой осторожностью. Если мы обработаем данные Костера [172] о скорости старения сплавов α-Fe с C способом, представленным на рис. 16, то получим величину Q в 5 000 *кал*. В то же время Бэйли и Робертс [10] нанесли на диаграмме время полной сфероидизации перлита и вывели заключение, что линейность полученных кривых доказывает, что сфероидизация является простым процессом агломерации, управляемой скоростью диффузии [297, 298]; однако величина Q, выведенная по данным Бэйли, составляет 28 000 *кал*, т. е. величину, в 5 раз превосходящую ту, которая выведена из данных Костера о старении. Расхождение это слишком серьезно, чтобы его можно было бы не принимать во внимание.

Можем ли мы сопоставлять столь разнообразные данные, можем ли непосредственно сравнивать данные о твердости и данные об электропроводности, вправе ли мы предполагать, что равные степени изменения этих качеств означают равные степени выделения? Конечно, обсуждение деталей процесса старения [252] едва ли здесь необходимо; однако можно предположить, что предпочтительное выделение фазы старения у границ зерен может быть связано с большой скоростью диффузии по границам зерен и что этот эффект должен отсутствовать в системах, в которых диффузия по границам зерна происходит не скорее, чем диффузия внутри зерен. При поверхностном рассмотрении эта мысль кажется привлекательной; однако мы должны допустить одну неопределенность — граница зерен именно благодаря своей характерной расстройке сама

---

[1]) Здесь опять можно считать, что скорость диффузии Q в α-Fe менее, чем диффузии C или N, поскольку она менее в γ = Fe.

способствует образованию зерен, и хотя образование зерен требует диффузии, мы не можем сделать вывода, что число ядер пропорционально только скорости диффузии.

Старение тройных сплавов сопровождается сложными диффузионными эффектами. Если из раствора должно выделяться соединение, например, такое, как Mg_2Si из Al, то ясно, что два атома, чтобы составить соединение, должны диффундировать с надлежащими относительными скоростями, каковы бы их нормальные скорости не были. Фриче [87] предполагает, что в этом случае скорость диффузии более медленно диффундирующего металла контролирует общую скорость выделения. Возможно также в таких случаях, что вначале выделения появляется некоторая иная, чем можно было бы ожидать, фаза, как показано Мейлем, Барретом и Райнсом [199] для случая Al — Mg — Si. Следует отметить, что подобные эксперименты дают возможность проверить наличие или отсутствие молекул в твердом растворе. Например, диффузия в чистую медь раствора „соединения" Ni_2Sn в меди может дать такое доказательство, ибо если молекулы Ni_2Sn действительно существуют в растворе как таковые, они должны диффундировать целиком, и кривые распределения должны это показать.

Мы можем отметить здесь, что увеличение скорости старения вследствие холодной обработки может быть только одной из причин, так как мы не должны забывать еще об ускорении новообразования зерен.

В превращениях аустенитоперлитного типа мы имеем меньше достоверного, хотя понимание механизма этих реакций имеет основное значение для термической обработки стали [1]). Эти процессы отличаются от процесса старения аллотропическим превращением фазы, являющейся растворителем. Это вызывает сперва увеличение скорости реакции при низкой температуре и затем уменьшение, как показано в работе Бэйна [11]. Это, несомненно, является результатом совместного действия двух процессов, как предположил Аустен [9]: одного, идущего со скоростью, уменьшающейся с уменьшением температуры, может быть, диффузии C в аустените во время образования карбида Fe_3C, как я указывал в дискуссии по статье Аустена, и другого, протекающего со скоростью, увеличивающейся с уменьшением температуры, может быть, со скоростью, определенной просто изменением свободной энергии, хотя ортодоксальный термодинамик может настаивать на отсутствии формальной корреляции между изменением свободной энергии и скоростью реакции. Вполне ясно, что образование перлита требует диффузии [2]), обра-

[1]) Способность к реакции в твердых неорганических системах привлекала большое внимание, и было показано, что именно скорость диффузии определяет эффект [120—123,280,285]. Скорость образования сверхструктур также обусловлена скоростью диффузии.

[2]) Влияние уменьшения размера зерен на повышение скорости распада аустенита едва ли можно приписать увеличению скорости диффузии на границах зерен, ибо, как указано выше в этой статье, скорость диффузии C по границам зерен γ-Fe не превышает таковой внутри зерен.

зование же мартенсита не требует диффузии, так как распределение C в первоначальной „белой“ стадии мартенсита точно такое же, как в аустените, т. е. статистически однородное.

Влияние легирующих элементов, замедляющих скорость распада аустенита, несомненно, ассоциируется с уменьшающейся скоростью диффузии. Последние эксперименты, проведенные в моей лаборатории по скорости обезуглероживания Mn-стали Гатфильда и обыкновенной C-инструментальной стали с таким же содержанием C, обнаружили одинаковую скорость в обеих сталях, так что мы едва ли сможем приписать замедляющее влияние Mn на скорость распадения аустенита влиянию, замедляющему скорость диффузии C в аустените, и мы более склонны объяснить замедление необходимостью одновременной диффузии Mn, требующейся для образования карбида, содержащего Mn [296], и медленной диффузией Mn в аустените по сравнению с C [213, 296]. Однако Ni точно так же задерживает распадение аустенита, но он, повидимому, не образовывает карбидов в сталях, так что наше первое объяснение едва ли пригодно здесь. В Mn-сталях карбид содержит Mn в излишке по сравнению с аустенитом, и, таким образом, Mn должен диффундировать по направлению к относительно тонкому слою карбида в перлите, тогда как в Ni-сталях карбид содержит мало никеля или совсем его не содержит и должен диффундировать из относительно небольших областей, занимаемых карбидом, в относительно толстые слои феррита. Эти явления весьма сложны с точки зрения скорости диффузии, но правильно проведенные определения коэфициентов диффузии в легированных сталях, тем не менее, должны положить начало научному обоснованию факторов, управляющих скоростью распадения аустенита.

Заключение

Из всего приведенного выше ясно, что в вопросе диффузии в твердых металлах следует еще проделать большую экспериментальную работу как для определения самих коэфициентов диффузии, что является относительно простым делом, так и для объяснения поведения сплавов, которое во многих случаях может быть крайне сложным. Изучение столь важного вопроса следует рекомендовать и металлургам, так как развитие физического металловедения имеет для них огромное значение. Металлургия находится в том счастливом состоянии, что у нее еще все в будущем, ей остается еще много открыть простых фактов и теорий, и развитие физической науки в ее области должно привести к практическим применениям широкого значения.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. W. Adams, J. Iron a. Steel Inst., London, **91**, 255, 1915.
2. N. V. Ageev a. O. I. Vher, J. Inst. Metals, **44**, 83, 1930.
3. З. Н. Агеев и М. Замоторин, Изв. Политехнич. института, Серия физ.-мат., Ленинград, **31**, 15, 1928.
4. T. Alty a. A. R. Clark, Trans. Farad. Soc., **31**, 648, 1935.
5. J. H. Andrews a. R. Higgins, J. Inst. Metals, **28**, 185, 1935.
6. M. R. Andrews a. S. Dushman, J. Phys. Chem., **29**, 462, 1925.
7. A. E. Van-Arkel, Metallwirtschaft, **7**, 656, 1928.
8. J. O. Arnold a. A. M. William, J. Iron a. Steel Inst., London, **55**, 85, 1899.
9. J. B. Austin, Trans. A. I. M. E., **116**, 309, 1935.
10. R. W. Bailey a. A. M. Roberts, Proc. Inst. Mech. Engrs., **122**, 209, 1932.
11. E. C. Bain, Trans. A. I. M. E., **100**, 13, 1932.
12. E. C. Bain a. E. S. Davenport, Trans. Am. Soc. Metals, **23**, 1047, 1935.
13. C. O. Bannister a. W. D. Jones, J. Iron a. Steel Inst., London, **124**, 71, 1931.
14. P. Bardenheuer u. R. Meller, Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenf. **14**, 295, 1932.
15. W. Baukloh a. H. Guthmann, Arch. Eisenhüttenw., **9**, 201, 1935—1936.
16. J. A. Becker, Phys. Rev., **28**, 341, 1926; Trans. Am. Elec. Soc., **55**, 153, 1929.
17. J. A. Becker a. Z. Jeffries, частное сообщение.
18. F. Bitter, Phys. Rev., **37**, 1527, 1931.
19. O. Blüh u. W. Jost, Z. physik. Chem., **1**, 270, 1928.
20. M. Bosshard, Aluminium, Berlin, **17**, 477, 1935.
21. R. C. L. Bosworth, Proc. Roy. Soc., **A 150**, 58, 1935.
22. W. L. Bragg, J. Inst. Metals, **56**, 275, 1935.
23. A. Bramley, Iron a. Steel Inst., Carnegie Schol. Mem., **15**, 155, 1926.
24. A. Bramley a. G. H. Beeby, Iron a. Steel Inst., Carnegie Schol. Mem., **15**, 71, 1926.
25. A. Bramley a. F. Hywood, Iron a. Steel Inst., Carnegie Schol. Mem., **17**, 67, 1928.
26. A. Bramley, F. Haywood, A. T. Cooper a. J. T. Watts, Trans. Farad. Soc., **31**, 707, 1935.
27. A. Bramley a. A. J. Jinkings, Iron a. Steel Inst., Carnegie Schol. Mem., **15**, 17, 1926.
28. A. Bramley a. A. J. Jinkings, Iron a. Steel Inst., Carnegie Schol. Mem., **16**, 127, 1926.
29. A. Bramley a. G. Lawton, Iron a. Steel Inst., Carnegie Schol. Mem., **16**, 35, 1927.
30. A. Bramley a. H. D. Lord, Iron a. Steel Inst., Carnegie Schol. Mem., **18**, 1, 1929.
31. A. Bramley a. G. Turner, Iron a. Steel Inst., Carnegie Schol. Mem., **17**, 23, 1928.
32. W. H. Brattain a. J. A. Becker, Phys. Rev., **43**, 428, 1933.
33. W. Braunbeck, Z. physik. Chem., **44**, 684, 1927.
34. H. Braune, Z. physik. Chem., **110**, 147, 1924.
35. H. Braune a. O. Kahn, Z. physik. Chem., **112**, 270, 1924.
36. T. E. Brower, B. M. Larsen a. W. E. Shenk, Trans. A. I. M. E., **113**, 61, 1934.
37. E. Brüche u. H. Johannson, Physik. Z., **33**, 898, 1932.
38. G. Bruni a. D. Meneghini, Roma. Acad. Lyncei, **29**, ler ser., 671, 927, 1911; Atti d. Reale Accad. d. Lincei, Rendiconti, **20**, (5), 871, 927, 1911.

39. G. Bruni u. D. Meneghini, Int. Z. Metallographi, **2**, 26, 1912.
40. E. H. Bucknall, Metal Progress, **28**, 53, 1935.
41. В. Бугаков и В. Нескучаев, Журнал технич. физики, **4**, 1342, 1934; J. Inst. Metals Met. Abst., **2**, 209, 1935.
42. A. Burkhardt u. G. Sachs, Metallwirtschaft, **14**, 1, 1935.
43. E. D. Campbell, Trans. A. I. M. E., **23**, 621, 1893.
44. E. D. Campbell, J. Iron a. Steel Inst., **52**, 80, 1897.
45. E. D. Campbell, J. Iron a. Steel Inst., **54**, 256, 1898.
46. E. D. Campbell, J. Iron a. Steel Inst., **100**, 407, 1919.
47. W. F. Castell, Electrochem. Soc. Pres., Sept., **175**, 1934; J. Inst. Metals, Nov., 506, 1934.
48. G. Charpy et S. Bonnerot, C. R., **153**, 671, 1911.
49. G. Charpy et S. Bonnerot, Rev. Métallurgie, **9**, 305, 1912.
50. G. Charpy et S. Bonnerot, C. R., **156**, 394, 1913.
51. D. Chernoff, Rev. Universelle d. Mines., **1**, 411, 1877.
52. C. H. Douglas Clark, The Electronic Structure and Properties of Matter, New-York, 1934.
53. P. Clausing, Physica, **7**, 193, 1927.
54. E. Cohen a. H. R. Bruins, Proc. Acad. Sci. Amsterdam, **27**, 555, 1924.
55. M. Cook, J. Inst. Metals, **28**, 421, 1922; W. Rosenhain, J. Metals, Met. Abst., **2**, 165, 1935.
56. J. Cournot, C. R., **182**, 696, 1926.
57. J. Cournot, Rev. Metal., Mem., **23**, 219, 1926.
58. J. Cournot et J. Bary, C. R., **183**, 789, 1926.
59. J. Cournot, J. Bary et E. Perot, C. R, **184**, 1172, 1927.
60. J. Cournot et G. Méker, C R, **200**, 125, 1935; J. Inst. Metals, Met. Abst., **2**, 165, 1935.
61. J. Cournot et E. Perot, C. R, **183**, 1289, 1926.
62. J. Cournot et E. Perot, C. R., **184**, 1250, 1927.
63. U. Dehlinger, Physik. Z., **34**, 836, 1933.
64. C. H. Desch, Rept. Brit. Assn. Advanc. Sci., **82**, 348, 1912.
65. C. H. Desch, Trans. A. I. M. E., **75**, 527, 1927.
66. C. H. Desch, дискуссия в работе Элама, ссылка [79].
67. C. H. Desch, The Chemistry of Solids, Ithaca, N. Y., 1934, Cornell Univ. Press.
68. H. Diergarten, Metal Progress, Jan., 64, 1936.
69. E. H. Dix, частное сообщение.
70. J. S. Dunn, J. Chem. Soc., **129**, 2973, 1926.
71. J. S. Dunn, J. Soc. Chem. Ind., **46**, 109, 1927.
72. S. Dushman, J. Am. Chem. Soc., **43**, 397, 1921.
73. S. Dushman, Proc. Am. Soc. Testing Mat., **29**, 11, 1929.
74. S. Dushman a. G. R. Fonda, частное сообщение.
75. S. Dushman, D. Dennison a. N. B. Reynolds, Phys. Rev., **64**, 29, 1927.
76. S. Dushman a. I. Langmuir, Phys. Rev., **20**, 113, 1922.
77. G. Edmunds, частное сообщение.
78. C. A. Edwards, J. Iron a. Steel Inst., **100**, 9, 1924.
79. C. E. Elam, J. Einst. Metals, **43**, 217, 1930.
80. K. Fajans, Z. Kristallogr., **66**, 321, 1928.
81. M. Faraday a. Stodart, Quart. J. Sci, **9**, 319, 1820; Exper. Res. Chem., 57, 1859.
82. A. Fick, Pogg. Ann., **94**, 59, 1855.
83. C. I. Finch, A. G. Quarrell a. J. S. Roebuck, Proc, Roy. Soc., A **145**, 676, 1934.
84. K. Fischbeck, Z. Elektrochem., **39**, 316, 1933; **40**, 378, 1934.
85. G. R. Fonda, A. H. Young a. A. Walker, Physics, **4**, 1, 1933.
86. W. Fraenkel a. H. H. Houben, Z. anorg. Chem., **116**, 1, 1921.
87. H. R. Freche, Trans. A. I. M. E., **122**, 324, 1936.
88. J. Frenkel, Z. Physik, **35**, 652, 1926.

89. A. Fry, Stahl u. Eisen, **43**, 1039, 1923.
90. R. Fürth, Handb. phys. u. techn. Mechanik, VII, 687, 1930.
91. A. Gehrts, Z. techn. Phys., **15**, 456, 1934; J. Inst. Metals, Met. Abst., 2, 210, 1935.
92. W. Geiss u. J. A. M. van Liempt, Z. anorg. Chem., **128**, 355, 1923.
93. W. Geiss u. J. A. M. van Liempt. Z. Metallkunde, **16**, 317, 1924.
94. W. Geiss u. J. A. M. van Liempt, Z. anorg. Chem., **168**, 107, 1927.
95. W. Gerlach u. E. Schweitzer, Sitzber. math. naturw. Abt., Byer Akad. Wiss. München, 223, 1930.
96. L. H. Germer, Phys Rev., **49**, 163, 1936,
97. F. Giolitti, Gazz. Chim. Ital., **39**, 11, 386, 1909.
98. И. Е. Горшков и Я. А. Иентер, Изв. института легких металлов, **3**, 65, 1933; Inst. Metals Met. Abst., **2**, 184, 1935.
99. T. Graham, Phil. Trans. Roy. Soc., **140**, 1, 1850; 183, 1861.
100. G. W. Green, в дискуссии статьи Ауистина; C. R. Austin, J. Iron a. Steel Inst., London, **105**, 147, 1922.
101. L. C. Grimshaw, Trans. A. I. M. E., **120**, 363, 1936.
102. J. Groh u. G. von Hevesy, Ann. d. Phys., **63**, 85, 1920.
103. J. Groh u. J. Groh u. G. von Hevesy, Ann. d. Phys., **65**, 216, 1921.
104. G. Grube, Z. Metallkunde, **19**, 438, 1927.
105. G. Grube a. W. v. Fleischbein, Z. anorg. Chem., **154**, 314, 1926.
106. G. Grube u. R. Haefner, Z. Elektrochem., **38**, 835, 1932.
107. G. Grube u. A. Jedele, Z. Elektrochem., **38**, 799, 1932.
108. G. Grube u. F. Lieberwith, Z. anorg. Chem., 188, 1930; Schenck-Festschrift, 274.
109. G. Grube u. K. Schneider, Z. anorg. Chem., **168**, 17, 1928.
110. R. W. Guerney a. E. U. Condon, Phys. Rev., **33**, 127, 1929.
111. L. Guillet, Rev. Métallurgi, **6**, 1013, 1909.
112. L. Guillet, Le Genie Civil. **59**, 158, 183, 203, 226, 241, 266, 286 1911.
113. L. Guillet, C. R., **182**, 1363, 182.
114. L. Guillet, C. R., **182**, 1447, 1926.
115. L. Guillet, Cementation des produits métallurgiques, v. 2, Paris. 1935, Dunod.
116. L. Guillet et V. Bernard, Rev. Metal. Mem., **11**, 752, 1914.
117. F. Guthrie, Phil. Mag., **16** (5), 321, 1883.
118. C. Haase, Z. Metallkunde, **24**, 258, 1932.
119. C. Haase, Z. Metallkunde, **26**, 181, 1934.
120. J. A. Hedvall, J. Phys. Chem., **28**, 1316, 1924.
121. J. A. Hedvall, Metall. u. Erz, **30**, 168, 1933.
122. J. A. Hedvall, Svensk Kem. Tid, **45**, 80, 1933.
123. J. A. Hedvall, E. Garping, N. Lindekrantz u. L. Nelson, Z. anorg. Chem., **197**, 399, 1931.
124. K. Heindhofer a. B. M. Larsen, Trans. Am. Soc. Steel Treat., **21**, 865, 1933.
125. G. Hevesy, Sizber. Akad. Wiss. Wien Nath.-natr. Klasse, **11 a**, 129, 1, 1920.
126. G. Hevesy, Ann. d. Phys., **65**, 216, 1921.
127. G. Hevesy, Z. physik. Chem., **101**, 337, 1922.
128. G. Hevesy, Z. Physik, **10**, 80, 1922.
129. G. Hevesy, Naturwiss., **21**, 357, 1933.
130. G. Hevesy, Z. Elektrochem., **39**, 490, 1933.
131. G. Hevesy a. A. Obrusheva, Nature, **115**, 674, 1925.
132. G. Hevesy u. W. Seitz, Z. Physik, **56**, 790, 1929.
133. G. Hevesy u. W. Seitz, Z. Physik, **57**, 869, 1929.
134. G. Hevesy u. W. Seitz, Z. Elektrochem., **37**, 528, 1931.

135. G. Hevesy u. W. Seitz, Metallwirts., **13**, 479, 1934.
136. G. Hevesy, W. Seitz u. A. Keil, Z. Physik, **79**, 197, 1932.
137. L. C. Hicks, Trans. A. I. M. E., **113**, 163, 1934.
138. A. Hone, Rev. trimestr. can., **19**, 396, 1933; **20**, 376, 1934.
139. E. Houdremont, Sonderstahlkunde, Berlin, 1935.
140. E. Houdremont u. H. Schrader, Arch. Eisenhüttenwesen, **8**, 445, 1935.
141. S. L. Hoyt, Дискуссия в работе Келлея, 1928, см. [170].
142. J. H. Hruska, Heat Treat. a. Forging, **16**, 1530, 1930.
143. O. F. Hudson, J. Inst. Metals, London, **12**, 89, 1914.
144. W. Hume-Rothery, J. Inst. Metals, **1927**, 127.
145. W. Hume-Rothery, Phil. Trans., A **233**, **1**, 44, 87, 1934.
146. W. Hume-Rothery, The Structure of Metals and Alloys, Institute of Metals, London 1936.
147. A. Jedele, Z. Elektrochem., **39**, 691, 1933.
148. Z. Jeffries, Trans. A. I. M. E., **70**, 303, 1924.
149. C. H. M. Jenkins a. E. H. Bucknall, J. Inst. Metals, **285**, June 1935.
150. A. Joffé, Ann. d. Phys., **72**, 495, 1923.
151. A. Joffé, Z. Physik, **62**, 730, 1930.
152. A. Joffé, The Physics of Crystals, New-York, 1928.
153. W. D. Jones, J. Iron Steel Inst., **130**, 429, 1934.
154. W. Jost, Dissert. Halle, 1926.
155. W. Jost, Z. physik. Chem., B **6**, 88, 210, 1929; **7**, 234, 1930.
156. W. Jost, Z. physik. Chem., B **9**, 73, 1930.
157. W. Jost, Z. physik. Chem., B **16**, 123, 1932.
158. W. Jost, Z, physik. Chem., B **16**, 129, 1932.
159. W. Jost, J. Chem. Physics, **1**, 466, 1933.
160. W. Jost, Z. physik. Chem., B **21**, 158, 1933.
161. W. Jost, Z. physik. Chem., **169**, 129, 1934.
162. W. Jost eu. R. Linke, Z. physik. Chem., B **29**, 127, 1935.
163. T. Kase, Kinzoku no Kenkye, **10**, 555, 1933; Metals & Alloys, **5**, 144, 1934.
164. T. Kase, Kinzoku no Kenkye, **11**, 43, 1934.
165. T. Kase, Kinzoku no Kenkye, **11**, 251, 1934.
166. T. Kase, Kinzoku no Kenkye, **12** (1), 49, 1935.
167. W. Kawakli, Wied. Ann., **52**, 166, 300, 1894.
168. A. Keil, Z. physik. Chem., **22**, 350, 1933.
169. F. C. Kelley, Trans. Am. Electrochem. Soc., **43**, 351, 1923.
170. F. C. Kelley, Trans. A. I. M. E., **78**, 390, 1928.
171. W. Köhler, Z. Hütten u. Walzwerke, **31**, 650, 1928.
172. W. Köster, Arch. Eisenhüttenw., **2**, 503, 1928—1929; **3**, 553, 1930; **5**, 145, 1930.
173. R. Kremann, Elektrolyse geschmolzener Legierungen, Samml. chem u. chem.-techn. Vortr., **28**, 347, 1926; Elektromotorische Kräfte, **1**, 597 1931.
174. D. Krugeru a. H. Gunsky, Z. physik. Chem., A **150**, 115, 1930.
175. P. Laffitte et P. Grandadam, C. R., **200**, 1039, 1935.
176. J. Laissus, C. R., **180**, 2040, 1925.
177. J. Laissus, C. R., **182**, 465, 1926.
178. J. Laissus, Chim. et Ind., **29**, No 3, 515, 1933.
179. I. Langmuir, Phys. Rev., **22**, 357, 1923.
180. I. Langmuir, Chem. Rev., **13**, 147, 1933.
181. I. Langmuir, J. Franklin Inst., **217**, 543, 1934.
182. R. H. Leach, Min. a. Met., **28**, 48, 1936.
183. J. A. M. van Liempt, Z. anorg. Chem., **195**, 366, 1931.
184. J. A. M. van Liempt, Rec. trav. chim., **51**, 114, 1932.
185. L Loskiewicz, Congr. intern. mines (Liége), 1930, June, 22; Métallurgie, 535; Chim. et Ind., **27**, 1078, 1932.

186. A. Sosina, S. Wekschinsky u. T. Zarewa, Z. Physik, **71**, 306, 1931.
187. G. Masing, Z. anorg. Chem., **62**, 265, 1909.
188. G. Masing u. H. Overlach, Wiss. Veröff. Siemens Konzern., **9**, 331, 1930.
189. G. Masing u. H. Overlach, Wiss. Veröff. Siemens Konzern, IX, **2**, 391, 1930.
190. C. Matano, Mem. Coll, Sci. Kyoto Imp. Univ., A **14**, 123, 1931.
191. C. Matano, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., A **15**, 167, 1932.
192. C. Matano, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., A **15**, 351, 1932.
193. C. Matano, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., A **16**, 249, 1933.
194. C. Matano, Proc. Phys Math. Soc. Japan, **15**, 405, 1933.
195. C. Matano, Japan J. Physics, **8**, 109, 1933.
196. C. Matano, Japan J. Physics., **9**, 41, 1934.
197. C. H. Mathewson, Trans. A. I. M. E., **76**, 554, 1928.
198. R. F. Mehl a. C. S. Barrett, Metals & Alloys, **1**, 422, 1930.
199. R. F. Mehl, C. S. Barrett a. F. N. Rhines, Trans. A. I. M. E., **99**, 203, 1932.
200. R. F. Mehl, E. L. Mc Condless a. F. N. Rhines, Nature, **134**, 1009, 1934.
201. A. W. C. Menzies, частное сообщение.
202. P. D. Merica, Trans. A. I. M. E., **99**, 13, 1932.
203. P. D. Merica, R. G. Waltenberg a. H. Scott, Nat. Bur. Stds Sci. Papers, **15**, 105, 1919.
204. Metals Research Laboratory, Carnegie Institute of Technology.
205. E. Montel, J. phys. radium, **10**, 78, 1929.
206. V. G. Mooradian a. J. T. Norton, Trans. A. I. M. E., **117**, 89, 1935.
207. W. Nernst, Z. physik. Chem., 2, 613, 1888.
208. K. Nischk, Oberflächentech., **11**, 79, 1934.
209. Y. Nisizawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **7**, 72, 1932.
210. C. E. van Orstrand a. F. P. Dewey, U. S. Geol. Survey Prof. Paper, **1915**, 95.
211. E. A. Owen a. L. Pickup, Natute, **130**, 201, 1932.
212. E. A. Owen a. L. Pickup, Proc. Roy. Soc., London, A **149**, 282, 1935.
213. M. Paschke a. A. Hauttmann, Arch. Eisenhüttenw., **9**, 305, 1935.
214. T. E. Phipps, W. D. Lansing a. T. G. Cooke, J. Am. Chem. Soc., **48**, 112, 1926; **51**, 3278, 1929.
215. N. B. Pilling, частное сообщение.
216. M. Polanyi u. E. Wigner, Z. physik. Chem., A **139**, 439, 1928.
217. N. Promisel, Metal Ind., London, **43**, 437, 1933.
218. H. S. Rawdon, Protective Metallic Coatins, New-York, 1928.
219. G. Rigg, J. Inst. Metals, **54**, 183, 1934.
220. W. C. Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc., **58**, 281, 1896.
221. W. C. Roberts-Austen, Phil. Trans. Roy. Soc., A **187**, 383, 1896.
222. W. C. Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc., **67**, 101, 1900.
223. W. Rosenhain, дискуссия в работе Элама, см. [79].
224. W. Rosenhain, J. Inst. Metals, **30**, 3, 1923; Trans., A. I. M. E., **69**, 1003, 1923.
225. W. Rosenhain, The Metallurgist, **8**, 125, 1932.
226. D. H. Rowland a. C. Upthegrove, Trans. Am. Soc. Metals, **24**, 96, 1936.
227. J. Runge, Z. anorg. Chem., **115**, 293, 1921.
228. J. Runge, Z. anorg. Chem., **116**, 1, 1921.
229. М. И. Захарова, Цветные металлы, № 4, 1932.
230. E. Schmid u. G. Wassermann, Z. Metallkunde, **26**, 145, 1934.
231. K. Schwartz, Z. physik. Chem., A **168**, 241, 1934.
232. Scientific and Industrial Reseatch, Dept. of Rev. Oxidation a. Scaling of Heated Solid Metals, L. 1935.

233. W. Seitz, Z. Physik, **56**, 802, 1929.
234. W. Seitz, Z. Elektrochem., **39**, 538, 1933.
235. W. Seitz, Aluminium, Berlin, **17**, 382, 1935.
236. W. Seitz u. A. H. W. Aten, Jr., Z. physik. Chem., B **10**, 296, 1930.
237. W. Seitz u. H. Etzold, Z. Elektrochem., **40**, 829, 1934.
238. W. Seitz, E. Hofer u. H. Etzold, Z. Elektrochem., **40**, 322, 1934.
239. W. Seitz u. A. Keil, Z. Metallkunde, **25**, 104, 1933.
240. W. Seitz u. A. Keil, Z. physik. Chem. B **22**, 350, 1933.
241. W. Seitz u. A. Keil, Z. Metallkunde, **26**, 68, 1934.
242. W. Seitz u. A. Keil, Z. Metallkunde, **27**, 213, 1935.
243. W. Seitz u. O. Kubaschewski, Z. Elektrochem., **41**, 551, 1935.
244. W. Seitz u. J. G. Laird, Z. Metallkunde, **24**, 193, 1932.
245. W. Seitz a. J. G. Laird, The Metallurgist, **8**, 158, 1932.
246. H. Seitz, J. Am. Chem. Soc., **56**, 307, 1934; **57**, 391, 1935.
247. B. N. Sen, C. R., **199**, 1189, 1934.
248. M. J. Stefan, Wien. Akad. Ber., **79**, 161, 1879.
249. W. P. Sykes, частное сообщение.
250. G. Tammann, Z. Elektrochem, **15**, 447, 1909.
251. G. Tammann, Z. anorg. Chem., **107**, 1, 1919.
252. G. Tammann, Stahl u. Eisen, **42**, 654, 1922.
253. G. Tammann, Z. anorg. Chem., **157**, 321, 1926.
254. G. Tammann u. A. A. Botschwar, Z. anorg. Chem., **157**, 27, 1926.
255. G. Tammann u. H. J. Rocha, Z. anorg. Chem., **199**, 289, 1931.
256. G. Tammann u. K. Schönert, Z. anorg. Chem., **122**, 27, 1922.
257. G. Tammann u. A. Sworykin, Z. anorg. Chem., **176**, 47, 1928.
258. S. Tanaka a. C. Matano, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., A **13**, 343, 1930.
259. S. Tanaka a. C. Matano, Mem. Coll. Sci. Imp. Univ., A **14**, 59, 1931.
260. J. B. Taylor a. I. Langmuir, Phys. Rev., **40**, 463, 1932.
261. J. B. Taylor a. I. Langmuir, Phys. Rev., **44**, 423, 1933.
262. F. C. Thompson a. W. H. Dearden, Trans. Farad. Soc., **20**, 84, 1924.
263. G. P. Thompson, Trans. Farad. Soc., 1935, Symposium of the Structure of Metalic Coatings, Films a. Surface.
264. W. E. Thorneycroft a. T. Turner, J. Inst. Metals, 12, 214, 1914.
265. N. Tschischewsky, J. Iron a. Steel Inst., London, **95**, 185, 1917.
266. C. Tubandt, Z. anorg. Chem., **115**, 105, 1921.
267. C. Tubandt, Z. Elektrochem., **39**, 501, 1933.
268. C. Tubandt u, W. Jost, Z. anorg. Chem., **166**, 27, 1927.
269. C. Tubandt u. E. Lorenz, Z. physik. Chem., **87**, 513, 1914.
270. C. Tubandt z. H. Reinhold, Z. physik. Chem., A **140**, 291, 1929.
271. C. Tubandt, H. Reinhold u. W. Jost, Z. physik. Chem., **129**, 69, 1927.
272. C. Tubandt, H. Reinhold u. A. Neumann, P. Elektrochem., **39**, 227, 1933.
273. C. Tubandt u. E. Rindtorff, Handb. Experimentalphysik, pt. **1**, 12, 444, 1932.
274. T. Turner, J. Inst. Metals, **7**, 105, 1912.
275. L. Vegard, Z. Physik, **5**, 393, 1921.
276. M. Volmer a. G. Adhikari, Z. physik. Chem., **119**, 46, 1926.
277. M. Volmer u. I. Estermann, Z. Physik, **7**, 1, 1921.
278. M. Volmer u. I. Estermann, Z. Physik, **7**, 13, 1921.
279. M. Volmer u. P. Mahnert, Z. physik. Chem., **115**, 239, 1925.
280. C. Wagner, Ann. d. Phys. (5), **6**, 370, 1930.
281. C. Wagner, Z. Physik, Chem., B **11**, 139, 1930.

282. C. Wagner, Z. physik. Chem., Bodensten-Festb., 177, 1931.
283. C. Wagner u. H. Schottky, Z. physik. Chem., B **11**, 163, 1931.
284. E. Warburg u. F. Tegetmeier, Ann. d. Phys. **32**, 442, 1887, Göttinger Nachr., **6**, 210, 1888.
285. H. Weiss et P. Henry, C. R., **171**, 108, 1920; **173**, 146, 1921; **174**, 292, 1922; Am. Chim., **19**, 199, 1923; **20**, 131, 1923.
286. C. Wells a. F. M. Walters, Trans. Am. Soc. Steel Treat., **21**, 830, 1933.
287. J. H. Whiteley, J. Iron a. Stell Inst., London, **102**, 243, 1920.
288. J. H. Whiteley, J. Iron a. Stell Inst., London, **116**, 293, 1927.
289. Y. Yamauchi, J. Chem. Soc. Japan, **52**, 651; Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., A **15**, 67, 1932.
290. М. И. Захарова, Цветные металлы, 542, 1932.
291. N. A. Ziegler, Trans. Am. Soc. Steel Trat., **20**, 73, 1932.
292. C. Zwikker, Physica, **7**, 189, 1927.