

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ТЕОРИЯ ДИФфуЗИИ АТОМОВ В СПЛАВАХ

М. А. Кривоглаз, А. А. Смирнов

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Диффузия атомов в сплавах металлов, как известно, играет существенную роль во многих практически важных процессах, например при термообработке.

Изучение диффузии имеет большое значение и для теории твёрдого тела, так как даёт возможность выяснить механизм подвижности атомов, получить сведения о дефектах кристаллической решётки, об энергиях взаимодействия между атомами и т. д.

Для объяснения диффузии, происходящей в твёрдых телах, были предложены три основных механизма перемещения атомов в кристаллической решётке. Первый из них сводится к обмену атомов местами. Однако этот механизм не мог объяснить явление электропроводности ионных кристаллов. В связи с этим были предложены механизм перемещения атомов по междоузлиям и механизм, осуществляющийся путём замещения вакантных узлов решётки (дырок). Эти механизмы Я. И. Френкель¹ положил в основу развитой им теории диффузии. На основании указанных трёх простейших типов перемещения атомов были построены более сложные модели диффузии в твёрдых телах. Сюда относятся, например, одновременный обмен местами группы из трёх или более атомов, перемещающихся вдоль некоторого замкнутого контура, перемещение группы атомов, смещённых около лишнего атома относительно своих равновесных положений вдоль направления, в котором расположены ближайшие узлы решётки, и т. п. Мы ограничимся в дальнейшем рассмотрением лишь простейших механизмов диффузии.

Из них обмен местами соседних атомов маловероятен, так как требует большой энергии активации. Поэтому указанный механизм играет малую роль при диффузии в большинстве кристаллов. Этот вывод для некоторых сплавов металлов был подтверждён достаточно убедительными опытами. В работе² латунный

прямоугольный стержень покрывался слоем меди. Между латунию и медью были заложены тонкие молибденовые проволочки. После 56-дневного отжига при температуре 785°C , в течение которого через границу латуни — медь происходила диффузия, расстояние между проволочками, лежащими на противоположных гранях стержня, уменьшилось. Такого типа эффект был исследован в ряде работ^{2а} для различных сплавов (Cu-Ni , Cu-Au , Ag-Au , Ag-Pd , Ni-Co , Ni-Au , Fe-Ni , Sn-Cu , Al-Cu). Полученный результат исключает механизм обмена мест (двух или нескольких атомов), так как при этом механизме число атомов внутри границы, отмеченной проволочками, должно оставаться неизменным, а уменьшение постоянной решётки из-за изменения состава сплава даёт эффект примерно в 10 раз меньше наблюдаемого.

С другой стороны, указанные опыты могут быть просто объяснены с помощью как дырочного механизма диффузии, так и механизма диффузии по междоузлиям. В обоих случаях диффузия цинка из латуни может происходить быстрее, чем меди в латуни, а оставшиеся в латуни дырки могут частично исчезнуть, например, в результате их объединения и закрывания образовавшихся пустот при пластической деформации. Таким образом и были объяснены упомянутые опыты. Непригодность модели обмена мест для объяснения явления диффузии в сплавах следует также из опытов Б. Я. Пинеса³.

Однако для сплавов типа замещения не существует прямых экспериментальных доказательств в пользу одного из этих двух механизмов. С уверенностью можно лишь сказать, что диффузия внедрённых атомов осуществляется путём перемещения их по междоузлиям. В сплавах же типа замещения (и в чистых металлах), повидимому, главную роль играет дырочная диффузия.

При изучении диффузии в сплавах следует различать случай, когда в сплаве отсутствует градиент концентрации какого-либо вещества (самодиффузия), от случая, когда имеется такой градиент (химическая диффузия).

Исследование самодиффузии методом меченых атомов, начатое в работах Г. Хевеши⁴, А. М. Загубского⁵ и др., дало к настоящему времени обширный экспериментальный материал по диффузии в чистых металлах и сплавах. Выяснилось, что коэффициент самодиффузии в сплавах отличается от коэффициента химической диффузии. Это различие с феноменологической точки зрения было объяснено в работах⁶.

Как следует из термодинамической теории диффузии (см., например, обзор⁷), поток диффундирующих атомов пропорционален градиенту химического потенциала, который в некоторых случаях может быть направлен в сторону, противоположную

градиенту концентрации. При этом мы имеем дело с так называемой восходящей диффузией, при которой атомы данного сорта движутся преимущественно в области с большей их концентрацией. Интересный случай восходящей диффузии рассмотрел С. Т. Конобеевский⁸, который учёл влияние неоднородной упругой деформации на диффузию в сплавах. Позднее Б. Я. Любов и Н. С. Фастов⁹ исследовали эту задачу в рамках феноменологической теории.

Особым случаем диффузии является гетерофазная (реакционная диффузия, сопровождающаяся образованием соединения, через которое в дальнейшем и проходят диффундирующие атомы. Случай взаимной диффузии металлов через слой интерметаллического соединения теоретически был рассмотрен Я. И. Френкелем и М. И. Сергеевым¹⁰, использовавшими для этого модель обмена местами.

Из многочисленных экспериментальных работ по изучению гетерофазной диффузии укажем на работы В. З. Бугакова¹¹, исследовавшего это явление в бинарных сплавах металлов, и В. И. Архарова¹², изучавшего гетерофазную диффузию через слой окисла. В этих работах можно найти также и подробный список литературы по указанным вопросам.

Экспериментальное изучение диффузии в чистых металлах и теоретическое рассмотрение этого вопроса (см., например,¹) привело к известной формуле для зависимости коэффициента диффузии D от абсолютной температуры T :

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{kT}}, \quad (1,1)$$

где постоянные D_0 и Q обычно называются соответственно предэкспоненциальным множителем и энергией активации.

Отметим, что в сплавах нет оснований ожидать для зависимости D от T формулы типа (1,1). Действительно, в этом случае разные диффундирующие атомы данного сорта находятся в различных условиях и должны преодолевать потенциальные барьеры разной высоты в зависимости от характера окружения их соседними атомами. Различные энергии требуются также и для образования дырок на разных узлах. Поэтому процесс диффузии нельзя характеризовать одной энергией активации. Тем не менее на опыте, обычно, с достаточной степенью точности получается прямолинейный ход зависимости $\lg D$ от $\frac{1}{T}$. Причины этого будут выяснены ниже.

Экспериментальное изучение зависимости коэффициента диффузии от состава сплава (см., например,¹³) показало, что для разных сплавов эта зависимость может иметь различный вид. Часто встречаются случаи, когда у одного края концентрационной

диаграммы изменение коэффициента диффузии с составом сравнительно невелико, а у другого значительно более сильное.

Интересно отметить, что в ряде случаев малое количество примеси может значительно изменить коэффициент диффузии. Такое явление наблюдалось, например, в опытах С. Д. Герцири-кена и И. Я. Дехтяря¹⁴. В опытах П. Л. Грузина, Ю. В. Корнева и Г. В. Курдюмова¹⁵ было обнаружено, что добавление небольшого количества (до 4,5 ат. %) углерода к γ -железу сильно уменьшает энергию активации самодиффузии железа и на несколько порядков уменьшает предэкспоненциальный множитель.

Вопрос о температурной и концентрационной зависимости коэффициента диффузии в сплавах с микроскопической точки зрения был рассмотрен лишь в последнее время и его изложение составляет цель настоящей статьи*). В частности, подробно рассматриваются эффекты, обусловленные влиянием упорядочения на диффузию.

Эти эффекты должны обычно проявляться при не очень высоких температурах, при которых коэффициент диффузии можно измерить с помощью современных методов, например, основанных на исследовании затухания колебаний образца сплава^{15б}.

Следует отметить, что явление диффузии в сплавах весьма сложно и не может быть строго рассмотрено в рамках современной теории твёрдого тела. Поэтому для исследования этого явления приходится использовать сильно упрощенную модель, которая тем не менее позволяет выяснить основные качественные особенности температурной и концентрационной зависимости коэффициента диффузии. В дальнейшем принимается ряд предположений, которые обычно используются в статистической теории сплавов.

Предполагается, что энергия кристалла может быть представлена в виде суммы энергий взаимодействия пар ближайших соседних атомов и не учитывается зависимость от состава и степени порядка прочих видов энергии (энергии электронов проводимости, энергии колебаний кристаллической решётки и т. д.). Принимается также, что не зависят от состава сплава энергии взаимодействия диффундирующего атома с соседними атомами. Эти энергии (или некоторые их комбинации) являются параметрами теории. Геометрические искажения кристаллической решётки явно не учитываются.

*) В работе Г. П. Илькевича^{15а} была предпринята попытка теоретически исследовать концентрационную зависимость коэффициента диффузии в неупорядоченных сплавах. Однако автор в основу своих расчётов положил механизм обмена местами соседних атомов, а также использовал заведомо невыполняющееся предположение о независимости вероятности обмена местами от состава сплава.

1. ТЕОРИЯ ДИФФУЗИИ АТОМОВ, ВНЕДРЁННЫХ В МЕЖДОУЗЛИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

§ 2. ДИФФУЗИЯ ВНЕДРЁННЫХ АТОМОВ В СПЛАВАХ С ОБЪЁМНОЦЕНТРИРОВАННОЙ КУБИЧЕСКОЙ РЕШЁТКОЙ^{16, 17, 18}

а) Определение коэффициента диффузии в сплавах типа β -латуни без учёта корреляции

Из двух указанных выше наиболее вероятных механизмов диффузии, которые могут встречаться в сплавах, исследуем сначала более простой механизм диффузии атомов 3-го элемента по междоузлиям кристаллической решётки бинарного сплава.

Рассмотрим сплав типа замещения металлов A и B , имеющий объёмноцентрированную кубическую решётку типа β -латуни. Этот сплав может находиться как в упорядоченном, так и в неупорядоченном состоянии. Назовём узлы кристаллической решётки в упорядоченном состоянии, законные для атомов A , узлами 1-го сорта и узлы, законные для атомов B , узлами 2-го сорта. Пусть узлы 1-го сорта находятся в вершинах кубических ячеек, а узлы 2-го сорта — в их центрах. В междоузлия решётки сплава $A-B$ могут быть внедрены атомы какого-нибудь третьего элемента C . Примем, что атомы C имеют положения устойчивого равновесия

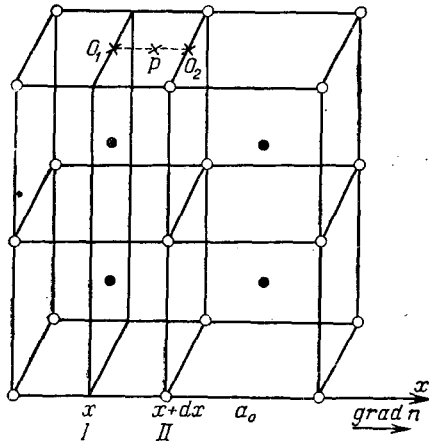


Рис. 1.

в центрах граней и в серединах рёбер кубических элементарных ячеек*). Первые из них назовём междоузлиями типа O_1 и вторые — O_2 (рис. 1). Междоузлия O_1 имеют четыре соседних узла 1-го сорта на расстоянии $\frac{a_0}{\sqrt{2}}$ и два соседних узла 2-го сорта на расстоянии $\frac{a_0}{2}$ (a_0 — длина ребра кубической ячейки). Междоузлия O_2 имеют четыре соседних узла 2-го сорта

*) Например, для раствора углерода в α -железе это предположение подтверждено рентгенографическими исследованиями¹⁹.

на расстоянии $\frac{a_0}{\sqrt{2}}$ и два соседних узла 1-го сорта на расстоянии $\frac{a_0}{2}$. Здесь учитываются не только два ближайших соседних атома, что дало бы слишком грубые результаты, но и следующие по удалённости четыре атома.

Обозначим положения внедрённых атомов C , соответствующие вершинам потенциальных барьеров для перехода из одного междоузлия в соседнее, буквой P . Принимая во внимание, что сплавы типа замещения состоят из атомов A и B , не сильно отличающихся по атомным радиусам, с достаточной точностью можно считать положение P находящимся посередине прямой, соединяющей соседние междоузлия O_1 и O_2 . Тогда положения P имеют четыре соседних узла на расстоянии $\frac{\sqrt{5}}{4} a_0$. Два из них будут узлами первого и два второго сорта.

Введём следующие обозначения для энергий v_{CA} и v_{CB} взаимодействия пар атомов CA и CB на различных расстояниях:

$$\left. \begin{aligned} v_{CA} \left(\frac{a_0}{\sqrt{2}} \right) &= -A; & v_{CA} \left(\frac{a_0}{2} \right) &= -a; & v_{CA} \left(\frac{\sqrt{5}}{4} a_0 \right) &= -\alpha, \\ v_{CB} \left(\frac{a_0}{\sqrt{2}} \right) &= -B; & v_{CB} \left(\frac{a_0}{2} \right) &= -b; & v_{CB} \left(\frac{\sqrt{5}}{4} a_0 \right) &= -\beta. \end{aligned} \right\} (2,1)$$

Выберем направление оси x вдоль ребра кубической ячейки и положим, что в этом направлении создан градиент концентрации внедрённых атомов C . Такой выбор направления градиента не ограничивает общности рассуждений, так как в кристаллах кубической структуры диффузия изотропна. Рассмотрим две соседние, перпендикулярные к оси x , атомные плоскости I и II . Пусть плоскость I проходит через центры кубов, а плоскость II — через их вершины. Обозначим через n число атомов C , отнесённое к 1 см^3 сплава. Тогда $n = n_1 + n_2$, где n_1 — концентрация атомов C в междоузлиях O_1 и n_2 — в O_2 . Нетрудно убедиться в том, что на 1 см^2 плоскости I находятся $\frac{2}{3} a_0 n_1(x)$ атомов C в междоузлиях типа O_1 , а на 1 см^2 плоскости II находятся $\frac{2}{3} a_0 n_2 \left(x + \frac{a_0}{2} \right)$ атомов C в междоузлиях типа O_2 .

Как было указано во введении, диффундирующие атомы C , которые занимают разные междоузлия O_1 (а также O_2), находятся в различных энергетических условиях, так как они окружены разными числами атомов A и B на соседних с междоузлем шести узлах. Далее будут явно учтены все возможные конфигурации атомов A и B такого типа. Разобьём все n_1 атомов C на группы, в каждую из которых отнесём атомы C с одинаковой конфигу-

рацией атомов A и B на соседних шести узлах вокруг междоузлий O_1 . Число атомов C в таких группах обозначим n_{1m} (m — номер конфигурации). Ограничимся обычно имеющим место случаем, когда подвижность атомов C в сплаве значительно больше подвижностей атомов A и B . Тогда при изменении состояния упорядоченности сплава $A-B$ атомы C успевают прийти в равновесное состояние. Если ограничиться случаем, когда число внедрённых атомов мало по сравнению с числом междоузлий кристалла, то числа n_{1m} можно определить с помощью распределения Больцмана следующим образом:

$$n_{1m} = \lambda W_{O_1}^m \exp \frac{U_O^m}{kT}. \quad (2,2)$$

Здесь λ — нормировочный множитель, $W_{O_1}^m$ — вероятность осуществления m -й конфигурации вокруг междоузлия O_1 , а U_O^m — взятая с обратным знаком потенциальная энергия атома C в этом

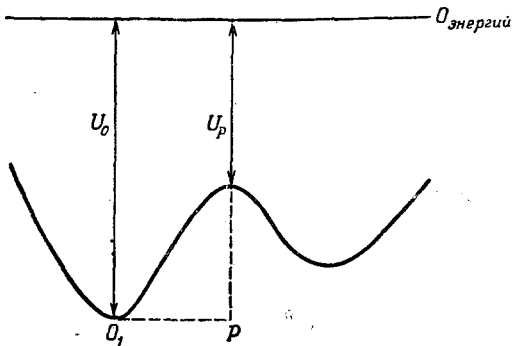


Рис. 2.

междоузлии (рис. 2). Аналогично, числа n_{2m} атомов C , окружённых соседними атомами с конфигурациями m вокруг междоузлий O_2 , равны

$$n_{2m} = \lambda W_{O_2}^m \exp \frac{U_O^m}{kT}, \quad (2,3)$$

где $W_{O_2}^m$ — вероятность m -й конфигурации соседей вокруг O_2 .

Для перехода в соседнее междоузлие атом C должен преодолеть потенциальный барьер с высотой $U_O^m - U_P^m$, где U_P^m — взятая с обратным знаком потенциальная энергия атома C в положении P . При этом для данной структуры соседи точки P являются одновременно соседями O_1 , так что обе энергии U_O^m и U_P^m однозначно определяются заданием конфигурации m . Вероятность ω^m перехода атома C из данного междоузлия с m -й конфигурацией окружаю-

щих его атомов в соседнее определяется по известной формуле¹

$$\omega^m = \frac{1}{\tau_0} \exp \left[- \frac{U_O^m - U_P^m}{kT} \right], \quad (2,4)$$

где τ_0 — постоянная, имеющая размерность времени и равная по порядку величины согласно¹ 10^{-13} сек. Величину τ_0 будем приближённо считать одинаковой для всех конфигураций*).

Число атомов C , имеющих m -ю конфигурацию соседей и переходящих за единицу времени с 1 $см^2$ плоскости I в плоскость II , может быть тогда записано в следующем виде (переходы с мест O_2 , расположенных в плоскости I , очевидно, невозможны):

$$S_{I \rightarrow II}^m = \frac{2}{3} a_0 n_{1m} \omega^m = \frac{2}{3} \frac{a_0}{\tau_0} \lambda(x) W_{O_1}^m \exp \frac{U_P^m}{kT}. \quad (2,5)$$

Общее число атомов C , переходящих в единицу времени с 1 $см^2$ плоскости I в плоскость II , будет равно

$$\left. \begin{aligned} S_{I \rightarrow II} &= \frac{2}{3} \frac{a_0}{\tau_0} \lambda(x) R, \\ R &= \sum_m W_{O_1}^m \exp \frac{U_P^m}{kT} \end{aligned} \right\} \quad (2,6)$$

где

и суммирование проводится по всем 64 конфигурациям m . Аналогично может быть найдено выражение для обратного потока атомов C с плоскости II на плоскость I :

$$S_{II \rightarrow I} = \frac{2}{3} \frac{a_0}{\tau_0} \lambda \left(x + \frac{a_0}{2} \right) R. \quad (2,7)$$

Нормировочный множитель λ определяется из условия

$$\sum_m n_{1m} + \sum_m n_{2m} = n.$$

С помощью формул (2,2) и (2,3) получим:

$$\left. \begin{aligned} \lambda(x) &= \frac{n(x)}{\sigma}, \\ \sigma &= \sum_m (W_{O_1}^m + W_{O_2}^m) \exp \frac{U_O^m}{kT}. \end{aligned} \right\} \quad (2,8)$$

где

*) Строго говоря, это предположение означает, что мы ограничиваемся случаем, когда τ_{0A} для диффузии атомов C в чистом металле A мало отличается от τ_{0B} для диффузии в чистом металле B . Однако есть основание полагать, что для сплавов $A-B$ типа замещения, которые образуются атомами A и B с близкими атомными радиусами, имеющими одинакового типа силовые поля, τ_0 не будет сильно зависеть от типа конфигурации m .

Из формул (2,6), (2,7) и (2,8) следует, что результирующий диффузионный поток атомов C равен

$$S = S_{I \rightarrow II} - S_{II \rightarrow I} = -\frac{1}{3} \frac{a_0^2}{\tau_0} \frac{R}{\sigma} \frac{dn}{dx}. \quad (2,9)$$

Сравнивая выражение (2,9) с равенством

$$S = -D \text{grad } n, \quad (2,10)$$

являющимся в данном случае определением коэффициента диффузии, и вводя обозначение

$$D_0 = \frac{1}{3} \frac{a_0^2}{\tau_0}, \quad (2,11)$$

получим следующее выражение для коэффициента диффузии атомов C :

$$D = D_0 \frac{R}{\sigma} = \frac{\sum_m W_{O_1}^m \exp \frac{U_P^m}{kT}}{\sum_m (W_{O_1}^m + W_{O_2}^m) \exp \frac{U_O^m}{kT}}. \quad (2,12)$$

Для определения зависимости коэффициента диффузии от состава сплава, температуры и степени порядка следует получить явные выражения для вероятностей $W_{O_1}^m$ и $W_{O_2}^m$. Если не учитывать корреляции между замещением узлов в сплаве, то величины $W_{O_1}^m$ и $W_{O_2}^m$ выражаются как произведения шести априори-вероятностей замещения соседних с междоузлем узлов решётки данными атомами. Эти вероятности могут быть выражены через концентрации атомов сплава и степень дальнего порядка $\eta = \frac{p_A^{(1)} - c_1}{\gamma}$ по формулам:

$$\left. \begin{aligned} p_A^{(1)} &= c_1 + \gamma\eta; & p_B^{(1)} &= c_2 - \gamma\eta; \\ p_A^{(2)} &= c_1 - \gamma\eta; & p_B^{(2)} &= c_2 + \gamma\eta. \end{aligned} \right\} \quad (2,13)$$

где $p_A^{(1)}$, $p_B^{(1)}$, $p_A^{(2)}$, $p_B^{(2)}$ — вероятности замещения узлов 1-го и 2-го сорта атомами A и B , c_1 и c_2 — относительные атомные концентрации атомов A и B в сплаве $A-B$ ($c_1 + c_2 = 1$), а

$$\gamma = \begin{cases} c_1 & \text{для } c_1 \leq \frac{1}{2}, \\ c_2 & \text{для } c_1 \geq \frac{1}{2}. \end{cases} \quad (2,14)$$

Учитывая, что величины U_O^m и U_P^m представляют собой суммы взятых с обратным знаком энергий взаимодействия атома C с соседними атомами сплава $A-B$, нетрудно вычислить суммы,

входящие в формулу (2,12). Используя формулы (2,1) и (2,13), получим:

$$D = D_0 \frac{K_a^{(+)^2} K_a^{(-)^2}}{K_A^{(+)^2} K_A^{(-)^2} + K_A^{(-)^2} K_A^{(+)^2}}, \quad (2,15)$$

где

$$\left. \begin{aligned} K_a^{(+)} &= (c_1 + \gamma\eta) e^{\frac{\alpha}{kT}} + (c_2 - \gamma\eta) e^{\frac{\beta}{kT}}, \\ K_a^{(-)} &= (c_1 - \gamma\eta) e^{\frac{\alpha}{kT}} + (c_2 + \gamma\eta) e^{\frac{\beta}{kT}}, \\ K_A^{(+)} &= (c_1 + \gamma\eta) e^{\frac{A}{kT}} + (c_2 - \gamma\eta) e^{\frac{B}{kT}}, \\ K_A^{(-)} &= (c_1 - \gamma\eta) e^{\frac{A}{kT}} + (c_2 + \gamma\eta) e^{\frac{B}{kT}}, \\ K_a^{(+)} &= (c_1 + \gamma\eta) e^{\frac{a}{kT}} + (c_2 - \gamma\eta) e^{\frac{b}{kT}}, \\ K_a^{(-)} &= (c_1 - \gamma\eta) e^{\frac{a}{kT}} + (c_2 + \gamma\eta) e^{\frac{b}{kT}}. \end{aligned} \right\} \quad (2,16)$$

В частности, для неупорядоченного сплава, когда $\eta = 0$, из (2,15) следует формула

$$D = D_{н.у} = \frac{D_0}{2} \frac{\left(c_1 e^{\frac{\alpha}{kT}} + c_2 e^{\frac{\beta}{kT}} \right)^4}{\left(c_1 e^{\frac{A}{kT}} + c_2 e^{\frac{B}{kT}} \right)^4 \left(c_1 e^{\frac{a}{kT}} + c_2 e^{\frac{b}{kT}} \right)^2}. \quad (2,17)$$

Для получения температурной и концентрационной зависимости коэффициента диффузии надо учесть, что в (2,15) степень дальнего порядка η в равновесном состоянии сплава $A-B$ тоже является функцией температуры и состава. Для приближенной оценки этой зависимости в сплавах данной структуры, где переход порядок — беспорядок является фазовым переходом второго рода, может служить известная в статистической теории упорядочения формула, полученная при пренебрежении корреляцией:

$$16 \frac{\varepsilon}{kT} \gamma\eta = \ln \frac{(c_1 + \gamma\eta)(c_2 + \gamma\eta)}{(c_1 - \gamma\eta)(c_2 - \gamma\eta)}. \quad (2,18)$$

Входящая в (2,18) постоянная ε связана с энергиями взаимодействия соседних атомов сплава $A-B$ соотношением

$$\varepsilon = 2 |v_{AB}| - |v_{AA}| - |v_{BB}|. \quad (2,19)$$

Температура T_0 перехода порядок — беспорядок выражается через ε в упомянутой статистической теории с помощью формулы

$$T_0 = \frac{8\varepsilon}{k} c_1 (1 - c_1). \quad (2,20)$$

б) Особенности температурной и концентрационной зависимости коэффициента диффузии

Рассмотрим сначала случай неупорядоченного сплава. Как было указано во введении, для сплавов нет оснований ожидать линейной зависимости $\ln D$ от $\frac{1}{T}$, хотя такая зависимость на опыте обычно наблюдается с достаточной степенью точности.

Из формулы (2,17) действительно следует, что указанная зависимость не имеет места. Однако при выборе значений постоянных (2,1) того порядка величины, который обычно встречается в реальных сплавах, отклонения от прямой, даваемые (2,17), оказываются небольшими и заметны лишь в широком температурном интервале (обычно не охватываемом при экспериментальных исследованиях). Зависимость D от c_1 согласно (2,17) может получаться различного типа. Повидимому, довольно распространённым должен быть случай, когда на одном конце концентрационной диаграммы имеется слабая зависимость D от состава, а на другом — значительно более сильная.

Перейдём к рассмотрению случая упорядоченных сплавов.

В упорядочивающихся сплавах, находящихся в равновесном состоянии, согласно (2,18) при $T \leq T_0$ η непрерывно возрастает от 0 до 1 с понижением температуры, сначала быстро, а затем всё более и более медленно. Это приводит к тому, что определённый по (2,15) коэффициент диффузии D при $T \leq T_0$ вблизи T_0 испытывает характерное резкое изменение. Кривая зависимости $\ln D$ от $\frac{1}{T}$ при $T = T_0$ имеет излом, затем при уменьшении T сильно отклоняется от почти прямолинейного хода, характерного для неупорядоченных сплавов, и при достаточно низких температурах опять имеет вид, мало отличающийся от прямой линии.

На рис. 3 приведена типичная кривая, изображающая такую зависимость (для случая $c_1 = 1/2$ $a = b = 0,75$ эв, $\alpha = 0,4$ эв, $\beta = 0,25$ эв, $A = 0,30$ эв, $B = 0,20$ эв, $\epsilon = 0,0352$ эв).

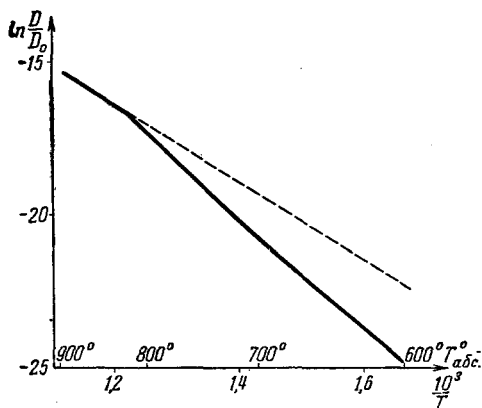


Рис. 3.

Для более детального исследования* температурной области, лежащей вблизи T_0 (при $T \leq T_0$), где $\eta \ll 1$, разложим выражение (2,15) для D в ряд по степеням η и ограничимся квадратичными членами. Это даёт

$$D = D_{н.у.} (1 - L\gamma^2\eta^2), \quad (2,21)$$

где $D_{н.у.}$ — коэффициент диффузии для неупорядоченного сплава, определяемый формулой (2,17), а

$$L = 6 \left(\frac{e^{\frac{A}{kT}} - e^{\frac{B}{kT}}}{c_1 e^{\frac{A}{kT}} + c_2 e^{\frac{B}{kT}}} \right)^2 + 2 \left(\frac{e^{\frac{a}{kT}} - e^{\frac{\beta}{kT}}}{c_1 e^{\frac{a}{kT}} + c_2 e^{\frac{\beta}{kT}}} \right)^2 + \\ + \left(\frac{e^{\frac{a}{kT}} - e^{\frac{b}{kT}}}{c_1 e^{\frac{a}{kT}} + c_2 e^{\frac{b}{kT}}} \right)^2 - 8 \frac{\left(e^{\frac{A}{kT}} - e^{\frac{B}{kT}} \right) \left(e^{\frac{a}{kT}} - e^{\frac{b}{kT}} \right)}{\left(c_1 e^{\frac{A}{kT}} + c_2 e^{\frac{B}{kT}} \right) \left(c_1 e^{\frac{a}{kT}} + c_2 e^{\frac{b}{kT}} \right)}. \quad (2,22)$$

Из (2,22) видно, что знак L может быть как положительным, так и отрицательным, хотя наиболее вероятным, т. е. типичным случаем, будет случай положительного L , соответствующий виду кривой зависимости $\ln D$ от $\frac{1}{T}$, изображённого на рис. 3. При $L < 0$ эта кривая легла бы выше пунктирной кривой, дающей зависимость $\ln D_{н.у.}$ от $\frac{1}{T}$ (в предположении, что данный сплав остаётся неупорядоченным и при $T < T_0$).

Для того чтобы характеризовать наклон кривой зависимости $\ln D$ от $\frac{1}{T}$, можно ввести эффективную энергию активации по формуле

$$Q = - \frac{\partial \ln D}{\partial \frac{1}{kT}}. \quad (2,23)$$

В случае, когда эта зависимость линейна, определённое таким образом Q очевидно совпадает с энергией активации.

Производная от η^2 по $\frac{1}{kT}$ при $T = T_0$ с понижением температуры изменяется скачком от нуля до некоторого конечного значения, равного согласно (2,18):

$$\left. \frac{\partial \eta^2}{\partial \frac{1}{kT}} \right|_{T=T_0-0} = \frac{24\varepsilon}{\gamma^2} \frac{c_1^3}{1 + \left(\frac{c_1}{1-c_1} \right)^3}. \quad (2,24)$$

Вследствие этого Q претерпевает скачок, величина которого согласно

формулам (2,23), (2,21) и (2,24) равна:

$$\Delta = Q|_{T_0-0} - Q|_{T_0+0} = 24L(T_0) \frac{c_1^3}{1 + \left(\frac{c_1}{1-c_1}\right)^3} \varepsilon. \quad (2,25)$$

Для оценки возможных значений скачка Δ рассмотрим тот частный случай, когда на всех расстояниях энергия взаимодействия атомов C с атомами A настолько больше, чем с атомами B , что

$$\frac{A}{e^{kT_0}} \gg \frac{B}{e^{kT_0}}, \quad \frac{a}{e^{kT_0}} \gg \frac{\beta}{e^{kT_0}}, \quad \frac{a}{e^{kT_0}} \gg \frac{b}{e^{kT_0}}. \quad (2,26)$$

Тогда приближённо можем положить $L(T_0) = \frac{1}{c_1^2}$ и по (2,25)

$$\Delta = \frac{24\varepsilon c_1}{1 + \left(\frac{c_1}{1-c_1}\right)^3}. \quad (2,27)$$

Например, при $c_1 = \frac{1}{2}$ получаем отсюда $\Delta = 6\varepsilon$. Выбирая для T_0 значение, близкое к наблюдаемым на опыте, например $T_0 = 810^\circ \text{K}$, из (2,20) при $c_1 = \frac{1}{2}$ находим $\varepsilon = 0,035 \text{ эв}$, что даёт $\Delta = 0,21 \text{ эв}$, т. е. величину, достаточно большую для того, чтобы её можно было заметить на опыте при современной точности эксперимента. Нетрудно убедиться в том, что формула (2,25) в отдельных случаях может приводить к ещё большим значениям Δ (например,

при $a = b$, $\frac{A}{e^{kT_0}} \gg \frac{B}{e^{kT_0}}$, $\frac{a}{e^{kT_0}} \gg \frac{\beta}{e^{kT_0}}$ получаем Δ в 8 раз больше, чем в только что разобранным случае). Перейдём теперь к исследованию концентрационной зависимости (при $T = \text{const}$) коэффициента диффузии. Прежде всего нетрудно убедиться в том, что в точке $c_1 = \frac{1}{2}$ кривая $D(c_1)$ не имеет излома. Это обстоятельство сле-

дует из того, что в точке $c_1 = \frac{1}{2}$ производная $\frac{\partial(\gamma\eta)}{\partial c_1} = 0$ (хотя $\frac{\partial\gamma}{\partial c_1}$ и $\frac{\partial\eta}{\partial c_1}$ в этой точке имеют разрыв), а $\frac{\partial D}{\partial c_1}$ непрерывна. Поэтому и $\frac{dD}{dc_1} = \frac{\partial D}{\partial c_1} + \frac{\partial D}{\partial(\gamma\eta)} \frac{\partial(\gamma\eta)}{\partial c_1}$ при $c_1 = \frac{1}{2}$ тоже непрерывна. Однако кривые $D(c_1)$ имеют изломы при таких значениях концентрации $c_1 = c_0$ и $c_1 = 1 - c_0$, при которых данная температура T является критической температурой перехода порядок — беспорядок. При этих значениях концентрации, как следует из формулы (2,21), $\frac{dD}{dc_1}$ изменяется на величину δ :

$$\delta = \left[\frac{dD}{dc_1} \right]_{\text{упор}} - \left[\frac{dD}{dc_1} \right]_{\text{неупор}} = - \left[D_{\text{н.у}} L \frac{d(\gamma\eta)^2}{dc_1} \right]_{c_1=c_0}^{c_1=1-c_0}. \quad (2,28)$$

Как уже упоминалось выше, типичным является тот случай, когда L положительно, т. е. кривая $D(c_1)$ в точках $c_1 = c_0$ и $c_1 = 1 - c_0$ при переходе в область упорядоченных сплавов имеет излом в сторону оси c_1 . Кривая зависимости D от c_1 такого типа изображена на рис. 4 (где положено $T = 650^\circ \text{K}$, $a = b = 0,825 \text{ эв}$, $\alpha = 0,4 \text{ эв}$, $\beta = 0,3 \text{ эв}$, $A = 0,3 \text{ эв}$, $B = 0,19 \text{ эв}$, $\varepsilon = 0,0352 \text{ эв}$). Величины

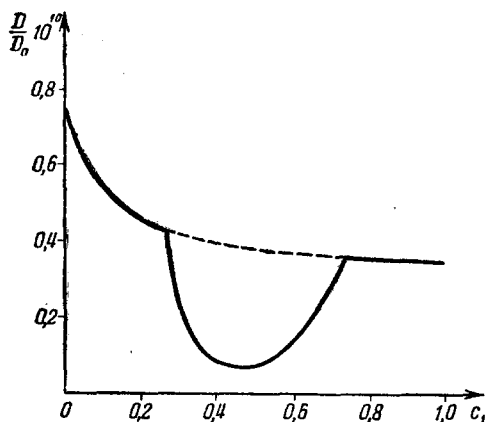


Рис. 4.

скачков Δ (при $c_1 = c_0$) и δ (при $T_0(c_0)$) оказываются связанными друг с другом. Для выяснения этой связи удобнее рассмотреть скачок не $\frac{dD}{dc_1}$, а величины $\frac{d \ln D}{dc_1}$:

$$\delta^* = \left[\frac{d \ln D}{dc_1} \right]_{\text{упор}} - \left[\frac{d \ln D}{dc_1} \right]_{\text{неупор}} = \frac{1}{D_{н. у}} \delta. \quad (2,29)$$

Скачок δ^* , как следует из (2,29), (2,28), (2,25) и (2,24), связан с Δ соотношением, из которого выпали все энергетические постоянные, кроме ε :

$$\varepsilon \frac{\delta^*}{\Delta} = - \varepsilon \frac{\frac{d(\gamma\eta)^2}{dc_1}}{\frac{d(\gamma\eta)^2}{d \frac{1}{kT}}} = \frac{d \frac{\varepsilon}{kT_0}}{dc_1}. \quad (2,30)$$

Используя формулу (2,20), получим:

$$\frac{\delta^*}{\Delta} = \left[\frac{2c_1 - 1}{8\varepsilon c_1^2 (1 - c_1)^2} \right]_{c_1 = c_0} = \left[\frac{1}{kT_0} \frac{2c_1 - 1}{c_1 (1 - c_1)} \right]_{c_1 = c_0}. \quad (2,31)$$

Это соотношение может быть проверено на опыте.

Рассмотрим теперь бинарные сплавы или соединения, в которых порядок чередования атомов компонент практически не зависит от

температуры. Сюда же могут быть отнесены упорядочивающиеся сплавы, находящиеся в закалённом состоянии с определённой не зависящей от температуры степенью порядка η , но исследуемые при достаточно высоких температурах для того, чтобы диффузия внедрённых атомов C была ещё заметна. Такой случай может, повидимому, иметь место при диффузии водорода. В указанного типа веществах на кривой зависимости $\ln D$ от $\frac{1}{T}$, очевидно, не будет излома, соответствующего переходу в неупорядоченное состояние, и не встретится резких отклонений от прямолинейного хода, связанных с быстрым изменением η с температурой.

Впервые вопрос о диффузии внедрённых атомов в упорядочиваемом сплаве был рассмотрен одним из нас^{15в} при помощи часто используемого в теории сплавов приближённого метода, который можно назвать методом средних энергий. В этом методе не учитываются различные конфигурации и принимается, что все атомы, находящиеся в положениях O_1 или O_2 , или P , имеют одинаковую потенциальную энергию, равную средней потенциальной энергии по всем положениям рассматриваемого типа. Таким путём для коэффициента диффузии в сплаве рассматриваемой структуры было получено следующее выражение:

$$D = \frac{D_0}{2} \exp \left\{ \frac{2}{kT} [2(c_1 A + c_2 B) + c_1 a + c_2 b - 2(c_1 \alpha + c_2 \beta)] \right\} \times \\ \times \frac{1}{\operatorname{ch} \frac{2(2A - 2B - a + b)\eta\eta}{kT}}. \quad (2,32)$$

Эта формула позволяет качественно получить большинство перечисленных выше результатов, за исключением того, что для неупорядоченных сплавов зависимость $\ln D$ от $\frac{1}{T}$ получается по (2,32) всегда линейной и изломы при переходе в упорядоченное состояние на кривых температурной и концентрационной зависимостей коэффициента диффузии согласно формуле (2,32) всегда направлены к оси абсцисс.

Выясним теперь вопрос о границах применимости метода средних энергий. Отметим прежде всего, что при $\eta = 1$ и $c_1 = \frac{1}{2}$ формула (2,32) совпадает с формулой (2,15), что и следует ожидать, так как в этом случае осуществляется лишь одна, вполне определённая конфигурация атомов вокруг всех точек типа O_1 , а также O_2 и P .

В общем случае любых c_1 и η приближённое совпадение этих формул можно ожидать лишь при выполнении неравенств

$$\frac{|A - B|}{kT} \ll 1, \quad \frac{|a - b|}{kT} \ll 1, \quad \frac{|\alpha - \beta|}{kT} \ll 1. \quad (2,33)$$

Разложение выражений для D в ряды по степеням этих величин показывает, что упомянутые формулы оказываются совпадающими в членах 1-го порядка. Однако эти члены не содержат η , и поэтому данный результат может быть применён лишь к случаю неупорядоченных сплавов ($\eta = 0$).

Наибольшие члены, содержащие η , оказываются членами 2-го порядка по отношению к малым величинам (2,33), причём совпадение их в упомянутых формулах для D получается при выполнении добавочного условия

$$2(\alpha - \beta)^2 = 2(A - B)^2 + (a - b)^2. \quad (2,34)$$

Таким образом, метод средних энергий может приближённо применяться к рассматриваемой задаче о диффузии в случае неупорядоченных сплавов при выполнении (2,33), а в случае упорядоченных сплавов при выполнении ещё условия (2,34), т. е., например, для частного случая, когда $|A - B| \cong |\alpha - \beta|$ и $a \cong b$.

Тем не менее, как было показано выше, основные качественные особенности температурной и концентрационной зависимостей коэффициента диффузии могут быть выявлены уже при использовании метода средних энергий.

Выражение для коэффициента диффузии принимает простой вид также в другом предельном случае, когда атомы C имеют сильно отличающиеся энергии взаимодействия с атомами A и B . Так, например, если выполнены условия (2,26), то формула (2,15) переходит в следующее выражение:

$$D = \frac{D_0}{2} \frac{1}{c_1^2 + \gamma^2 \eta^2} \exp \frac{\gamma 4\alpha - 4A - 2a}{kT}. \quad (2,35)$$

В этом случае изломы кривых, изображающих зависимости $\ln D$ от $\frac{1}{T}$ и D от c_1 , при переходе сплава в упорядоченное состояние получают всегда в направлении оси абсцисс.

в) Учёт корреляции в сплаве

В упорядочиваемом сплаве, где $\epsilon > 0$, каждый атом имеет тенденцию окружить себя атомами другого сорта. Вследствие этого, если достоверно известно, что на узле, соседнем с данным, находится атом определённого сорта, то вероятности замещения данного узла атомом A или B (а posteriori-вероятности) уже не равны а priori-вероятностям его замещения (2,13). Это означает, что существует корреляция между замещением различных узлов сплава. В случае полного порядка (и стехиометрического состава) корреляция не проявляется, так как каждый атом окружён соседними атомами, имеющими одинаковую конфигурацию.

Рассмотрим задачу определения коэффициента диффузии в тех же предположениях, какие были приняты выше, но с учётом корреляции *). При этом вероятности $W_{O_1}^m$ и $W_{O_2}^m$, входящие в формулу (2,12), уже нельзя вычислять как произведение шести а priori-вероятностей. Для определения $W_{O_1}^m$ будем последовательно заполнять узлы 1—6 (рис. 5) атомами A и B, соответствующими данной конфигурации m . Строго говоря, $W_{O_1}^m$ равно произведению а posteriori-вероятностей замещения этих узлов, вычисленных при достоверном замещении ранее заполненных узлов (см., например, ²⁰).

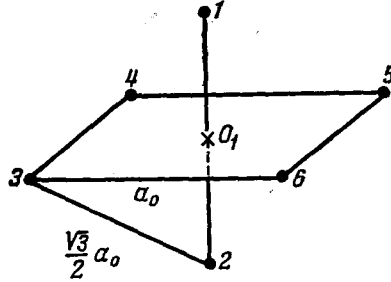


Рис. 5.

Однако приближённо можно учитывать корреляцию только между ближайшими соседями. Тогда можно пренебречь корреляцией при заполнении узлов 1 и 2, а также при заполнении узлов 3, 4, 5, 6. Поэтому величина $W_{O_1}^m$ может быть определена как произведение двух а priori-вероятностей замещения узлов 1 и 2 и четырёх а posteriori-вероятностей замещения узлов 3, 4, 5, 6 при достоверном замещении узлов 1 и 2. Аналогично вычисляется вероятность $W_{O_2}^m$. Необходимые для вычисления $W_{O_1}^m$ и $W_{O_2}^m$ а posteriori-вероятности могут быть определены как функции состава сплава, степени дальнего порядка и температуры. При этом, рассматривая явную зависимость их от T , сохраняем только линейные относительно $\frac{\epsilon}{kT}$ члены ($\frac{\epsilon}{kT}$ играет роль малого параметра). После этого можно вычислить суммы, входящие в формулу (2,12). Так же, сохраняя только линейные относительно $\frac{\epsilon}{kT}$ члены, получим для коэффициента диффузии следующее выражение:

$$D = D_0 \frac{K_a^{(+)}{}^2 K_a^{(-)}{}^2}{K_A^{(+)}{}^4 K_a^{(-)}{}^2 + K_A^{(-)}{}^4 K_a^{(+)}{}^2} \times \left[1 + 4 \frac{\epsilon}{kT} (c_1^2 - \gamma^2 \eta^2) (c_2^2 - \gamma^2 \eta^2) \right] \times \left(-\frac{R_a^2}{K_a^{(+)} K_a^{(-)}} + 2 \frac{K_A^{(+)}{}^3 K_a^{(-)} + K_A^{(-)}{}^3 K_a^{(+)}}{K_A^{(+)}{}^4 K_a^{(-)}{}^2 + K_A^{(-)}{}^4 K_a^{(+)}{}^2} R_A R_a \right), \quad (2,36)$$

*) Учёт корреляции производится при помощи метода, разработанного И. М. Лифшицем ²⁰.

где

$$\left. \begin{aligned} R_a &= e^{\frac{a}{kT}} - e^{\frac{\beta}{kT}}, \\ R_A &= e^{\frac{A}{kT}} - e^{\frac{B}{kT}}, \\ R_a &= e^{\frac{a}{kT}} - e^{\frac{b}{kT}}. \end{aligned} \right\} \quad (2,37)$$

В формуле (2,36) зависимость η от состава сплава и его температуры согласно ²⁰ определяется соотношением

$$\frac{(c_1 + \gamma\eta)(c_2 + \gamma\eta)}{(c_1 - \gamma\eta)(c_2 - \gamma\eta)} = \exp \left\{ 2z\gamma\eta \frac{\varepsilon}{kT} \left[1 - \frac{\varepsilon}{2kT} (c_1^2 + c_2^2 - 2\gamma^2\eta^2) \right] \right\}, \quad (2,38)$$

где z — координационное число.

В частности, в случае неупорядоченных сплавов выражение для коэффициента диффузии имеет вид

$$D_{н. у.} = \frac{1}{2} D_0 \frac{K_a^4}{K_A^4 K_a^2} \left[1 + 4c_1^2 c_2^2 \frac{\varepsilon}{kT} \left(2 \frac{R_A R_a}{K_A K_a} - \frac{R_a^2}{K_a^2} \right) \right], \quad (2,39)$$

где

$$K_a = K_a^{(+)} \Big|_{\tau=0}, \quad K_A = K_A^{(+)} \Big|_{\tau=0}, \quad K_a = K_a^{(+)} \Big|_{\tau=0}. \quad (2,40)$$

Формулы (2,36) и (2,39) переходят в формулы (2,15) и (2,17), если в квадратных скобках пренебречь вторым членом. Из (2,39) следует, что поправка, вносимая учётом корреляции, стремится к нулю при повышении температуры или при стремлении к нулю концентрации одного из компонентов сплава. Корреляционная поправка к коэффициенту диффузии мала также, если диффундирующие атомы C взаимодействуют почти одинаково с атомами A и B , т. е. разности R_A , R_a и R_a малы. Наконец, как видно из формулы (2,36), корреляционная поправка к коэффициенту диффузии становится несущественной, когда степень дальнего порядка в сплаве стремится к единице.

Для оценки величины изменения коэффициента диффузии при установлении корреляции в неупорядоченном сплаве можно предположить, например, что атомы C взаимодействуют значительно сильнее с атомами A , чем с атомами B , так что выполняются неравенства (2,26).

Для сплава стехиометрического состава $(c_1 = c_2 = \frac{1}{2})$ при температуре T_0 перехода порядок — беспорядок $(\frac{\varepsilon}{kT_0} = 0,59)$

выражение в квадратных скобках формулы (2,39) равно 1,59 (без учёта корреляции оно равно единице). Таким образом, с установлением ближнего порядка в неупорядоченном сплаве (в результате отжига при температуре, несколько большей T_0) коэффициент диффузии внедрённых атомов может заметно измениться.

Все качественные особенности температурной и концентрационной зависимости коэффициента диффузии, указанные в предыдущем разделе, сохраняются и при учёте корреляции. Изменяются, однако, оценки величин, характеризующих изломы на кривых $D(T)$ при $c_1 = \text{const}$ и $D(c_1)$ при $T = \text{const}$ в точках, соответствующих переходу порядок — беспорядок. При малых η коэффициент диффузии имеет вид (2,21) и при учёте корреляции. Здесь, однако, $D_{н.у.}$ определяется формулой (2,39), а L равно

$$L = 2 \frac{R_a^2}{K_a^2} + 6 \frac{R_A^2}{K_A^2} - 8 \frac{R_a R_A}{K_a K_A} +$$

$$+ \frac{R_a^2}{K_a^2} + 4 \frac{\epsilon}{kT} (c_1^2 + c_2^2) \left(2 \frac{R_a R_A}{K_a K_A} - \frac{R_a^2}{K_a^2} \right) +$$

$$+ 4 \frac{\epsilon}{kT} c_1^2 c_2^2 \left[\frac{R_a^4}{K_a^4} + 2 \frac{R_a R_A}{K_a K_A} \left(3 \frac{R_A^2}{K_A^2} - 5 \frac{R_a R_A}{K_a K_A} + \frac{R_a^2}{K_a^2} \right) \right]. \quad (2,41)$$

При использовании для определения степени дальнего порядка формулы (2,38) вместо (2,18) изменится (увеличится) также величина скачка производной η^2 по $\frac{1}{kT}$. Из формулы (2,38) для этого скачка получается значение

$$\left. \frac{d\eta^2}{d \frac{1}{kT}} \right|_{T_0=0} = 12 \frac{c_1^2 c_2^2}{\gamma^2} \epsilon \frac{\sqrt{6c_1^2 c_2^2 - c_1 c_2}}{1 - 3c_1 c_2 - 24c_1^3 c_2^3 \left(\frac{\epsilon}{kT_0} \right)^2}, \quad (2,42)$$

где

$$\frac{\epsilon}{kT_0} = \frac{1}{1 - 2c_1 c_2} \left(1 - \frac{\sqrt{6c_1 c_2 - 1}}{2 \sqrt{c_1 c_2}} \right). \quad (2,43)$$

Из (2,43) следует, что кривая зависимости T_0 от c_1 уже не проходит через точки $c_1 = 0$ и $c_1 = 1$ (как это было в случае, когда корреляция не учитывалась), т. е. упорядоченное состояние сплава может осуществляться лишь в ограниченном интервале концентраций в средней части концентрационной диаграммы.

Величина скачка эффективной энергии активации будет равна

$$\Delta = 12c_1^2c_2^2 \frac{\sqrt{6c_1^2c_2^2 - c_1c_2}}{1 - 3c_1c_2 - 24c_1^3c_2^3 \left(\frac{\varepsilon}{kT_0}\right)^2} \varepsilon L(T_0). \quad (2,44)$$

Для оценки этой величины можно снова рассмотреть случай, когда при $T = T_0$ выполнены неравенства (2,26). Тогда $L(T_0) \approx \frac{1}{c_1^2} + 4 \frac{\varepsilon}{kT_0}$ и при $c_1 = c_2 = \frac{1}{2}$ величина $\Delta \approx 14\varepsilon \approx 8kT_0$.

Если $T_0 \approx 800^\circ \text{K}$, то $\Delta \approx 0,6 \text{ эв}$. Таким образом, учёт корреляции приводит в данном случае к значительному (почти в 3 раза) увеличению Δ .

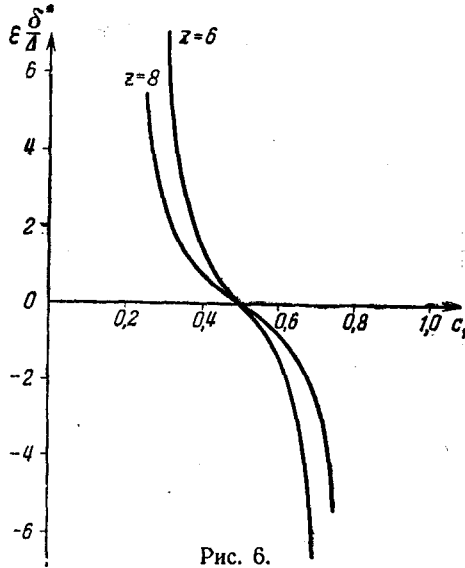


Рис. 6.

С учетом корреляции соотношение между скачком δ^* производной $\frac{d \ln D}{dc_1}$ при переходе в упорядоченное состояние и Δ имеет вид

$$\varepsilon \frac{\delta^*}{\Delta} = \frac{d \frac{\varepsilon}{kT_0}}{dc_1} = \left[\frac{(2c_1 - 1) (24c_1^2c_2^2 - 6c_1c_2 + 1 - 8c_1c_2 \sqrt{6c_1^2c_2^2 - c_1c_2})}{4c_1c_2 (1 - 2c_1c_2)^2 \sqrt{6c_1^2c_2^2 - c_1c_2}} \right]_{c_1=c_0}. \quad (2,45)$$

График зависимости $\varepsilon \frac{\delta^*}{\Delta}$ от c_1 изображен на рис. 6 ($z = 8$).

г) Диффузия внедрённых атомов в сплавах типа Fe₃Al.

Сплавы с объёмноцентрированной кубической решёткой могут также иметь структуру типа Fe₃Al. Рассмотрим сплав A—B, имеющий указанную структуру (рис. 7). Пусть атомов A в сплаве больше, чем атомов B. Тогда

узлы решётки, лежащие, например, в вершинах кубических ячеек (с ребром a₀), постоянно заняты атомами A. В центрах ячеек располагаются остальные атомы A, а также атомы B. В случае стехиометрического состава сплава A₃B при полном упорядочении атомы, находящиеся в центрах ячеек, образуют решётку типа NaCl. В неупорядоченном состоянии эти атомы распределяются по узлам решётки случайным образом, а в вершинах кубов попрежнему находятся атомы A. Как и в случае сплавов с решёткой типа β-латуни, внедрённые атомы C имеют положения устойчивого равновесия в центрах граней кубических ячеек — в точках O₁ и в серединах рёбер ячеек — в точках O₂. Посередине между междоузлиями O₁ и O₂ находятся вершины потенциальных барьеров для атомов C — точки P.

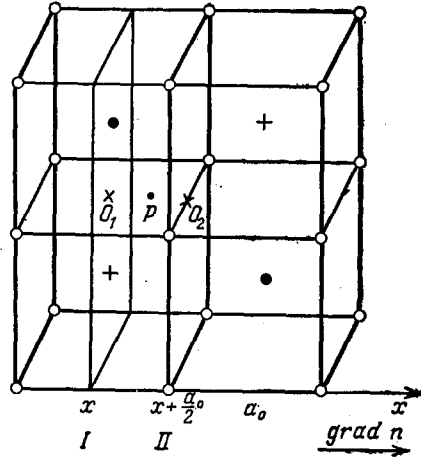


Рис. 7.

Проведя такое же вычисление с учётом корреляции, как и в случае сплавов с решёткой типа β-латуни, можно получить следующее окончательное выражение для коэффициента диффузии атомов C:

$$\begin{aligned}
 D = D_0 & \frac{e^{\frac{2\alpha}{kT}} K_a^{(+)} K_a^{(-)}}{e^{\frac{4A}{kT}} K_a^{(+)} K_a^{(-)} + e^{\frac{2\alpha}{kT}} K_A^{(+)^2 K_A^{(-)^2}} } \times \\
 & \times \left[1 + \frac{\epsilon}{kT} (c_1^2 - \gamma^2 \eta^2) (c_2^2 - \gamma^2 \eta^2) \times \right. \\
 & \left. \times \left(-\frac{R_a^2}{K_a^{(+)} K_a^{(-)}} + \frac{\frac{4A}{e^{\frac{4A}{kT}} R_a^2 + 4e^{\frac{2\alpha}{kT}} K_A^{(+)} K_A^{(-)} R_A^2}}{\frac{4A}{e^{\frac{4A}{kT}} K_a^{(+)} K_a^{(-)} + e^{\frac{2\alpha}{kT}} K_A^{(+)^2 K_A^{(-)^2}}} } \right) \right]. \quad (2,46)
 \end{aligned}$$

Здесь c_1 , c_2 и η обозначают концентрации атомов A и B и степень дальнего порядка на узлах, находящихся в центрах кубических ячеек. Прочие обозначения таковы же, как и в случае сплавов типа β -латуни. Коэффициент диффузии без учёта корреляции получается из формулы (2,46) при пренебрежении вторым слагаемым в квадратной скобке этой формулы. Исследование формулы (2,46) показывает, что температурная и концентрационная зависимости коэффициента диффузии в сплавах типа Fe_3Al имеют такие же качественные особенности, как и в сплавах типа β -латуни. Однако в сплавах типа Fe_3Al график зависимости $\ln D$ от $\frac{1}{T}$, повидимому, более часто имеет излом в направлении от оси абсцисс. Величина скачка Δ в большинстве случаев получается значительно меньшей, чем в случае сплавов с решёткой типа β -латуни. Меньше влияет на D и корреляция в сплаве. Это связано с тем, что процесс упорядочения затрагивает в решётке типа Fe_3Al только половину узлов. Кроме того, в этой решётке каждое из междоузлий O_1 и O_2 окружено одинаковым числом узлов 1-го и 2-го сорта, что также ослабляет влияние упорядочения на диффузию внедрённых атомов.

Зависимость величины $\varepsilon = \frac{\delta^*}{\Delta}$ от состава сплава для сплавов рассматриваемой структуры имеет следующий вид:

$$\varepsilon = \frac{\delta^*}{\Delta} = \left[\frac{(2c_1 - 1) (20c_1^2 c_2^2 - 6c_1 c_2 + 1 - 4c_1 c_2 \sqrt{15c_1^2 c_2^2 - 3c_1 c_2})}{2(1 - 2c_1 c_2)^2 c_1 c_2 \sqrt{15c_1^2 c_2^2 - 3c_1 c_2}} \right]_{\substack{c_1=c_0 \\ c_2=1-c_0}} \quad (2,47)$$

График этой функции изображён на рис. 6 ($z = 6$).

§ 3. ДИФФУЗИЯ ВНЕДРЁННЫХ АТОМОВ В СПЛАВАХ С ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННОЙ КУБИЧЕСКОЙ РЕШЁТКОЙ z_1

Исследуем задачу о диффузии внедрённых атомов в сплаве, имеющем гранецентрированную кубическую решётку типа $AuCu_3$ в рамках принятой ранее упрощенной модели сплава. Рассмотрим бинарный упорядочивающийся сплав металлов A и B типа замещения в состоянии термодинамического равновесия, причём для определённости положим, что число атомов A меньше числа атомов B . Тогда узлы 1-го сорта (законные для атомов A) будут находиться в вершинах кубических ячеек, а узлы 2-го сорта (законные для атомов B) — в центрах их граней. Примем, что внедрённые в сплав атомы C имеют положения устойчивого равновесия в междоузлиях типа O_1 , расположенных в центрах кубических

яческ, и типа O_2 — в серединах их рёбер (см. рис. 8)*. Междуузлие O_1 окружено шестью ближайшими соседями — узлами 2-го сорта, расположенными на расстоянии $\frac{a_0}{2}$. Междуузлие O_2 окружено двумя узлами 1-го и четырьмя узлами 2-го сорта, находящимися на расстоянии $\frac{a_0}{2}$. Выбирая направление оси x и выделяя две перпендикулярные ей соседние атомные плоскости I и II так,

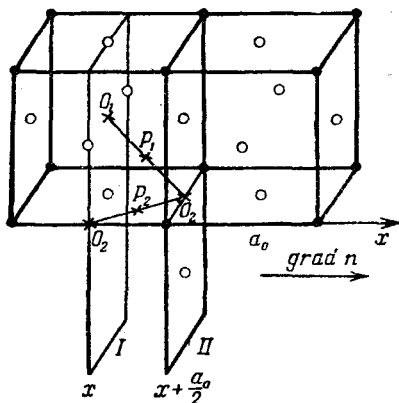


Рис. 8.

как показано на рис. 8, убеждаемся, что атом C может перейти из междуузлия O_1 на плоскости I в соседние междуузлия O_2 на плоскости II четырьмя разными, но геометрически эквивалентными путями. Вершину потенциального барьера для такого перехода будем считать находящейся в точке P_1 , расположенной посередине между O_1 и O_2 . Атом C , занимающий междуузлие O_2 в плоскости I , может перейти в междуузлия O_2 в плоскости II также четырьмя эквивалентными путями. При этом он дол-

жен пройти через вершину потенциального барьера — точку P_2 , расположенную посередине между двумя соседними междуузлиями O_2 . Атом C может перейти из междуузлия O_2 в плоскости II в междуузлия O_1 в плоскости I двумя путями, проходя через положения типа P_1 и в междуузлия O_2 в плоскости I также двумя путями, проходя через положения типа P_2 . Положение P_1 имеет два соседних узла 2-го сорта на расстоянии $\frac{\sqrt{2}}{4} a_0$, а также два соседних узла 1-го и два узла 2-го сорта на расстоянии $\frac{\sqrt{6}}{4} a_0$. Положение P_2 имеет один соседний узел 1-го и один 2-го сорта на расстоянии $\frac{\sqrt{2}}{4} a_0$, а также четыре соседних узла 2-го сорта на расстоянии $\frac{\sqrt{6}}{4} a_0$.

Обозначим энергии взаимодействия атома C с атомами A и B φ_{AC} и φ_{BC} на расстояниях $\frac{\sqrt{2}}{4} a_0$, $\frac{a_0}{2}$ и $\frac{\sqrt{6}}{4} a_0$ следующим

*) Такое расположение междуузлий для растворов углерода и азота в γ -железе было доказано рентгенографически²².

образом:

$$\left. \begin{aligned} v_{AC} \left(\frac{\sqrt{2}}{4} a_0 \right) &= -\alpha'; & v_{AC} \left(\frac{a_0}{2} \right) &= -A'; \\ v_{AC} \left(\frac{\sqrt{6}}{4} a_0 \right) &= -a', \\ v_{BC} \left(\frac{\sqrt{2}}{4} a_0 \right) &= -\beta'; & v_{BC} \left(\frac{a_0}{2} \right) &= -B'; \\ v_{BC} \left(\frac{\sqrt{6}}{4} a_0 \right) &= -b'. \end{aligned} \right\} \quad (3,1)$$

Введём, далее а priori-вероятности замещения узлов решётки атомами A и B , которые для данной структуры связаны с концентрациями c_1 и c_2 этих атомов и степенью дальнего порядка η формулами:

$$\left. \begin{aligned} p_A^{(1)} &= c_1 + \gamma\eta; & p_B^{(1)} &= c_2 - \gamma\eta, \\ p_A^{(2)} &= c_1 - \frac{1}{3} \gamma\eta; & p_B^{(2)} &= c_2 + \frac{1}{3} \gamma\eta, \end{aligned} \right\} \quad (3,2)$$

где

$$\gamma = \begin{cases} 3c_1 & \text{для } c_1 \leq \frac{1}{4} \\ c_2 & \text{для } c_1 \geq \frac{1}{4} \end{cases} \quad (c_1 = 1 - c_2).$$

Вычисляя методом, указанным в § 2, встречные потоки атомов C между плоскостями I и II и находя результирующий их поток, получим (без учёта корреляции, но принимая во внимание наличие различных конфигураций атомов A и B) следующую формулу для коэффициента диффузии атомов C :

$$\begin{aligned} D = D'_0 & \frac{\left(K'_a - \frac{1}{3} \gamma\eta R'_a \right) \left(K'_a - \frac{1}{3} \gamma\eta R'_a \right)^2}{\left(K'_A - \frac{1}{3} \gamma\eta R'_A \right)^4} \times \\ & \times \left[\frac{\left(K'_a - \frac{1}{3} \gamma\eta R'_a \right) \left(K'_a + \gamma\eta R'_a \right)^2}{\left(K'_A - \frac{1}{3} \gamma\eta R'_A \right)^2 + 3 \left(K'_A + \gamma\eta R'_A \right)^2} + \right. \\ & \left. + \frac{\left(K'_a - \frac{1}{3} \gamma\eta R'_a \right)^2 \left(K'_a + \gamma\eta R'_a \right)}{\left(K'_A - \frac{1}{3} \gamma\eta R'_A \right)^2 + 3 \left(K'_A + \gamma\eta R'_A \right)^2} \right], \quad (3,3) \end{aligned}$$

где

$$D'_0 = 2 \frac{a_0^2}{\tau_0}, \quad (3,4)$$

$$\left. \begin{aligned} K'_\alpha &= c_1 e^{\frac{\alpha'}{kT}} + c_2 e^{\frac{\beta'}{kT}}; & R'_\alpha &= e^{\frac{\alpha'}{kT}} - e^{\frac{\beta'}{kT}}, \\ K'_A &= c_1 e^{\frac{A'}{kT}} + c_2 e^{\frac{B'}{kT}}; & R'_A &= e^{\frac{A'}{kT}} - e^{\frac{B'}{kT}}, \\ K'_a &= c_1 e^{\frac{a'}{kT}} + c_2 e^{\frac{b'}{kT}}; & R'_a &= e^{\frac{a'}{kT}} - e^{\frac{b'}{kT}}. \end{aligned} \right\} \quad (3,5)$$

В случае неупорядоченного сплава коэффициент диффузии равен

$$D_{н. у.} = \frac{D'_0}{2} \frac{\left[c_1 e^{\frac{\alpha'}{kT}} + c_2 e^{\frac{\beta'}{kT}} \right]^2 \left[c_1 e^{\frac{a'}{kT}} + c_2 e^{\frac{b'}{kT}} \right]^4}{\left[c_1 e^{\frac{A'}{kT}} + c_2 e^{\frac{B'}{kT}} \right]^6}. \quad (3,6)$$

Исследование формулы (3,6) показывает, что температурная и концентрационная зависимости коэффициента диффузии в неупорядоченных сплавах рассматриваемой структуры имеют такие же качественные особенности, как у сплавов с объёмноцентрированной решёткой. Однако существенно различные результаты получаются для этих двух структур при исследовании перехода сплава через критическую температуру упорядочения T_0 . В сплаве с гранецентрированной кубической решёткой типа AuCu_3 имеет место фазовый переход первого рода и при упорядочении степень дальнего порядка изменяется скачком от нуля до значения η_0 . Поэтому и коэффициент диффузии при температуре T_0 изменяется скачкообразно в отличие от сплавов типа β -латуни, где он непрерывен, а скачок испытывает лишь эффективная энергия активации. Последний эффект, очевидно, также имеет место в сплавах типа AuCu_3 .

Для качественного выяснения температурной зависимости степени дальнего порядка при температурах ниже T_0 можно воспользоваться приближённой формулой, получаемой в статистической теории упорядочения, которая не учитывает корреляции в сплаве:

$$\ln \frac{(c_1 + \gamma\eta) \left(c_2 + \frac{1}{3} \gamma\eta \right)}{\left(c_1 - \frac{1}{3} \gamma\eta \right) (c_2 - \gamma\eta)} = \frac{16}{3} \frac{\varepsilon}{kT} \gamma\eta. \quad (3,7)$$

Здесь ε определяется формулой (2.19) и связано с температурой T_0 при $c_1 = \frac{1}{4}$ соотношением $\varepsilon \approx 1,22 kT_0$.

С дальнейшим понижением температуры степень дальнего порядка плавно растёт от η_0 до единицы. При этом график зависимости $\ln D$ от $\frac{1}{T}$ сначала заметно отклоняется от прямой линии, а затем обычно хорошо аппроксимируется прямой. В качестве примера на рис. 9 вычерчен график зависимости $\ln D$ от $\frac{1}{T}$ при $c_1 = \frac{1}{4}$ и следующих значениях параметров: $\alpha' = 0,95$ эв, $\beta' = 0,75$ эв, $A' = B' = 0,70$ эв, $a' = 0,29$ эв, $b' = 0,09$ эв, $T_0 = 800^\circ \text{K}$.

Формула для коэффициента диффузии значительно упрощается в предельных случаях, когда атомы C значительно сильнее взаимодействуют с атомами одной компоненты сплава, чем с атомами

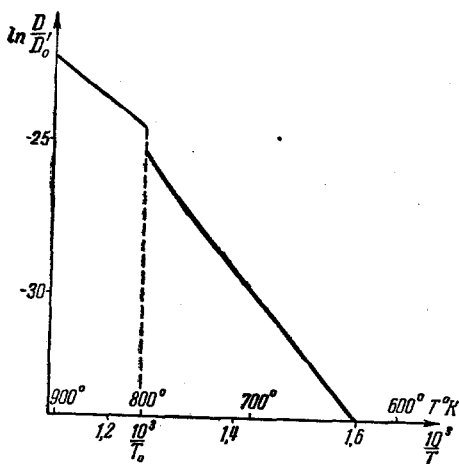


Рис. 9.

другой его компоненты. В этих предельных случаях при упорядочении (в точке $T = T_0$) D уменьшается скачком на 20—50%. Возможно и более значительное (в несколько раз) уменьшение коэффициента диффузии при упорядочении, как, например, в случае, приведённом на рис. 9. Формула (3,3) допускает и увеличение коэффициента диффузии при упорядочении. Заметим, что учёт корреляции привёл бы к большему значению скачка η , а следовательно, и D . Большой скачок степени дальнего порядка η в сплаве AuCu_3 действительно наблюдался в опытах А. П. Комара и Н. Н. Буйнова²³, причём величина скачка превышала его значение, вытекающее из теории упорядочения без учёта корреляции.

На кривой зависимости $D(c_1)$ (при $T = \text{const}$) также имеются скачки коэффициента диффузии. Эти скачки должны быть при таких значениях концентрации $c_1 = c'_0$ и $c_1 = c''_0$, при которых температура сплава оказывается равной температуре упорядочения. На рис. 10 изображена кривая $\frac{D(c_1)}{D_0}$ (в области $c_1 \leq \frac{1}{4}$),

построенная при значениях параметров $\alpha' = 0,95$ эв, $\beta' = 0,866$ эв, $A' = B' = 0,7$ эв, $a' = 0,29$ эв, $b' = 0,248$ эв, $\varepsilon = 0,084$ эв и при температуре $T = 700^\circ \text{K}$.

Таким образом, для данной структуры упорядочение оказывает более сильное влияние на диффузию внедрённых атомов, чем в случае сплавов с объёмноцентрированной кубической решёткой.

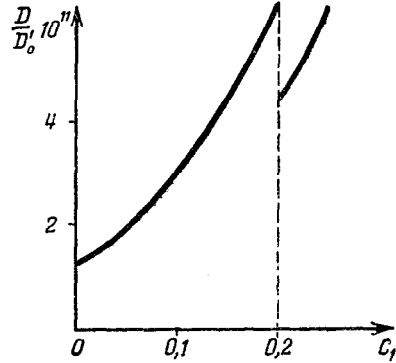


Рис. 10.

II. ТЕОРИЯ ДИФФУЗИИ, ОСУЩЕСТВЛЯЕМОЙ ДЫРОЧНЫМ МЕХАНИЗМОМ

§ 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЫРОК НА УЗЛАХ ОБЪЁМНОЦЕНТРИРОВАННОЙ КУБИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

а) Расчёт методом средних энергий²⁴

Для исследования задачи о диффузии в сплавах, осуществляемой дырочным механизмом, прежде всего необходимо найти равновесное число дырок на узлах кристаллической решётки. Если же сплав находится при данной температуре в упорядоченном состоянии, то нужно знать концентрации дырок на узлах каждого сорта. В этом разделе указанная задача будет рассмотрена методом средних энергий и без учёта эффекта обогащения соседних с дырками координационных сфер атомами какого-нибудь сорта (последний эффект будет учтён в следующем разделе).

Используя принятую ранее упрощенную модель сплава, рассмотрим бинарный в общем случае упорядочивающийся твёрдый раствор металлов A и B типа замещения с решёткой типа β -латуни. Для атомов сплава будем считать невозможным переход в междоузлия. Обозначим через \mathfrak{N} общее число узлов решётки сплава и через N общее число атомов (из них N_A атомов A и N_B атомов B). Число атомов A и B на узлах 1-го и 2-го сорта обозначим соответственно $N_A^{(1)}$, $N_B^{(1)}$, $N_A^{(2)}$ и $N_B^{(2)}$, а число дырок

на узлах 1-го и 2-го сорта через n_1 и n_2 . Тогда

$$\left. \begin{aligned} N_A^{(1)} + N_A^{(2)} &= N_A, & N_B^{(1)} + N_B^{(2)} &= N_B, \\ N_A^{(1)} + N_B^{(1)} + n_1 &= N_A^{(2)} + N_B^{(2)} + n_2 = \frac{N}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (4,1)$$

Введём концентрацию атомов A в сплаве $c_1 = \frac{N_A}{N}$ и вероятности замещения узлов 1-го и 2-го сорта атомами A, B или дыркой:

$$\left. \begin{aligned} p_A^{(1)} &= 2 \frac{N_A^{(1)}}{N}, & p_B^{(1)} &= 2 \frac{N_B^{(1)}}{N}, & p_{\text{я}}^{(1)} &= 2 \frac{n_1}{N}, \\ p_A^{(2)} &= 2 \frac{N_A^{(2)}}{N}, & p_B^{(2)} &= 2 \frac{N_B^{(2)}}{N}, & p_{\text{я}}^{(2)} &= 2 \frac{n_2}{N}. \end{aligned} \right\} \quad (4,2)$$

Пользуясь (4,1), можно представить вероятности (4,2) в виде

$$\left. \begin{aligned} p_A^{(1)} &= (c_1 + \gamma \eta_*) \left(1 + \frac{n_1 + n_2}{N}\right)^{-1}, \\ p_A^{(2)} &= (c_1 - \gamma \eta_*) \left(1 + \frac{n_1 + n_2}{N}\right)^{-1}, \\ p_B^{(1)} &= (c_2 - \gamma \eta_* - \delta) \left(1 + \frac{n_1 + n_2}{N}\right)^{-1}, \\ p_B^{(2)} &= (c_2 + \gamma \eta_* + \delta) \left(1 + \frac{n_1 + n_2}{N}\right)^{-1}, \\ p_{\text{я}}^{(1)} &= 2 \frac{n_1}{N} \left(1 + \frac{n_1 + n_2}{N}\right)^{-1}, \\ p_{\text{я}}^{(2)} &= 2 \frac{n_2}{N} \left(1 + \frac{n_1 + n_2}{N}\right)^{-1}, \end{aligned} \right\} \quad (4,3)$$

где

$$\eta_* = \frac{2 \frac{N_A^{(1)}}{N} - c_1}{\gamma},$$

γ определяется формулой (2,18) и $\delta = \frac{n_1 - n_2}{N}$. Величина η_* , очевидно, переходит в степень дальнего порядка η в случае, когда в сплаве нет дырок.

Обозначим взятые с обратным знаком энергии взаимодействия пар AA, BB и AB соседних атомов через V_{AA}, V_{BB} и V_{AB} . Тогда конфигурационная часть энергии E сплава в принятой модели может быть записана в виде

$$E = -8 [N_A^{(1)} (p_A^{(2)} V_{AA} + p_B^{(2)} V_{AB}) + N_B^{(1)} (p_A^{(2)} V_{AB} + p_B^{(2)} V_{BB})] \quad (4,4)$$

или, учитывая (4,3),

$$E = -4N \left(1 + \frac{n_1 + n_2}{N}\right)^{-1} \{ (c_1^2 - \gamma^2 \eta_*^2) V_{AA} + [c_2^2 - (\gamma \eta_* + \delta)^2] V_{BB} + 2(c_1 c_2 + \gamma^2 \eta_*^2 + \gamma \eta_* \delta) V_{AB} \}. \quad (4,5)$$

Число W различных конфигураций кристалла в данном приближении, очевидно, равно

$$W = \frac{\left(\frac{N}{2}\right)!}{N_A^{(1)} N_B^{(1)} n_1!} \cdot \frac{\left(\frac{N}{2}\right)!}{N_A^{(2)} N_B^{(2)} n_2!}. \quad (4,6)$$

Выражая конфигурационную часть свободной энергии кристалла $\psi = E - kT \ln W$ как функцию η_* , n_1 и n_2 , из условий равновесия $\frac{\partial \psi}{\partial \eta_*} = 0$, $\frac{\partial \psi}{\partial n_1} = 0$ и $\frac{\partial \psi}{\partial n_2} = 0$ находим выражения для равновесных при данной температуре величин η_* , n_1 и n_2 .

Условие $\frac{\partial \psi}{\partial \eta_*} = 0$ после пренебрежения малыми по сравнению с N значениями n_1 и n_2 приводит к формуле (2,18). Условия $\frac{\partial \psi}{\partial n_1} = 0$ и $\frac{\partial \psi}{\partial n_2} = 0$ при отбрасывании членов порядка $\left(\frac{n_1}{N}\right)^2$, $\left(\frac{n_2}{N}\right)^2$ и меньших дают равновесные значения n_1 и n_2 в виде

$$n_1 = \varphi_1 n; \quad n_2 = \varphi_2 n, \quad (4,7)$$

где

$$n = \sqrt{n_1 n_2} = \frac{N}{2} e^{-\frac{u}{kT}}, \quad (4,8)$$

$$u = 4 \{ (c_1^2 - \gamma^2 \eta^2) V_{AA} + (c_2^2 - \gamma^2 \eta^2) V_{BB} + 2(c_1 c_2 + \gamma^2 \eta^2) V_{AB} \}, \quad (4,9)$$

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \sqrt{\frac{c_1 + \gamma \eta}{c_1 - \gamma \eta}} e^{-\frac{8(V_{AB} - V_{AA})}{kT} \gamma \eta} = \\ &= \sqrt{\frac{c_2 - \gamma \eta}{c_2 + \gamma \eta}} e^{\frac{8(V_{AB} - V_{BB})}{kT} \gamma \eta}, \end{aligned} \quad (4,10)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\varphi_1},$$

и в данном приближении величина η_* заменена на степень дальнего порядка η .

Из формул (4,7) — (4,10) следует, что для неупорядоченных сплавов ($\eta = 0$) $\varphi_1 = \varphi_2 = 1$, а следовательно,

$$n_1 = n_2 = n_0 = \frac{N}{2} e^{-\frac{u_0}{kT}},$$

где

$$u_0 = 4 [V_{BB} + 2(V_{AB} - V_{BB})c_1 - \epsilon c_1^2] \quad (4,11)$$

и

$$\epsilon = 2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB}.$$

В упорядоченном же сплаве числа дырок n_1 и n_2 на узлах 1-го и 2-го сорта различны.

В неупорядоченном сплаве, благодаря тому, что был использован метод средних энергий, $\ln n_1$ и $\ln n_2$ линейно зависят от $\frac{1}{T}$. Общее число дырок в сплаве $n_1 + n_2$ является чётной функцией η . Поскольку, как было указано в § 2, производная η^2 по $\frac{1}{T}$ при $T = T_0$ испытывает скачок (но остаётся конечной), то при переходе в упорядоченное состояние график зависимости $\ln(n_1 + n_2)$ от $\frac{1}{T}$ имеет излом. С другой стороны, n_1 и n_2 содержат линейные члены разложения по степеням η . Так как $\frac{d\eta}{d\frac{1}{T}}$ стре-

мится к бесконечности при $T \rightarrow T_0 (T < T_0)$, то графики зависимостей $\ln n_1$ и $\ln n_2$ от $\frac{1}{T}$ в точке $T = T_0$ будут иметь вертикальную касательную. Непосредственно вблизи точки $T = T_0$ одна из этих кривых идёт вверх, а другая вниз при переходе в область упорядоченных сплавов.

Обращаясь к рассмотрению зависимости концентрации дырок от состава неупорядоченного сплава, отметим, что вид зависимости u_0 от c_1 согласно (4,11) будет различным для упорядочивающихся при более низких температурах сплавов ($\epsilon > 0$) и для распадающихся сплавов ($\epsilon < 0$).

В первом случае кривая $u_0(c_1)$ обращена выпуклостью от оси c_1 , а во втором — к этой оси. Если, кроме того, $V_{AB} > V_{AA}$ и $V_{AB} > V_{BB}$, то функция $u_0(c_1)$ имеет максимум, а $n_0(c_1)$ — минимум. Если же $V_{AB} < V_{AA}$ и $V_{AB} < V_{BB}$, то $u_0(c_1)$ имеет минимум, а $n_0(c_1)$ — максимум.

При переходе в упорядоченное состояние на кривых зависимости n_1 и n_2 от c_1 имеют место изломы при тех значениях концентрации, при которых данная температура равна критической температуре T_0 .

б) Исследование вопроса об образовании дырок в сплавах квазихимическим методом

В предыдущем разделе концентрация дырок в сплаве была определена без учёта корреляции. Теперь корреляция в сплаве будет учтена с помощью квазихимического приближения²⁵ для того же случая, который был рассмотрен в предыдущем разделе.

Обозначим через N_{AA} , N_{BB} , $N_{дд}$, N_{AB} , N_{BA} , N_{Ad} , $N_{дA}$, $N_{Bд}$, $N_{дB}$ числа пар соседних атомов A , B и дырок, причём первый индекс показывает, что данный атом или дырка находится на узле 1-го сорта, а второй индекс — на узле 2-го сорта. Тогда конфигурационная часть энергии сплава равна

$$E = -N_{AA}V_{AA} - N_{BB}V_{BB} - (N_{AB} + N_{BA})V_{AB}. \quad (4,12)$$

Квазихимическое приближение заключается в том, что отдельные пары атомов рассматриваются как независимые единицы, так что число различных конфигураций W предполагается пропорциональным числу способов, которыми можно разбить $4N$ пар на девять групп, в которые входят пары AA , BB , $дд$, AB , BA , Ad , $дA$, $Bд$, $дB$:

$$W = h \frac{(4N)!}{N_{AA}!N_{BB}!N_{дд}!N_{AB}!N_{BA}!N_{Ad}!N_{дA}!N_{Bд}!N_{дB}!}. \quad (4,13)$$

Здесь множитель h не зависит от чисел пар, однако зависит от распределения атомов A , B и дырок на узлах 1-го и 2-го сорта. Определяя этот множитель так, как это обычно делается в квазихимическом приближении, получим:

$$h = \frac{(N_A^{(1)} + N_B^{(1)} + n_1)!}{N_A^{(1)}!N_B^{(1)}!n_1!} \cdot \frac{(N_A^{(2)} + N_B^{(2)} + n_2)!}{N_A^{(2)}!N_B^{(2)}!n_2!} \times \\ \times \frac{N_{AA}^0!N_{BB}^0!N_{дд}^0!N_{AB}^0!N_{BA}^0!N_{Ad}^0!N_{дA}^0!N_{Bд}^0!N_{дB}^0!}{(4N)!}, \quad (4,14)$$

где

$$N_{ik}^0 = 16 \frac{N_i^{(1)}N_k^{(2)}}{N} \\ (i, k = A, B, д). \quad (4,15)$$

Определяя с помощью формул (4,12), (4,13), (4,14) и (4,15) свободную энергию сплава $\psi = E - kT \ln W$ и учитывая, что при термодинамическом равновесии свободная энергия минимальна, с точностью до членов высшего порядка малости относительно $\frac{n_1}{N}$ и $\frac{n_2}{N}$ можно получить следующие выражения для чисел дырок на узлах 1-го и 2-го сорта:

$$n_1 = \frac{N}{2} \left(\frac{c_1 - \gamma\eta}{c_1 + \gamma\eta} \right)^{1/2} P_{AA}^4 e^{-\frac{4V_{AA}}{T}} \left[1 + \frac{P_{AB}}{P_{AA}} e^{\frac{V_{AA} - V_{AB}}{kT}} \right]^8, \quad (4,16)$$

$$n_2 = \frac{N}{2} \left(\frac{c_1 + \gamma\eta}{c_1 - \gamma\eta} \right)^{1/2} P_{AA}^4 e^{-\frac{4V_{AA}}{kT}} \left[1 + \frac{P_{BA}}{P_{AA}} e^{\frac{V_{AA} - V_{AB}}{kT}} \right]^8. \quad (4,17)$$

Здесь $P_{AA} = \frac{N_{AA}}{4N}$ определяется по формуле

$$P_{AA} = \frac{-\left[(c_2 - c_1)e^{\frac{\epsilon}{kT}} + 2c_1\right]}{2\left(e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1\right)} + \frac{\sqrt{\left[(c_2 - c_1)e^{\frac{\epsilon}{kT}} + 2c_1\right]^2 + 4(c_1^2 - \gamma^2\eta^2)\left(e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1\right)}}{2\left(e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1\right)}, \quad (4,18)$$

$$\left. \begin{aligned} P_{AB} &= \frac{N_{AB}}{4N} = c_1 + \gamma\eta - P_{AA}, \\ P_{BA} &= \frac{N_{BA}}{4N} = c_1 - \gamma\eta - P_{AA}, \end{aligned} \right\} \quad (4,19)$$

а степень дальнего порядка η в квазихимическом приближении определяется при совместном решении уравнения (4,18) и уравнения

$$7 \ln \frac{(c_1 + \gamma\eta)(c_2 + \gamma\eta)}{(c_1 - \gamma\eta)(c_2 - \gamma\eta)} = 8 \ln \frac{c_1 + \gamma\eta - P_{AA}}{c_1 - \gamma\eta - P_{AA}}. \quad (4,20)$$

В частности, для неупорядоченного сплава, в котором можно пренебречь корреляцией (но $\frac{|V_{AA} - V_{AB}|}{kT} > 1$),

$$n_1 = n_2 = \frac{N}{2} e^{-\frac{4V_{AA}}{kT}} \left[c_1 + c_2 e^{\frac{V_{AA} - V_{AB}}{kT}} \right]^8. \quad (4,21)$$

Если учесть формулы (4,18) и (4,19) для P_{AA} , P_{AB} и P_{BA} и провести разложение n_1 в (4,16) и n_2 в (4,17) в ряды по степеням $\frac{V_{AB} - V_{AA}}{kT}$ и $\frac{V_{AB} - V_{BB}}{kT}$, то при сохранении линейных членов эти разложения совпадают с соответствующими разложениями выражений (4,7) для $\frac{n_1}{N}$ и $\frac{n_2}{N}$.

Если же разности энергий $V_{AB} - V_{AA}$ и $V_{AB} - V_{BB}$ не малы по сравнению с kT , то зависимость $\ln n$ от $\frac{1}{T}$ для неупорядоченного сплава согласно (4,21) не получается экспоненциальной. В общем случае не имеется однозначной связи между знаком ϵ и направлением выпуклости концентрационной кривой. Так, например, если выполнены условия применимости формулы (4,21), то концентрационная кривая всегда обращена выпуклостью к оси абсцисс. При этом зависимость концентрации дырок от состава сплава согласно формуле (4,21) может быть очень сильной.

§ 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЫРОК
НА УЗЛАХ ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННОЙ КУБИЧЕСКОЙ
РЕШЁТКИ ²⁶

Рассмотрим вопрос об образовании дырок на узлах гранецентрированной кубической решётки типа AuCu_3 в тех же предположениях, какие были приняты в разделе а § 4. В отличие от рассмотренного там случая теперь из общего числа \mathfrak{N} узлов решётки $\frac{1}{4} \mathfrak{N}$ являются узлами 1-го сорта и $\frac{3}{4} \mathfrak{N}$ — узлами 2-го сорта. Проводя для этого случая определение равновесного числа дырок n_1 и n_2 на узлах 1-го и 2-го сорта методом, аналогичным использованному в разделе а § 4, находим:

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= \chi_1 n'; \\ n_2 &= 3\chi_2 n', \end{aligned} \right\} \quad (5,1)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \chi_1 &= \left(\frac{c_2 - \gamma\eta}{c_2 + \frac{1}{3}\gamma\eta} \right)^{3/4} e^{\frac{4(V_{AB} - V_{BB})}{kT} \gamma\eta}, \\ \chi_2 &= \chi_1^{-1/3}, \end{aligned} \right\} \quad (5,2)$$

$$n' = \frac{N}{4} e^{-\frac{u'}{kT}}, \quad (5,3)$$

$$\begin{aligned} u' &= \left(c_1^2 - \frac{1}{9} \gamma^2 \eta^2 \right) V_{AA} + \left(c_2^2 - \frac{1}{9} \gamma^2 \eta^2 \right) V_{BB} + \\ &+ 2 \left(c_1 c_2 + \frac{1}{9} \gamma^2 \eta^2 \right) V_{AB}. \end{aligned} \quad (5,4)$$

Здесь степень дальнего порядка η определяется формулой (3,7), γ — формулой (3,2), а N , как и раньше, обозначает общее число атомов в сплаве.

Температурная и концентрационная зависимость концентрации дырок в неупорядоченном сплаве, как следует из формул (5,1) — (5,4), имеет такие же качественные особенности, как и для сплавов с объёмноцентрированной кубической решёткой. При переходе в упорядоченное состояние, в отличие от сплавов типа β -латуни, скачкообразно изменяются не только производные от концентрации дырок по T и c_1 , но и сами концентрации.

При этом возможен такой случай, когда концентрация дырок на узлах одного сорта увеличивается, а на узлах другого сорта

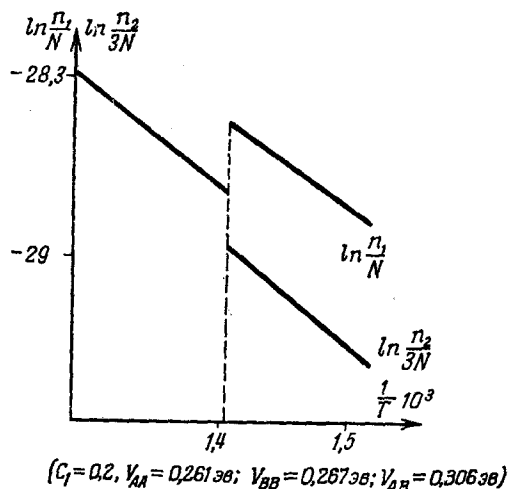


Рис. 11.

уменьшается (рис. 11) (но невозможен случай, когда концентрации дырок на узлах обоих сортов увеличиваются).

§ 6. САМОДИФФУЗИЯ В СПЛАВАХ С БЛИЗКИМИ ЭНЕРГИЯМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ ²⁷

Ниже будет рассмотрена самодиффузия (диффузия меченых атомов одного из компонентов) в тройных и бинарных неупорядоченных сплавах с объёмноцентрированной кубической решёткой, осуществляемая дырочным механизмом. Для того чтобы выяснить лишь качественную сторону явления, можно воспользоваться приближённым методом средних энергий. Аналогично тому, как это было сделано в разделе а § 4 (где абсолютные значения разностей энергий взаимодействия соседних атомов считались малыми по сравнению с kT), можно получить выражение для концентрации дырок в тройном неупорядоченном сплаве $A - B - C$:

$$n = Ne^{-\frac{U}{kT}}, \quad (6,1)$$

где

$$U = 4 [c_1^2 V_{AA} + c_2^2 V_{BB} + c_3^2 V_{CC} + 2c_1 c_2 V_{AB} + 2c_1 c_3 V_{AC} + 2c_2 c_3 V_{BC}], \quad (6,2)$$

V_{ik} — взятые с обратным знаком энергии взаимодействия соседних атомов i и k ($i, k = A, B, C$), c_1, c_2 и c_3 — относительные атомные концентрации атомов A, B и C .

Рассмотрим, например, атом A , находящийся в узле кристаллической решётки, и дырку на соседнем с ним узле. Будем учитывать лишь тот, повидимому, наиболее вероятный тип переходов атома A , когда он замещает дырку на ближайшем к нему узле. В объёмноцентрированной кубической решётке два соседних узла находятся на расстоянии $d = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \cong 0,86a_0$. Кривая, характеризующая изменение потенциальной энергии атома A при его перемещении в дырку вдоль пространственной диагонали элементарной ячейки, имеет минимумы в узлах и максимум, который, как и выше, будем считать расположенным посередине между узлами. Обозначим через U_0 взятую с обратным знаком потенциальную энергию атома A в узле решётки и через U_P — в точке P , соответствующей вершине потенциального барьера. Тогда высота барьера будет равна $\Delta U = U_0 - U_P$. Атом A , находящийся в точке P , имеет шесть ближайших соседей на расстоянии $\frac{\sqrt{11}}{4} a_0 \cong 0,83a_0$, которое почти совпадает с d . Поэтому в дальнейшем будем приближённо считать эти расстояния одинаковыми. Тогда в нашем приближении

$$U_0 = 7(c_1 V_{AA} + c_2 V_{AB} + c_3 V_{AC}), \quad U_P = 6(c_1 V_{AA} + c_2 V_{AB} + c_3 V_{AC})$$

и, следовательно,

$$\Delta U = c_1 V_{AA} + c_2 V_{AB} + c_3 V_{AC}. \quad (6,3)$$

Пусть в направлении оси x , параллельной ребру кубической ячейки, создан градиент концентрации меченых атомов A (при условии, что общая концентрация всех атомов A остаётся постоянной). Как и раньше, рассмотрим две соседние атомные плоскости I и II , перпендикулярные оси x . Каждый узел на одной из этих плоскостей имеет четыре соседних узла на другой. Обозначим через $v(x)$ число меченых атомов A на 1 см^2 плоскости с координатой x . Вероятность того, что рядом с атомом A на соседней плоскости встретится дырка, равна, в принятом приближении, $\frac{4n}{N}$. Учитывая, что вероятность w перехода атома A в соседнюю дырку за единицу времени, как и выше, даётся формулой $w = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$, нетрудно найти выражение для числа меченых атомов A , переходящих за единицу времени с 1 см^2 плоскости I на плоскость II :

$$S_{I \rightarrow II} = \frac{4n}{N} v(x) \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\Delta U}{kT}}. \quad (6,4)$$

Аналогично, выражение для встречного потока имеет вид

$$S_{II \rightarrow I} = \frac{4n}{N} \nu \left(x + \frac{a_0}{2} \right) \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\Delta U}{kT}}. \quad (6,5)$$

Замечая, что число меченых атомов A в 1 см^3 кристалла ν_0 равно $\frac{2}{a_0} \nu$, получаем следующую формулу для результирующего потока:

$$S = S_{I \rightarrow II} - S_{II \rightarrow I} = -\frac{a_0^2}{\tau_0} \frac{n}{N} e^{-\frac{\Delta U}{kT}} \frac{d\nu_0}{dx}. \quad (6,6)$$

Отсюда, учитывая (6,1), можно определить коэффициент диффузии D_A меченых атомов A :

$$D_A = \frac{a_0^2}{\tau_0} e^{-\frac{Q}{kT}}, \quad (6,7)$$

где энергия активации Q имеет вид

$$Q = U + \Delta U = 4(c_1^2 V_{AA} + c_2^2 V_{BB} + c_3^2 V_{CC} + 2c_1 c_2 V_{AB} + 2c_1 c_3 V_{AC} + 2c_2 c_3 V_{BC}) + c_1 V_{AA} + c_2 V_{AB} + c_3 V_{AC}. \quad (6,8)$$

Рассмотрим некоторые частные случаи.

1) Пусть в ряде сплавов c_1 остаётся постоянной, тогда как c_3 (а следовательно, и c_2) принимает различные значения от 0 до $1 - c_1$. Исключая из (6,8) c_2 , находим:

$$Q = q_0 + q_1 c_3 + q_2 c_3^2,$$

где

$$\left. \begin{aligned} q_0 &= 4(V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB})c_1^2 + (7V_{AB} + V_{AA} - \\ &\quad - 8V_{BB})c_1 + 4V_{BB} + V_{AB}, \\ q_1 &= 8(V_{BB} - V_{AB} + V_{AC} - V_{BC})c_1 + 8V_{BC} - \\ &\quad - 8V_{BB} + V_{AC} - V_{AB}, \\ q_2 &= 4(V_{BB} + V_{CC} - 2V_{BC}) \equiv -4\varepsilon_{BC}. \end{aligned} \right\} \quad (6,9)$$

Отсюда следует, что кривая $Q(c_3)$ обращена выпуклостью в сторону, противоположную оси c_3 , если $q_2 < 0$, т. е. $\varepsilon_{BC} > 0$. Это имеет место, если бинарный сплав металлов B и C (диффузия которых не исследуется) может находиться в упорядоченном состоянии при более низких температурах*). Если же $\varepsilon_{BC} < 0$, т. е. сплав $B - C$ является распадающимся, то кривая $Q(c_3)$ обращена выпуклостью к оси c_3 .

*) Вывод, сделанный здесь и в аналогичных местах далее, будет справедливым, если бинарный и тройной сплавы имеют ту же структуру и близкие постоянные решётки.

При малых концентрациях атомов C , когда $c_3 \ll 1$, $Q \cong q_0 + q_1 c_3$. В этом случае Q будет увеличиваться, а D_A уменьшаться с ростом c_3 (т. е., например, при добавлении малой примеси металла C к сплаву $A-B$), если $q_1 > 0$, и убывать, если $q_1 < 0$. Когда, кроме того, c_1 достаточно мало (что часто имеет место при исследовании диффузии), первый из этих случаев ($q_1 > 0$) выполняется, если атомы примеси C имеют большую (по абсолютной величине) энергию взаимодействия с атомами основного сплава $A-B$, чем энергии взаимодействия атомов этого сплава друг с другом: $V_{BC} > V_{BB}$, $V_{AC} > V_{AB}$. Второй случай ($q_1 < 0$) осуществляется (при малых c_1), если выполняются обратные неравенства.

Аналогично может быть исследована задача о диффузии меченых атомов A в сплавах $A-B-C$ с постоянной концентрацией атомов C (см. ²⁷).

2) Рассмотрим теперь частный случай бинарного сплава. Пусть $c_3 = 0$. Тогда $c_2 = 1 - c_1$ и (6,7) даёт коэффициент диффузии меченых атомов A в бинарном сплаве $A-B$. При этом энергия активации принимает вид:

$$\left. \begin{aligned} Q &= q'_0 + q'_1 c_1 + q'_2 c_1^2, \\ q'_0 &= 4V_{BB} + V_{AB}, \\ q'_1 &= 7V_{AB} + V_{AA} - 8V_{BB}, \\ q'_2 &= 4(V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB}) \equiv -4\epsilon. \end{aligned} \right\} \quad (6,10)$$

Как и в разобранным выше случае, кривая $Q(c_1)$ обращена выпуклостью в сторону, противоположную оси c_1 , для упорядочивающихся сплавов $A-B$ ($\epsilon > 0$) и в сторону оси c_1 для распающихся сплавов ($\epsilon < 0$).

Выясним ещё вопрос о влиянии малых примесей металла B к металлу A на его самодиффузию. Для этого рассмотрим участок кривой $Q(c_1)$, где $c_1 \cong 1$, а $c_2 \ll 1$. Тогда

$$Q = 5V_{AA} + 9(V_{AB} - V_{AA})c_2. \quad (6,11)$$

Таким образом, если $V_{AB} > V_{AA}$, то Q возрастает, а D_A убывает при увеличении c_2 , т. е., например, при добавлении металла B к металлу A .

Отметим, что полученные характерные для разного типа сплавов зависимости Q от состава, возможно, могли бы быть использованы для выбора тех добавок к сплаву или чистому металлу, которые вызовут изменение коэффициента диффузии в требуемом направлении. Для этого, однако, нужно знать соотношение между энергиями взаимодействия соседних атомов (которые в этом параграфе предполагались не сильно отличающимися).

§ 7. САМОДИФФУЗИЯ В СПЛАВАХ С СИЛЬНО ОТЛИЧАЮЩИМИСЯ ЭНЕРГИЯМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ

В этом параграфе, в отличие от предыдущего, при определении коэффициента самодиффузии будет учтён эффект обогащения первой координационной сферы около дырки атомами A или B , а также наличие различных конфигураций вокруг диффундирующего атома. При этом для простоты не будем учитывать корреляцию между атомами сплава, т. е. пренебрежём членами, содержащими множителем $\frac{\epsilon}{kT}$ в формулах, полученных по квазихимическому методу. С другой стороны, величины $\frac{|V_{AB} - V_{AA}|}{kT}$ и $\frac{|V_{AB} - V_{BB}|}{kT}$ будем считать превышающими единицу (следовательно, $V_{AB} - V_{AA}$ и $V_{AB} - V_{BB}$ имеют разные знаки). Такое положение вещей имеет место для ряда сплавов, в том числе, по видимому, для β -латуни. Приведённый ниже расчёт относится к сплавам с объёмноцентрированной кубической решёткой типа β -латуни, которые могут находиться как в неупорядоченном, так и в упорядоченном состоянии.

В § 4 с помощью квазихимического метода были получены концентрации дырок на узлах 1-го и 2-го сорта (см. формулы (4,16) и (4,17)). В этом же приближении могут быть определены а posteriori-вероятности $p_{AA}^{(\alpha)}$ и $p_{AB}^{(\alpha)}$ ($\alpha = 1, 2$) того, что рядом с дыркой на узле сорта α находится атом A или B . Тогда числа дырок на узлах 1-го и 2-го сорта, окруженных i атомами A и $8-i$ атомами B , могут быть определены по формулам:

$$n_{2i} = \frac{8!}{i!(8-i)!} n_1 [p_{AA}^{(1)}]^i [p_{AB}^{(1)}]^{8-i} = \\ = \frac{N}{2} \frac{8!}{i!(8-i)!} \left(\frac{c_1 - \gamma\eta}{c_1 + \gamma\eta} \right)^{i/2} P_{AA}^4 e^{-\frac{4V_{AA}}{kT}} \left[\frac{P_{AB}}{P_{AA}} e^{\frac{V_{AA} - V_{AB}}{kT}} \right]^{8-i}, \quad (7,1)$$

$$n_{2i} = \frac{N}{2} \frac{8!}{i!(8-i)!} \left(\frac{c_1 + \gamma\eta}{c_1 - \gamma\eta} \right)^{i/2} P_{AA}^4 \times \\ \times e^{-\frac{4V_{AA}}{kT}} \left[\frac{P_{BA}}{P_{AA}} e^{\frac{V_{AA} - V_{AB}}{kT}} \right]^{8-i}, \quad (7,2)$$

где P_{AA} , P_{AB} и P_{BA} определяются формулами (4,18) и (4,19).

Если не учитывать корреляции между заполнением узлов сплава, то в формулах (7,1) и (7,2) можно положить

$$P_{AA} = c_1^2 - \gamma^2 \eta^2, \quad P_{AB} = (c_1 + \gamma\eta)(c_2 + \gamma\eta); \\ P_{BA} = (c_1 - \gamma\eta)(c_2 - \gamma\eta).$$

Тогда

$$n_{1i} = \frac{N}{2} \frac{8!}{i!(8-i)!} \left(\frac{c_1 - \gamma\eta}{c_1 + \gamma\eta} \right)^{7/2} (c_1^2 - \gamma^2\eta^2)^4 \times \\ \times e^{-\frac{4V_{AA}}{kT}} \left[\frac{c_2 + \gamma\eta}{c_1 - \gamma\eta} e^{\frac{V_{AA} - V_{AB}}{kT}} \right]^{8-i}, \quad (7,3)$$

$$n_{2i} = \frac{N}{2} \frac{8!}{i!(8-i)!} \left(\frac{c_1 + \gamma\eta}{c_1 - \gamma\eta} \right)^{7/2} (c_1^2 - \gamma^2\eta^2)^4 \times \\ \times e^{-\frac{4V_{AA}}{kT}} \left[\frac{c_2 - \gamma\eta}{c_1 + \gamma\eta} e^{\frac{V_{AA} - V_{AB}}{kT}} \right]^{8-i}. \quad (7,4)$$

Как и в предыдущем параграфе, рассмотрим две атомные плоскости *I* и *II*, проходящие соответственно через грани кубических ячеек и через их центры. На каждом квадратном сантиметре плоскости *I* находятся $a_0 n_{1i}$ дырок, окружённых *i* атомами *A* и $8 - i$ атомами *B*, а на 1 см^2 плоскости *II* имеется $a_0 n_{2i}$ дырок с указанным окружением. Поток $S_{II \rightarrow I}$ атомов *A* с 1 см^2 плоскости *II* в дырки, расположенные в плоскости *I*, определяется по формуле

$$S_{II \rightarrow I} = 4a_0 \sum_{i, m} n_{2i} w^m W_{mi}. \quad (7,5)$$

Здесь индекс *m* указывает конфигурацию атомов *A* и *B*, окружающих узел 2-го сорта O_2 , в котором находился атом *A* до перехода, и точку *P*, в которой потенциальная энергия атома *A* на пути из O_2 в соседнюю дырку имеет максимум; W_{mi} обозначает вероятность указанной конфигурации атомов (W_{mi} считается равной нулю, если в точке O_2 находится атом *B*); w^m обозначает вероятность перехода в единицу времени атома *A* с *m*-й конфигурацией соседей из положения O_2 в соседнюю дырку. Множитель 4 в (7,5) появился из-за того, что возможен переход с любого из четырёх узлов, соседних с данной дыркой, находящихся в плоскости *II*. Суммирование в (7,5) проводится сначала по всем конфигурациям *m*, соответствующим данному *i*, и затем по *i* от $i = 0$ до $i = 8$.

Разобьём десять узлов, определяющих конфигурацию *m*, на три группы, в первую из которых включим четыре узла, соседних с O_2 , но не соседних с *P*, во вторую группу включим три узла, соседних и с O_2 и с *P*, а в третью группу — три узла из ближайшего окружения дырки, соседних только с *P*. Пусть в первой группе имеется *k* атомов *A* и $4 - k$ атомов *B*, во второй группе *l* атомов *A* и $3 - l$ атомов *B*. Вероятность W_{kl} осуществления конфигураций, при которых в первой группе имеется *k* атомов *A*, а во второй группе *l* атомов *A*, определяется формулой

$$W_{kl} = \frac{4!}{k!(4-k)!} [p_A^{(1)}]^k [p_B^{(1)}]^{4-k} \frac{3!}{l!(3-l)!} [p_A^{(1)}]^l [p_B^{(1)}]^{3-l}. \quad (7,6)$$

Далее надо знать вероятность осуществления некоторой заданной конфигурации атомов A и B в третьей группе. Вероятность $W_{r,i}$ того, что на четырёх из восьми узлов, окружающих рассматриваемую дырку, имеется r атомов A и $4 - r$ атомов B , причём на одном заданном узле, входящем в указанную четвёрку (на узле O_2), достоверно находится атом A , определяется по следующей формуле:

$$W_{r,i} = \frac{4!}{r!(4-r)!} \frac{4!}{(i-r)![(8-i)-(4-r)]!} \frac{i!(8-i)!}{8!} \frac{r}{4}. \quad (7,7)$$

Вероятность осуществления распределения атомов на десяти узлах, окружающих точки O_2 и P , которое характеризуется числами k , l , r и i , равна произведению W_{kl} и W_{ri} .

Определяя энергии атома A в положениях O_2 и P , получим для вероятности перехода в единицу времени атома A из O_2 через точку P в соседнюю дырку следующее выражение:

$$\omega^m = \frac{1}{\tau_0} \exp \left[- (k+l) \frac{V_{AA}}{kT} - (7-k-l) \frac{V_{AB}}{kT} + \right. \\ \left. + (l+r-1) \frac{\alpha}{kT} + (6-l-r+1) \frac{\delta}{kT} \right], \quad (7,8)$$

где α и δ — взятые с обратным знаком энергии взаимодействия атома A , находящегося в точке P , с соседними атомами A и B .

Вычисляя поток (7,5) с учётом выражений (7,3), (7,8), (7,7) и (7,6) суммированием по k , l , r и i , получим следующее выражение для $S_{II \rightarrow I}$:

$$S_{II \rightarrow I} = 2 \frac{a_0}{\tau_0} N \left(\frac{c_1 - \gamma\eta}{c_1 + \gamma\eta} \right)^{7/2} (c_1^2 - \gamma^2\eta^2)^4 e^{-\frac{4V_{AA}}{kT}} \times \\ \times \left[(c_1 + \gamma\eta) e^{-\frac{V_{AA}}{kT}} + (c_2 - \gamma\eta) e^{-\frac{V_{AB}}{kT}} \right]^4 \times \\ \times \left[(c_1 + \gamma\eta) e^{\frac{\alpha - V_{AA}}{kT}} + (c_2 - \gamma\eta) e^{\frac{\delta - V_{AB}}{kT}} \right]^3 \times \\ \times \left[e^{\frac{\alpha}{kT}} + \frac{c_2 + \gamma\eta}{c_1 - \gamma\eta} e^{\frac{\delta + V_{AA} - V_{AB}}{kT}} \right]^3 \left[1 + \frac{c_2 + \gamma\eta}{c_1 - \gamma\eta} e^{\frac{V_{AA} - V_{AB}}{kT}} \right]^4, \quad (7,9)$$

где в соответствии с § 6 можно положить $\alpha = V_{AA}$, $\delta = V_{AB}$. Поток $S_{II \rightarrow I}^*$ меченых атомов из плоскости II на плоскость I в

$\frac{N_A^* \left(x + \frac{a_0}{2} \right)}{N_A}$ раз меньше потока $S_{II \rightarrow I}$, а поток $S_{II \rightarrow I}^*$ из плоскости I в плоскость II в $\frac{N_A^*(x)}{N_A}$ раз меньше потока $S_{II \rightarrow I}$. Определяя результирующий поток меченых атомов, а затем, таким же образом как и выше, коэффициент самодиффузии D_A , после

несложных преобразований получим:

$$D_A = D^0 e^{-\frac{5V_{AA}}{kT}} \frac{(c_1^2 - \gamma^2 \eta^2)^{3/2}}{c_1} \left[1 + \frac{c_2 + \gamma \eta}{c_1 - \gamma \eta} e^{\frac{V_{AA} - V_{AB}}{kT}} \right]^4 \times \\ \times \left[1 + \frac{c_2 - \gamma \eta}{c_1 + \gamma \eta} e^{\frac{V_{AA} - V_{AB}}{kT}} \right]^4, \quad (7,10)$$

где

$$D^0 = \frac{a_0^2}{\tau_0}.$$

Для неупорядоченного сплава $\eta = 0$ и коэффициент самодиффузии равен

$$D_A = D' = D^0 e^{-\frac{5V_{AA}}{kT}} \left[c_1 + c_2 e^{\frac{V_{AA} - V_{AB}}{kT}} \right]^8. \quad (7,11)$$

Из формулы (7,11) видно, что, как и в случае диффузии внедрённых атомов, зависимость $\ln D_A$ от $\frac{1}{T}$, вообще говоря, не является линейной даже в неупорядоченном сплаве. Однако эта зависимость в небольших интервалах обратных температур, в которых обычно производят измерения, может быть аппроксимирована линейной функцией. Эта аппроксимация особенно точна, когда

$$\frac{|V_{AA} - V_{AB}|}{kT} \gg 1$$

и одно из слагаемых в квадратных скобках формулы (7,11) значительно меньше другого слагаемого (последний случай может осуществляться также, если концентрация одного из компонентов сплава стремится к нулю).

Зависимость коэффициента самодиффузии от состава сплава, согласно формуле (7,11), может быть весьма сильной, если только отношение $\frac{|V_{AA} - V_{AB}|}{kT}$ достаточно велико. Отметим, что в рассматриваемом случае кривая зависимости D_A от c_1 всегда обращена выпуклостью к оси абсцисс, независимо от знака энергии упорядочения ϵ . Если же энергии V_{AA} , V_{BB} и V_{AB} близки, то, как указывалось в предыдущем параграфе, направление выпуклости кривой, изображающей зависимость Q от c_1 , определяется знаком ϵ .

Для того чтобы выяснить, как влияет на коэффициент самодиффузии атомов A добавление небольшого количества атомов B к чистому металлу A , разложим выражение (7,11) в ряд по степеням c_2 и ограничимся линейными членами разложения:

$$D_A = D^0 e^{-\frac{5V_{AA}}{kT}} \left[1 + 8c_2 \left(e^{\frac{V_{AA} - V_{AB}}{kT}} - 1 \right) \right]. \quad (7,12)$$

Из формулы (7,12) следует, что увеличение D_A при росте концен-

трации c_2 может быть очень большим, если величина $e^{\frac{V_{AA} - V_{AB}}{kT}} - 1$ велика. С другой стороны, указанная величина не может быть меньше -1 , так что уменьшение коэффициента самодиффузии атомов A при добавлении атомов B не может быть столь значительным (для гомогенных твёрдых растворов). Отметим, что упомянутое резкое влияние примеси на диффузию наблюдается на опыте¹⁴.

При переходе сплава в упорядоченное состояние, как и в случае диффузии внедрённых атомов, должны наблюдаться характерные особенности температурной зависимости коэффициента диффузии. Для исследования коэффициента диффузии вблизи точки перехода порядок — беспорядок следует разложить функцию $D_A(T, c_1, \eta)$ в ряд по степеням η . Ограничиваясь квадратичными членами разложения, получим:

$$D_A = D' (1 - \gamma^2 \eta^2 L'). \quad (7,13)$$

Здесь D' определяется формулой (7,11), а

$$L' = \frac{9}{2c_1^2} - \frac{8\zeta}{c_1^3 \left(1 + \frac{c_2}{c_1} \zeta\right)} + 4 \frac{\zeta^2}{c_1^4 \left(1 + \frac{c_2}{c_1} \zeta\right)^2}, \quad (7,14)$$

где

$$\zeta = e^{\frac{V_{AA} - V_{AB}}{kT}}. \quad (7,15)$$

Так как производная $\frac{d\eta^2}{d \frac{1}{kT}}$ в точке $T = T_0$ изменяется скачком

(см. формулу (2,24)), то эффективная энергия активации при $T = T_0$ также изменяется скачкообразно на величину

$$\Delta = Q|_{T_0-0} - Q|_{T_0+0} = L' \gamma^2 \frac{d\eta^2}{d \frac{1}{kT}}, \quad (7,16)$$

где L' определяется формулой (7,14), а $\frac{d\eta^2}{d \frac{1}{kT}}$ — формулой (2,24).

В частности, для сплавов стехиометрического состава

$$\Delta = 27\epsilon f(\zeta), \quad (7,17)$$

где

$$f(\zeta) = 27 - \frac{96\zeta}{(1+\zeta)^2}. \quad (7,18)$$

Исследуя функцию $f(\zeta)$ в интервале $0 < \zeta < \infty$, убеждаемся в том, что она принимает только положительные значения, лежащие в интервале

$$3 \leq f(\zeta) < 27.$$

Следовательно, при упорядочении эффективная энергия активации всегда увеличивается и график зависимости $\ln D_A$ от $\frac{1}{T}$ всегда имеет излом в направлении к оси абсцисс. Величина Δ принимает наибольшее значение при $\zeta = 0$ и при $\zeta = \infty$, т. е. при

$$\frac{V_{AA} - V_{AB}}{kT} = \pm \infty.$$

Таким образом, для экспериментального обнаружения излома на кривой зависимости $\ln D$ от $\frac{1}{T}$ благоприятными являются те сплавы, в которых различие V_{AA} и V_{AB} велико по сравнению с kT и ε (следовательно, V_{AA} и V_{BB} тоже сильно отличаются друг от друга). В таких сплавах скачок эффективной энергии активации по порядку величины равен $13kT_0$, т. е. $\sim 1 \text{ эВ}$, если $T_0 \sim 700\text{--}800^\circ \text{ К}$. Достаточно резко выраженного излома, повидимому, следует ожидать для самодиффузии в β -латуни, так как энергии активации самодиффузии в чистых Zn и Cu отличаются почти в три раза (они равны соответственно $Q_{\text{Zn}} \approx 20 \frac{\text{ккал}}{\text{град}}$, $Q_{\text{Cu}} \approx 57 \frac{\text{ккал}}{\text{град}}$). Действительно, энергия активации определяется в значительной степени энергией дыркообразования, а последняя связана с энергиями взаимодействия атомов.

Предсказанные теоретически характерные особенности температурной зависимости коэффициента диффузии в упорядочивающихся сплавах, повидимому, подтверждаются предварительными опытами С. Д. Герцикена и И. Я. Дехтяря²⁸, результаты которых могут быть интерпретированы в соответствии с указанной выше точкой зрения. Однако отсутствие достаточного количества точек в неупорядоченной области не даёт возможности сделать этот вывод вполне определённо.

На концентрационных кривых коэффициента диффузии также следует ожидать изломов (в направлении к оси абсцисс), аналогичных рассмотренным в § 2.

На температурных и концентрационных кривых коэффициентов самодиффузии в сплавах, где переход порядок — беспорядок является фазовым переходом первого рода (например, в сплавах с кристаллической решёткой типа AuCu_3), получаются скачки, аналогичные тем, которые были исследованы в § 3.

§ 8. О ВЛИЯНИИ ВНЕДРЁННЫХ АТОМОВ НА САМОДИФФУЗИЮ МЕТАЛЛА²⁹

Перейдём к рассмотрению вопроса о влиянии малого количества примеси элемента C , растворённого в металле A , на самодиффузию этого металла. Будем для определённости считать, что металл A имеет гранцентрированную кубическую решётку,

а атомы C внедрены в её междоузлия (центры элементарных кубических ячеек и середины их рёбер).

Обозначим через N_C число атомов C , через N_A — число атомов A и через c их отношение $c = \frac{N_C}{N_A}$. Пусть, далее, E_0 обозначает энергию упомянутого твёрдого раствора, не имеющего дырок на узлах кристаллической решётки.

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

$$E = E_0(c) + u_A \sum_{i=0}^6 n_i - u_{AC} \sum_{i=0}^6 i n_i, \quad (8,1)$$

где u_A — энергия, необходимая для образования дырки в чистом металле A ($u_A > 0$), u_{AC} — энергия взаимодействия атомов A и C на расстоянии $\frac{a_0}{2}$.

Для определения свободной энергии кристалла найдём число различных конфигураций атомов A и дырок на узлах и атомов C в междоузлиях, при заданных значениях N_A , N_C и всех n_i :

$$W = \frac{\left(N_A + \sum_{i=0}^6 n_i \right)!}{N_A! \prod_{i=0}^6 n_i!} \times \frac{\left(N_A - 5 \sum_{i=0}^6 n_i \right)!}{\left(N_C - \sum_{i=0}^6 i n_i \right)! \left[N_A - 5 \sum_{i=0}^6 n_i - \left(N_C - \sum_{i=0}^6 i n_i \right) \right]!} \times \prod_{i=0}^6 \left[\frac{6!}{i! (6-i)!} \right]^{n_i}. \quad (8,2)$$

Из формул (8,1) и (8,2) получим обычным образом выражение для свободной энергии сплава:

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

Равновесные концентрации $\frac{n_i}{N_A}$ дырок на узлах кристаллической решётки могут быть определены из условий равновесия

$$\frac{\partial \psi}{\partial n_i} = 0 \quad (i = 0, 1, \dots, 6),$$

учитывая, что концентрации дырок достаточно малы, получаем:

$$\frac{n_i}{N_A} = \frac{1}{1-c} e^{-\frac{u_A}{kT}} \frac{6!}{i!(6-i)!} \left(c e^{\frac{u_{AC}}{kT}} \right)^i (1-c)^{6-i}. \quad (8,3)$$

Суммируя это выражение по всем i , нетрудно найти общую концентрацию дырок $\frac{n}{N_A}$ на узлах кристаллической решётки сплава:

$$\frac{n}{N_A} = \sum_{i=0}^6 \frac{n_i}{N_A} = \frac{1}{1-c} e^{-\frac{u_A}{kT}} \left[1 + c \left(e^{\frac{u_{AC}}{kT}} - 1 \right) \right]^6. \quad (8,4)$$

Из формулы (8,4) следует, между прочим, что даже если энергия u_{AC} равна нулю, то добавление атомов C приводит к некоторому увеличению числа дырок, так как каждая новая дырка увеличивает число междоузлий в сплаве, а поэтому и энтропию атомов C . Это в свою очередь, приведёт к уменьшению свободной энергии кристалла.

Переходя к определению коэффициента диффузии атомов A , проведём атомные плоскости I и II так, как это указано на рис. 8. Число дырок, окружённых i атомами C , на 1 см^2 плоскости II равно $\frac{a_0}{2} n_i$. Около этих дырок в плоскости I находятся $2a_0 n_i$ соседних атомов A . Вероятность ω_n перехода атома A в соседнюю дырку за единицу времени равна

$$\omega_n = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{u_{Pn} - u_{On}}{kT}}. \quad (8,5)$$

Здесь u_{On} и u_{Pn} — энергии атома A , соответственно, в исходном положении O (в узле) и в вершине потенциального барьера (в точке P). Индекс n обозначает число атомов C , соседних с точкой P ($n = 0, 1, 2$). Высота потенциального барьера $u_{Pn} - u_{On}$, очевидно, равна $\Delta U_A + nb$, где ΔU_A — высота барьера в чистом

металле A и b — разность энергий взаимодействия атомов A и C на расстояниях $\frac{\sqrt{2}}{4} a_0$ и $\frac{a_0}{2}$. Вероятность W_{ni} того, что из i атомов C , окружающих данную дырку, n атомов C находятся на двух междоузлиях, соседних с точкой P , определяется по формуле

$$W_{ni} = \frac{2!}{n!(2-n)!} \frac{4!}{(i-n)!(4-i+n)!} \frac{i!(6-i)!}{6!}. \quad (8,6)$$

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

$$S_{I \rightarrow II} = \sum_{i=0}^6 \sum_{n=0}^2 2a_0 n_i W_{ni} \omega_n. \quad (8,7)$$

Пусть в направлении оси x , перпендикулярной плоскостям I и II , создан градиент концентрации меченых атомов A . Вычисляя сумму в (8,7) и определяя их коэффициент диффузии, находим:

$$D = D_A^0 \frac{1}{1-c} \left[1 + c \left(e^{\frac{u_{AC}}{kT}} - 1 \right) \right]^4 \left[1 + c \left(e^{\frac{u_{AC}-b}{kT}} - 1 \right) \right]^2, \quad (8,8)$$

где $D_A^0 = D_0 e^{-\frac{Q_A}{kT}}$ ($Q_A = u_A + \Delta U_A$) представляет собою коэффициент самодиффузии атомов A в чистом металле A , а

$$D^0 = \frac{a_0^2}{\tau_0}.$$

Из формулы (8,8) следует, что небольшое количество примеси атомов C может значительно увеличить коэффициент диффузии D ,

если только величины $e^{\frac{u_{AC}}{kT}}$ или $e^{\frac{u_{AC}-b}{kT}}$ значительно превышают единицу. Из этой формулы видно также, что коэффициент самодиффузии не зависит экспоненциально от $\frac{1}{T}$, как это имеет место при диффузии в чистых металлах. Для сплавов, как было показано выше, нет оснований ожидать такой зависимости D от $\frac{1}{T}$. Однако, если измерения коэффициента диффузии в сплавах проводятся в небольшом интервале температур (200—400°), лежащем около некоторого значения температуры T_1 , то, как и раньше, график зависимости $\ln D$ от $\frac{1}{T}$ может быть с достаточной точ-

ностью аппроксимирован прямой линией. В качестве примера на рис. 12 приведён такой график, построенный при значениях

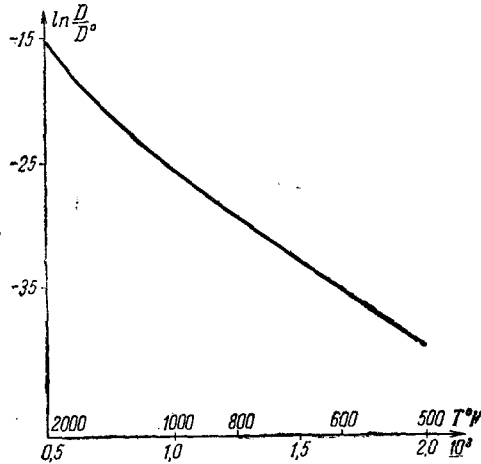


Рис. 12.

параметров $u_{AC} = 0,45$ эв, $u_{AC} - b = 0$, $c = 0,05$. Введём эффективную энергию активации Q при температуре T_1 :

$$Q = - \left. \frac{\partial \ln D}{\partial \frac{1}{kT}} \right|_{T = T_1}$$

а также эффективный предэкспоненциальный множитель D' , который определяется по формуле

$$D' = D e^{\frac{Q}{kT_1}} \tag{8,9}$$

Очевидно, величина Q в рассматриваемом случае равна

$$Q(T_1) = Q_A - 2 \left[\frac{\frac{u_{AC}}{2e^{\frac{u_{AC}}{kT_1}} u_{AC}}}{1 + c \left(e^{\frac{u_{AC}}{kT_1}} - 1 \right)} + \frac{\frac{u_{AC} - b}{e^{\frac{u_{AC} - b}{kT_1}} (u_{AC} - b)}}{1 + c \left(e^{\frac{u_{AC} - b}{kT_1}} - 1 \right)} \right] c \tag{8,10}$$

При малых концентрациях атомов C , когда

$$c \left(e^{\frac{u_{AC}}{kT_1}} - 1 \right) \ll 1, \quad c \left(e^{\frac{u_{AC} - b}{kT_1}} - 1 \right) \ll 1, \tag{8,11}$$

эффективная энергия активации линейно зависит от c :

$$Q = Q_A - Q'c = Q_A - 2 \left[\frac{\frac{u_{AC}}{2e^{\frac{u_{AC}}{kT_1}} u_{AC}}}{1 + c \left(e^{\frac{u_{AC}}{kT_1}} - 1 \right)} + \frac{\frac{u_{AC} - b}{e^{\frac{u_{AC} - b}{kT_1}} (u_{AC} - b)}}{1 + c \left(e^{\frac{u_{AC} - b}{kT_1}} - 1 \right)} \right] c \tag{8,12}$$

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

При увеличении концентрации атомов C , когда нарушается хотя бы одно из условий (8,11), зависимость Q от c начинает откло-

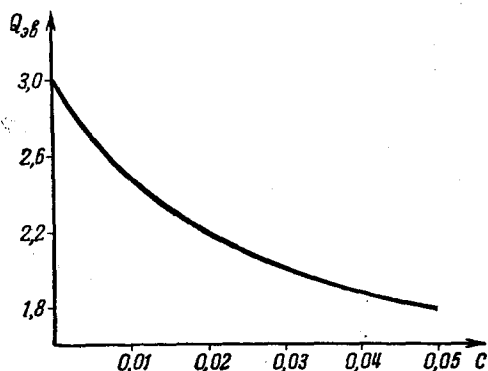


Рис. 13.

няться от линейной зависимости, проявляя тенденцию к насыщению, если $\frac{u_{AC}}{kT_1}$ или $\frac{u_{AC}-b}{kT_1}$ намного больше единицы. На рис. 13 приведена типичная кривая зависимости Q от c , построенная при значениях параметров $Q_A = 3$ эв, $u_{AC} = 0,45$ эв, $u_{AC} - b = 0$, $T_1 = 1400^\circ \text{K}$.

Из формул (8,9), (8,8) и (8,10) следует, что эффективный предэкспоненциальный множитель D' равен

$$D' = \frac{D^0}{1-c} \left[1 + c \left(e^{\frac{u_{AC}}{kT_1}} - 1 \right) \right]^4 \left[1 + c \left(e^{\frac{u_{AC}-b}{kT_1}} - 1 \right) \right]^2 \times \\ \times \exp \left\{ -2 \left[\frac{2e^{\frac{u_{AC}}{kT_1}} \frac{u_{AC}}{kT_1}}{1 + c \left(e^{\frac{u_{AC}}{kT_1}} - 1 \right)} + \frac{e^{\frac{u_{AC}-b}{kT_1}} \frac{u_{AC}-b}{kT_1}}{1 + c \left(e^{\frac{u_{AC}-b}{kT_1}} - 1 \right)} \right] c \right\}. \quad (8,13)$$

Если концентрация атомов C достаточно мала ($c \ll 1$), то в выражении (8,13) можно отбросить квадратичные относительно c члены, а также члены, линейные относительно c , не содержащие множителями

величины $e^{\frac{u_{AC}}{kT_1}}$ или $e^{\frac{u_{AC}-b}{kT_1}}$, которые могут быть значительно больше единицы. В результате D' может быть приближённо представлено в виде экспоненциальной функции

$$D' \cong D^0 e^{-\xi(T_1)c},$$

где

$$\xi(T_1) = 2 \left[2e^{\frac{u_{AC}}{kT_1}} \left(\frac{u_{AC}}{kT_1} - 1 \right) + e^{\frac{u_{AC}-b}{kT_1}} \left(\frac{u_{AC}-b}{kT_1} - 1 \right) \right]. \quad (8,14)$$

При этом величина $\xi(T_1) \cdot c$ может быть достаточно велика, если отношения $\frac{u_{AC}}{kT_1}$ или $\frac{u_{AC}-b}{kT_1}$ значительно превышают единицу.

Таким образом, полученные формулы позволяют качественно объяснить недавно обнаруженные П. Л. Грузиным, Ю. В. Корневым и Г. В. Курдюмовым¹⁵ линейное убывание эффективной энергии активации и экспоненциальное убывание эффективного предэкспоненциального множителя в коэффициенте самодиффузии железа при добавлении к γ -железу небольшого количества углерода. Правильные порядки величин $Q'(T_1)$ и $\xi(T_1)$ получаются, если выбрать, например, такие значения параметров: $u_{AC} = 0,45$ эв, $u_{AC} - b = 0$. Следует отметить, что при этих значениях параметров при $c \sim 2-5$ атомн. % критерий (8,11) перестаёт выполняться и должны наблюдаться отклонения от линейной зависимости $Q(c)$. Однако кривую $Q(c)$ можно аппроксимировать в этом интервале прямой линией так, что отклонения от прямой лежат в пределах точности эксперимента. Далее, в соответствии с опытом, эффективный предэкспоненциальный множитель резко уменьшается при добавлении углерода к железу. Например, при $c = 0,02$ величина $D' \cong 10^{-2} D^0$. Таким образом, для начального участка кривой зависимости D' от c (в интервале от $c = 0$ до $c = 0,025$) при выбранных значениях констант приближённо получается зависимость эффективного предэкспоненциального множителя D' от c вида $D' = 10^{-c} D^0$, в соответствии с экспериментальными данными¹⁵. Однако при больших значениях c имеет место более медленное убывание D' с ростом c . Тем не менее, уже в упомянутом небольшом интервале концентраций, когда c увеличивается от 0 до 0,025, D' уменьшается примерно в 100 раз. Изложенная в § 8 теория даёт, таким образом, возможность объяснить основные экспериментальные результаты, полученные в¹⁵.

§ 9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Напомним ещё раз основные выводы, которые следуют из рассмотренной выше теории диффузии в сплавах.

1. В отличие от широко распространённого взгляда, согласно которому коэффициент диффузии D в сплавах экспоненциально зависит от обратной температуры, мы видим, что на самом деле даже для неупорядоченного сплава должна иметь место более сложная зависимость D от T . Несмотря на это, исследование приведенных выше формул показывает, что для неупорядоченных сплавов график зависимости $\ln D$ от $\frac{1}{T}$ может быть с достаточной точностью аппроксимирован прямой линией в тех небольших интервалах температур, в которых обычно производятся измерения. Однако при изучении диффузии в достаточно широком температурном интервале могут наблюдаться отклонения от указанной прямолинейной зависимости. В этом случае диффузия в сплаве не может быть охарактеризована одной постоянной энергией активации.

2. При переходе в упорядоченное состояние должны иметь место характерные особенности на кривых температурной зависимости коэффициента диффузии. Если упорядочение является фазовым переходом 2-го рода, то коэффициент диффузии изменяется непрерывно, но кривая зависимости $\ln D$ от $\frac{1}{T}$ имеет излом при температуре перехода T_0 . Если же переход в упорядоченное состояние является фазовым переходом 1-го рода, то при $T = T_0$ скачком изменяется не только эффективная энергия активации, но и сам коэффициент диффузии. В упорядоченном состоянии вблизи температуры перехода T_0 отклонения графика указанной зависимости от прямой должны быть особенно заметны.

3. На концентрационной кривой коэффициента диффузии также должны встречаться скачки и изломы при тех составах, при которых сплав переходит в упорядоченное состояние (в случае $T = \text{const}$).

4. Исследование концентрационной зависимости D в случае малой концентрации одного из компонентов сплава даёт возможность объяснить иногда наблюдаемое сильное влияние малого количества примеси на коэффициент диффузии и на параметры диффузии (эффективный предэкспоненциальный множитель и эффективную энергию активации).

5. Если известны энергии взаимодействия атомов в сплаве, то теория даёт возможность в некоторых случаях предсказать, как должна влиять данная примесь на коэффициент диффузии.

В заключение отметим, что при современной технике эксперимента возможно обнаружить указанные эффекты и, в частности, эффекты, связанные с переходом в упорядоченное состояние. Проведение таких экспериментальных исследований было бы не лишено интереса.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, *Zeits. f. Phys.* **35**, 652 (1926); Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, М.—Л. (1945).
2. A. D. Smigelskas a. E. O. Kirkendall, *Trans. Amer. Inst. Mining Met. Eng.* **171**, 130 (1947).
- 2a. L. S. Correa da Silva a. R. F. Mehl, *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Engrs.* **191**, 155 (1951); H. Bückle a. J. Blin, *J. Inst. Met.* **80**, 385 (1951—1952); R. S. Barnes, *Proc. Phys. Soc.* **B65**, 512 (1952); W. Seith u. A. Kottmann, *Naturwiss.* **39**, 40 (1952); W. Seith u. A. Kottmann, *Angewandte Chemie* **64**, 376 (1952).
3. Б. Я. Пинес, *УФН* **52**, 501 (1954).
4. J. Groh u. G. Hevesy, *Ann. d. Phys.* **63**, 85 (1920).
5. А. М. Заглубский, *Изв. АН СССР, отд. мат. и естеств. наук*, 903 (1937).
6. L. S. Darken, *Metals Techn.*, 2311 (1948); F. Seitz, *Phys. Rev.* **74**, 1513 (1948); J. Bardeen, *Phys. Rev.* **76**, 1403 (1949).
7. A. D. Le Claire, *Progress in Metal Physics* **1**, 306 (1949).
8. С. Т. Конобеевский, *ЖЭТФ* **13**, 200 (1943).
9. Б. Я. Любов и Н. С. Фастов, *ДАН* **84**, 939 (1952).
10. Я. И. Френкель и М. И. Сергеев, *ЖЭТФ* **9**, 189 (1939).
11. В. З. Бугаков, *Диффузия в металлах и сплавах*, Гостехиздат, Л.—М., 1949.
12. В. И. Архаров, *Окисление металлов*, Металлургиздат, 1945.
13. Р. Бэррер, *Диффузия в твёрдых телах*, ИЛ, М., 1948.
14. С. Д. Герцрикен и И. Я. Дехтяр, *Вопросы физики металлов и металловедения*, Изд. АН УССР № 2, 108, 1950.
15. П. Л. Грузин, Ю. В. Корнев и Г. В. Курдюмов, *ДАН* **80**, 49, 1951.
- 15a. Г. П. Илькевич, *ЖЭТФ* **10**, 659 (1940).
- 15б. Упругость и неупругость металлов, ИЛ, М., 1954; A. D. Le Claire, *Progress in Metal Physics* **4**, 265, (1953).
- 15в. А. А. Смирнов, *ЖТФ* **24**, 1804 (1954).
16. М. А. Кривоглаз и А. А. Смирнов, *ЖЭТФ* **24**, 409 (1953).
17. М. А. Кривоглаз, *ДАН УССР* № 5, 344 (1953).
18. М. А. Кривоглаз и А. А. Смирнов, *Вопросы физики металлов и металловедения*, Изд. АН УССР № 4, 95 (1953).
19. G. K. Williamson, R. E. Smallman, *Acta crystallogr.* **6**, 361 (1953).
20. И. М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **9**, 481 (1939).
21. М. А. Кривоглаз и А. А. Смирнов, *ЖЭТФ* **24**, 673 (1953).
22. K. H. Jack, *Proc. Roy. Soc. A* **195**, 34 (1948); N. J. Petch, *J. Iron a. Steel Inst.* **145**, 111 (1942).

23. А. П. Комар и Н. Н. Буйнов, ЖЭТФ 17, 555 (1947).
 24. А. А. Смирнов, ДАН УССР № 5, 351 (1950); Вопросы физики металлов и металловедения, Изд. АН УССР № 3, 143 (1952).
 25. R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, § 1317, Cambridge, 1939.
 26. Е. Г. Нестеренко и А. А. Смирнов, ДАН УССР № 3, 184 (1951); Вопросы физики металлов и металловедения, Изд. АН УССР № 3, 152 (1952).
 27. А. А. Смирнов, ЖТФ 23, 56 (1953).
 28. С. Д. Герцрикен и И. Я. Дехтяр, Труды физического факультета Киевского университета им. Т. Г. Шевченко, 209, 1952.
 29. М. А. Кривоглаз и А. А. Смирнов, ДАН 96, 495 (1954).
-