

## ДИФFUЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМ С КУБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

М. М. АСАДОВ, Н. А. РЗАЕВА

*Институт неорганической и физической химии НАН Азербайджана  
370143, Баку, пр.Г. Джавида 31*

Рассмотрены теоретические соотношения величины коэффициента диффузии и энергия активации диффузии в кристаллах кубической структуры. Приведены эффективные корреляции для диффузии в твердых телах и характерные диффузионные параметры кубических кристаллов на основе железа.

Диффузия играет важную роль во многих физико-химических процессах, определяющих структуру и свойства материалов. Можно назвать кристаллизацию, процессы роста фаз внутри твердого металла, спекание порошковых материалов, диффузионную сварку и другие. Однако эти процессы и эффекты в твердых телах в литературе систематически не обобщены [1-3].

Уравнение диффузии обычно записывается в виде:

$$dC/dt = D \cdot d^2C/dx^2. \quad (1)$$

При этом уравнение (1) устанавливает изменение концентрации диффундирующего вещества в разных точках с течением времени при  $T = \text{const}$  и отсутствии внешних сил. В этом уравнении  $D$  - коэффициент диффузии, зависящий от параметров исходной модели диффузии. Другими словами

$$D = fd^2/n. \quad (2)$$

Здесь  $f$  - частота атомных прыжков;  $d$  - средняя длина прыжка;  $2 \leq n \leq 6$ . Параметр  $fd^2$  зависит от свойства материала и от температуры.

Анализ показывает, что во многих кристаллах кубической структуры для температурной зависимости коэффициента диффузии справедливо уравнение Аррениуса:

$$D = D_0 \exp(-Q/kT), \quad (3)$$

где  $D_0$  - предэкспоненциальный фактор;  $Q$  - энергия активации, рассчитанная на один атом;  $k$  - постоянная Больцмана;  $T$  - абсолютная температура.

Сопоставление экспериментальных результатов [1,2] показывает, что значения  $D$  при данной температуре для разных твердых тел изменяются в широких пределах. Эти изменения, в основном, обусловлены сильными различиями в значениях частот  $f$  и в слабой степени связаны с изменениями  $d$  атомов.

Из (3) следует, что коэффициент  $D_0$  должен быть постоянной величиной, не зависящей от температуры. Из теории диффузии следует, что для кубических кристаллов предэкспоненциальный фактор  $D_0$  имеет следующий вид:

$$D_0 = Zd^2v/6, \quad (4)$$

где  $Z$  - координационное число, под которым понимают число атомов, находящихся на наиболее близком равном расстоянии от избранного атома;  $v$  - количество соударений атомов за 1 секунду друг с другом. Оценка показывает, что  $v = 10^{13} \text{с}^{-1}$ .

Для многих металлов коэффициенты диффузии вблизи температуры плавления, но еще в твердом состоянии, приблизительно одинаковы и равны  $\sim 10^{-12} \text{м}^2/\text{с}$  [2]. Однако, расхождение данных у разных авторов достаточно велико. Расхождение в значениях  $D$  меньше, чем в  $Q$  и, особенно, в  $D_0$ . Энергии активации различаются на 10 ккал/моль, а предэкспоненциальный фактор - на два порядка. Для большого числа систем, как при самодиффузии, т. е. диффузии атомов среди себе подобных, так и при диффузии в разбавленных твердых растворах, закон Аррениуса выполняется. В частности, этот закон выполняется для атомов внедрения углерода в кубических кристаллах  $\alpha\text{-Fe}$  в интервале

температур от комнатной до 700°С. Однако, имеются отклонения от этого закона, которые были обнаружены при диффузии в металлах β-Ti, β-Zr, γ-U и некоторых элементов (Cu, Au, Ag, Fe, Co) в многовалентных растворителях (Pd, Sn, In, Tl), которые называли аномальными [2,3].

Из (3) следует, что процесс диффузии определяется энергией активации диффузии, которая характеризует энергию связи атомов в кристаллической решетке (Таблице 1).

**Таблица 1.**

Энергия образования кристаллических структур и химических связей [4].

Вещество	Химическая связь	Энергия образования структуры (ккал/моль)	Энергия связи (эВ/атом)
SiC	Ковалентная	283	3,1
NaCl	Ионная	180	1,3
Fe	Металлическая с участием ковалентной	94	0,5
Na	Металлическая	26	0,1

Многими экспериментами подтверждается, что в металлических твердых растворах замещения должна преобладать диффузия за счет движения вакансий. В этом случае  $Q = E_v + E_m$ , где  $E_v$  - энергия образования вакансии,  $E_m$  - энергия передвижения. Для ряда материалов величина  $Q$  составляет от 1 до 4эВ. Обычно  $E_v > E_m$  и составляет (0.55÷0.60)  $Q$ .

Твердые растворы внедрения обычно образуются в тех случаях, когда вещество с небольшим размером атома (например, H, N, C, O, B) растворяется в веществе, атомы которого имеют большие размеры. В частности рассмотрим систему Fe-C.

Железо существует в виде четырех аллотропных форм (α, β, γ и δ), каждая из которых имеет свой интервал термодинамической устойчивости [5]:

α-Fe 769°С (точка Кюри) → β-Fe 911°С → γ-Fe 1390°С → δ-Fe 1536°С → Fe (ж). α-Fe (феррит), а также β-Fe имеют кубическую объемноцентрированную решетку. Они имеют одинаковые свойства, кроме магнитных; α-Fe - ферромагнетик, β-Fe - парамагнетик, γ-Fe имеют гранецентрированную кубическую структуру (плотнейшая упаковка). У δ-Fe та же структура, что и у α-Fe, но с несколько иными параметрами решетки.

Существенно, что углерод значительно растворим в γ-Fe. Твердый раствор углерода в γ-Fe аустенит может содержать до 1.7(мас. %)C(7.4 % (ат)). Эта фаза внедрения - атомы углерода в кристаллической решетке аустенита располагаются в центре ячейки и посередине ребер. В α-Fe углерод малорастворим (порядка 0.025%). При закалке возникает пересыщенный твердый раствор углерода в α-Fe. Эта фаза называется мартенситом и отличается весьма большой твердостью. Структурные данные элементов системы Fe-C приведены в Таблице 2.

**Таблица 2.**

Структурные данные углерода и железа [6].

Элемент	Превращения		t <sub>пл</sub> (°С)	Структура		Период (Å)	Атомный радиус для Z=12 (Å)
	фазы	t (°С)		Структурный тип	Пространственная группа		
Fe	α→γ	906	1535	A2	Im 3m	2.8664	1.26
C	β	-	5000	A9	P 321	2.4614	0.77

Различные типы кристаллических решеток имеют разную плотность упаковки атомов. Коэффициент плотности упаковки 0.74 для гранецентрированной кубической (г.ц.к.) и гексагональной решеток; 0.68 - для объемноцентрированной кубической (о. ц. к.)

## ДИФFUЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМ С КУБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

решетки; 0.34 - для алмаза. Другими словами, в г. ц. к. и гексагональной решетках атомы занимают 74% всего объема кристаллической решетки, а межатомные промежутки - 26% и. т. д. Наиболее распространены среди металлов решетки с координационными числами  $Z=12$  и 8. В кристаллах Li, Na, K, V, Cr,  $\alpha$ -Fe, Rb, Mo, W и др. со структурой о. ц. к. -  $Z=8$ , а в кристаллах Al, Ca,  $\gamma$ -Fe, Ni, Cu, Pb, Ag, Pt, Au, Pd и др. со структурой г. ц. к. -  $Z=12$ . В гексагональной сингонии кристаллизуются Be, Mg, Cd, Ti, Co, Zn и другие металлы.

Для атомов, образующих твердые растворы внедрения, энергия активации диффузии гораздо меньше, чем для диффузии растворителя. В частности, при диффузии углерода в железо величина  $Q$  составляет, в зависимости от структуры железа,  $85\div 130$  кДж/моль, а водорода, еще меньше,  $\sim 30$  кДж/моль. Энергия активации самодиффузии железа гораздо больше:  $260\div 290$  кДж/моль. В Таблице 3 приведены значения диффузионных констант для железа.

**Таблица 3.**

Некоторые значения диффузионных констант для железа [1,2].

Материал	$D_0$ (см <sup>2</sup> /с)	$Q$ (ккал/моль)	$D$ (см <sup>2</sup> /с)	$T$ (°C)
$\alpha$ -Fe в $\alpha$ -Fe	$10^2$	69		
C в $\alpha$ -Fe	$2 \cdot 10^{-1}$	20.5		
C в $\gamma$ -Fe	$1.9 \cdot 10^{-2}$	28.3	$2.5 \cdot 10^{-7}$	1000
$\gamma$ -Fe в $\gamma$ -Fe	0.11	63.5	$7 \cdot 10^{-11}$	1200
$\alpha$ -Fe в $\alpha$ -Fe	2	60	$10^{-13}$	750
$\gamma$ -Fe в $\gamma$ -Fe	0.18	64.5	$10^{-9}$	1390

Для оценки энергии активации самодиффузии и диффузии в разбавленных твердых растворах замещения можно пользоваться известными корреляциями:  $Q=15.5\Delta H_{пл}$ ,  $Q \approx 18RT_{пл}$ , где  $\Delta H_{пл}$  и  $T_{пл}$  - теплота и температура плавления, соответственно;  $R$  - газовая постоянная. Твердые растворы, образующиеся из атомов приблизительно одного размера, как правило, представляют собой твердые растворы замещения.

1. Ч.Уэрт, Р.Томсон, *Физика твердого тела*. М: Мир, (1969) 558.
2. Б.С.Бокштейн, С.З.Бокштейн, А.А.Жуховицкий, *Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах*, М: Металлургия, (1974) 280.
3. Б.С.Бокштейн, *Атомы блуждают по кристаллу*, М: Наука, (1984) 208.
4. П.М.Зоркий, *Химические связи в кристаллах*, *Энциклопедия: Современное естествознание в 10 т. М: Флинта. Наука, Физическая химия*, 1 (1999-000) 48.
5. М.Х.Карапетьянц., С.И.Дракин, *Общая и неорганическая химия*. М: Химия, (1981) 632.
6. *Металловедение и термическая обработка стали*, *Справочник в трех томах*, М: Металлургия, 1 (1983) 99.

### KUBİK QURULUŞLU SİSTEMLƏRDƏ DİFFUZİYA XARAKTERİSTİKALARI

M. M. ƏSƏDOV, N. A. RZAYEVA

Kubik quruluşlu kristallarda diffuziya əmsalinin və aktivləşmə enerjisinin qiymətləri üçün nəzəri asılıqlar araşdırılmışdır. Bərk cisimlər üçün effektiv korrelyasiyalar göstərilmiş və dəmir əsasında kubik quruluşlu kristalların xarakterik diffuziya parametrləri verilmişdir.

### DIFFUSION CHARACTERISTICS OF SYSTEMS WITH CUBIC STRUCTURES

M. M. ASADOV, N. A. RZAEVA

The relation of diffusion coefficient to activation energy of diffusion in crystals with cubic structure have been considered. Effective correlation for diffusion in solid states and characteristic diffusion parameters of cubic crystals on the base of Fe have been given.

Редактор: А.Халилова