

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
Кафедра физики твердого тела

А.В. Покоев, Д.И. Степанов

**ПРАКТИКУМ ПО ДИФфуЗИОННЫМ ПРОЦЕССАМ  
В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ**

**Учебное пособие**

*для студентов дневного и вечернего отделений физического факультета  
специализации «Физика металлов»*

Издательство «Самарский университет»

2002

*Печатается по решению Редакционно- издательского совета  
Самарского государственного университета*

**ББК 34.2**

**УДК 539.2**

**П485**

**Покоев А.В., Степанов Д.И.** Практикум по диффузионным процессам в твердых телах: Учебное пособие. Самара: Издательство «Самарский университет», 2002, с.

Настоящий практикум содержит описания лабораторных работ, составленных в соответствии с программой лекционного курса по диффузионным процессам в твердых телах, читаемого для студентов старших курсов кафедры физики твердого тела Самарского госуниверситета. Авторы сочли необходимым снабдить описание каждой лабораторной работы сведениями из теории в объеме, необходимом для выполнения заданий по лабораторным работам, и ссылками на оригинальные источники.

Представленные лабораторные работы имеют своей целью помочь студентам закрепить знания, полученные на лекциях; ознакомить с существующими методиками исследования диффузионных процессов в твердых телах и обработки диффузионных данных. При составлении практикума авторы стремились к тому, чтобы процесс выполнения заданий содержал в себе элементы научно-исследовательского поиска.

Практикум предназначен для студентов 3-5 курсов физического факультета, специализирующихся по физике твердого тела.

**ББК 34.2**

**УДК 539.2**

Рецензент: д-р техн. наук, проф. И.А. Дроздов

© Покоев А.В., Степанов Д.И., 2002

© Изд-во «Самарский университет», 2002

# РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЪЕМНОЙ ДИФфуЗИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ

*Цель работы - освоить методику рентгенографического измерения коэффициента диффузии и экспериментально исследовать объемную диффузию в бинарной металлической системе.*

## Введение

К настоящему времени для изучения диффузии в металлах и сплавах разработаны разнообразные физические и физико-химические методы исследования. Эти методы основаны на измерении распределения концентрации диффундирующего вещества в исследуемом образце в зависимости от времени и температуры диффузионного отжига. При этом распределение концентрации определяется либо прямыми измерениями ее в диффузионной зоне образца с помощью химических, спектроскопических, масс-спектроскопических, радиоактивных и других методов анализа вещества или же косвенным образом - изучением характера изменений некоторых физических свойств вещества, например, микротвердости, электропроводности, электронной или ионной эмиссии и т. д., вызванных проникновением диффузанта.

Рентгенографические методы основаны на измерении концентрации диффундирующего вещества в диффузионной зоне или в некоторых выделенных ее точках по изменению параметра решетки растворителя и разработаны для твердых тел в самых различных структурных состояниях. В данной работе рассматривается рентгенографический метод изучения диффузионных процессов по объему зерен поликристаллов.

## 1. Теоретическая часть

В проводившихся ранее рентгенографических исследованиях диффузионных процессов в поликристаллических веществах диффузия по границам зерен могла косвенно влиять на результаты измерений, так как компонент, в который ведется диффузия, обычно представляет собой электролитический или конденсированный слой с мелкозернистой структурой, а концентрация вещества измеряется на некотором расстоянии от первоначальной границы раздела компонентов. В таких условиях атомы, проникшие в глубину образца с повышенной скоростью по

границам зерен, могут затем диффундировать в их объем. Этим можно объяснить, что, например, в [1] были получены заниженные значения параметров диффузии. Ниже приводится предложенный в работе [2] рентгенографический метод исследования объемной диффузии элементов в поликристаллических веществах, свободный от указанных недостатков, и рассматриваются вопросы, связанные с практическим применением этого метода.

### **1.1 Рентгенографический метод исследования объемной диффузии в поликристаллических веществах**

Суть метода [2] заключается в следующем. Если на поверхность образца из материала, в котором исследуется диффузия, нанести тонкий слой диффузанта и провести диффузию, то методами рентгеноструктурного анализа по смещениям края дифракционной линии можно определить поверхностную концентрацию диффундирующего вещества. Решение диффузионного уравнения при диффузии из очень тонкого слоя в полугораниченное тело дает связь поверхностной концентрации с КД.

Рентгеновские методы исследования диффузии в поликристаллических веществах, основанные на измерении параметра решетки, "чувствуют" лишь изменения, происходящие в объемах зерен. Это связано с тем, что параметр решетки твердого раствора, образующегося в ходе диффузии, зависит только от атомов диффузанта, проникших в объем зерен. С этим обстоятельством связана благоприятная возможность использования этих методов для исследования объемной диффузии, то есть диффузии примеси по объему решетки кристалла. Вместе с тем границы зерен поликристалла, являясь областями аномально высокой диффузионной подвижности атомов, искажают результаты измерений. В самом деле, если концентрация диффундирующего вещества измеряется на некотором расстоянии от границы раздела компонентов, что осуществлялось в рассмотренных выше методах, то граничная диффузия может косвенно влиять на результаты, так как атомы, проникшие в глубину образца с повышенной скоростью по границам зерен, могут затем диффундировать в их объем. Измеряемые при этом КД будут определены со значительными погрешностями. Это обстоятельство не учитывалось в рентгенографических методах исследования диффузии в поликристаллах, разработанных ранее.

В предлагаемой ниже методике влияние граничной диффузии устранено измерением концентрации диффундирующего вещества непосредственно на поверхности образца. Основа этой методики подобна методу "отпечатка", предложенному Жуховицким и Геодакяном - [3] и

основанному на измерении поверхностной концентрации радиоактивного вещества. В настоящей работе поверхностная концентрация диффундирующего вещества измеряется с помощью рентгеноструктурного анализа по изменению параметра решетки.

## 1.2. Анализ диффузионных потоков

Рассмотрим процессы, протекающие при диффузии из очень тонкого слоя в полубесконечное поликристаллическое тело [4]. Диффундирующее вещество может переноситься (рис. 1) объемными  $J_v$ , зернограницными  $J_g$  и поверхностными  $J_s$  потоками. В общем случае соотношение этих потоков зависит от величины зерен поликристалла, ширины и структуры межзеренных границ, температуры и времени диффузионного отжига и других факторов [5]. Если размер зерен достаточно велик, то влияние поверхностных и зернограницных потоков на отсос вещества из слоя сказывается лишь в небольших областях, прилегающих к выходу межзеренной границы на поверхность образца (области АВ и CD на рис. 1). В области ВС преобладает диффузия по объему кристаллита.

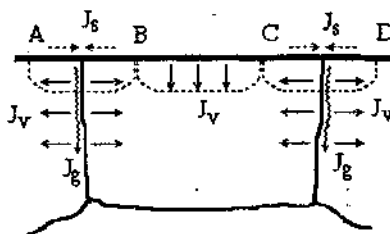


Рис. 1. Схема диффузионных потоков при диффузии из очень тонкого слоя в поликристалл: -----> - поверхностные потоки ( $J_s$ ); ~~~> - зернограницные потоки ( $J_g$ ); ———> - объемные потоки ( $J_v$ )

Рис. 1. Схема диффузионных потоков при диффузии из очень тонкого слоя в поликристалл: ———> - поверхностные потоки ( $J_s$ ); ———> - зернограницные потоки ( $J_g$ ); ———> - объемные потоки ( $J_v$ )

Максимальное изменение параметра решетки наблюдается на внешней поверхности именно этих областей зерен, так как в них практически все диффундирующее вещество слоя поступает в объем кристаллита. Следовательно, если рентгенографически определять концентрацию на поверхности указанных областей, то рассчитываемый по этим данным КД будет соответствовать диффузии по объему.

Точный анализ требуемой величины зерна для определения параметров объемной диффузии сложен и здесь не приводится. Для

приближенных оценок можно использовать следующую оценку [2]: размер зерен должен быть больше  $4,3\sqrt{Dt}$ , где  $D$  – КД,  $t$  – время диффузии.

### 1.3. Расчет коэффициента диффузии

Решение второго уравнения Фика для случая одномерной диффузии из очень тонкого слоя в полубесконечное тело при условии, что КД является постоянной величиной (это условие выполняется достаточно точно, так как концентрация диффундирующего вещества в рассматриваемом случае мала), имеет вид [6]

$$n_1(x, t) = n_{01} h (\pi Dt)^{-1/2} \exp(-x^2 / 4Dt). \quad (1)$$

Здесь  $n_1(x, t)$  – абсолютная концентрация диффундирующего вещества в точке  $x$  диффузионной зоны образца,  $n_{01}$  и  $h$  – исходные абсолютная концентрация и толщина слоя диффундирующего вещества. Пусть  $n_{02}$  и  $n_2(x, t)$  абсолютные концентрации растворителя до и после диффузии. Так как по условию концентрация диффундирующего вещества мала, то есть  $n_1(x, t) \ll n_2(x, t) \cong n_{02}$ , то для относительной концентрации можно получить следующее выражение:

$$\begin{aligned} c_1(x, t) &= n_1(x, t) / [n_1(x, t) + n_2(x, t)] \cong \\ &\cong n_{01} h / n_{02} (\pi Dt)^{-1/2} \exp(-x^2 / 4Dt) \end{aligned} \quad (2)$$

откуда

$$D = (\pi t)^{-1} h^2 (v_2 / v_1)^2 c_1^{-2}, \quad (3)$$

где  $c_1 = c_1(0, t)$  – относительная концентрация на поверхности образца;  $v_1$  и  $v_2$  – атомные объемы диффундирующего вещества и растворителя соответственно. Множитель  $\frac{v_2}{v_1} = \frac{n_{01}}{n_{02}}$  может стать существенным, когда

размеры атомов компонентов значительно отличаются друг от друга.

Обычно диффузионный образец подвергают серии отжигов, после каждого из которых по формуле (3) рассчитывают КД.

Измерение КД при разных температурах можно проводить на одном и том же образце. Для этого образец сначала подвергается диффузионному отжигу при температуре  $T_1$ , которой соответствует КД  $D_1$ , в течение времени  $t_1$ , а затем опыт продолжается при температуре  $T_2$  в течение времени  $t_2$ . Требуется найти КД  $D_2$  при температуре  $T_2$ . Если предположить, что распределение концентрации диффундирующего вещества в образце перед вторым отжигом описывается уравнением

$$c'(x) = (v_2 / v_1) h (\pi D_1 t_1)^{-1/2} \exp(-x^2 / 4D_1 t_1),$$

то решение второго уравнения Фика имеет вид

$$c_2(x, t) = (v_2 / v_1) h [\pi (D_1 t_1 + D_2 t_2)]^{-1/2} \exp[-x^2 / 4(D_1 t_1 + D_2 t_2)]. \quad (4)$$

Тогда для поверхностной концентрации после второго отжига имеем:

$$c_2 = c_2(0, t_2) = (v_1 / v_2) h [\pi (D_1 t_1 + D_2 t_2)]^{-1/2}. \quad (5)$$

Из формулы (5), зная поверхностные концентрации после первого

$$c_1 = (v_2 / v_1) h (\pi D_1 t_1)^{-1/2}$$

и второго отжиге, нетрудно найти

$$D_2 = h^2 (\pi t_2)^{-1} (v_2 / v_1)^2 (c_2^{-2} - c_1^{-2}). \quad (6)$$

Формулу (6) можно обобщить на случай вычисления КД после любого отжига. Пусть известны соответствующие значения поверхностной концентрации диффундирующего вещества  $c_{m-1}$  и  $c_m$  в начале и конце  $m$ -го отжига. Тогда

$$D_m = h^2 (\pi t^2)^{-1} (v_2 / v_1)^2 (c_m^{-2} - c_{m-1}^{-2}). \quad (7)$$

#### 1.4. Построение и анализ формы дифракционной линии диффузионного образца

Для того, чтобы по рентгенограммам, полученным от диффузионных образцов, можно было определить поверхностную концентрацию, необходимо провести анализ формы дифракционной линии образца.

Из-за сильного поглощения рентгеновских лучей веществом образца в отражении этих лучей практически принимает участие тонкий поверхностный слой толщиной в несколько микрон. На рис. 2 показано распределение концентрации диффундирующего вещества в поверхностном слое образца при различных значениях величины  $\sqrt{Dt} = 1, 2$  и 5 мкм, описываемое формулой (2).

Если диффузионный образец мысленно разбить на тонкие слои, в пределах которых концентрация меняется на одну и ту же малую величину, то суммированием отражений рентгеновских лучей от этих слоев можно построить профиль дифракционной линии образца.

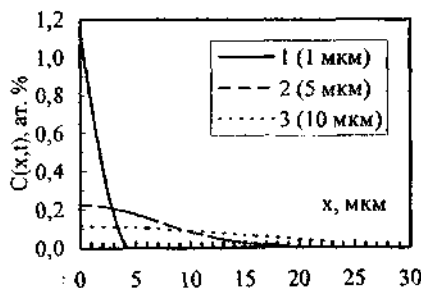


Рис. 2. Распределение концентрации диффундирующего вещества в поверхностном слое образца

Проведем расчет формы линии диффузионного образца для конкретного случая диффузии Ве в Си.

Пусть  $\sqrt{Dt} = 1$  мкм и  $\frac{v_{\text{Cu}}}{v_{\text{Be}}} h = 0,02$  мкм. Тогда распределение

концентрации Ве в диффузионной зоне образца имеет вид, приведенный на рис. 2 (1). Максимальное значение концентрации равно  $c_1 = 1,13$  % и достигается на поверхности образца. Разобьем ось ординат на этом графике на равные интервалы  $\Delta c = 0,2\%$ , начиная с  $c = c_1$ , и определим координаты границ слоев, в пределах которых концентрация меняется на величину  $\Delta c$ . Легко найти, что эти координаты имеют значения:  $x_1 = 0,9$ ;  $x_2 = 1,3$ ;  $x_3 = 1,7$ ;  $x_4 = 2,2$ ;  $x_5 = 3,0$ ;  $x_6 = 4,3$  мкм.

Определим интенсивность отражений рентгеновских лучей от каждого слоя. Очевидно, что интенсивность отражения от слоя толщиной  $d = x_n - x_{n-1}$  равна разности величин интенсивностей отражения от слоев толщиной  $x_n$  и  $x_{n-1}$ , которые можно рассчитать по формуле:

$$\frac{I_{\text{max}}(d)}{I_{\text{max}}^0} = 1 - \exp(-\mu k d). \quad (8)$$

Здесь  $I_{\text{max}}(d)$  – интенсивность отражения рентгеновских лучей от слоя Си толщиной  $d$ , ограниченного координатами  $x_{n-1}$  и  $x_n$ ;  $I_{\text{max}}^0$  – интенсивность отражения от массивной Си;  $k$  – коэффициент пути рентгеновских лучей в образце. Из выражения (8) легко найти интенсивность отражения, соответствующую толщине  $x_{n-1}$  и  $x_n$ , которая будет равна

$$\frac{I_{\text{max}}^n}{I_{\text{max}}^0} = \frac{I_{\text{max}}(x_n)}{I_{\text{max}}^0} - \frac{I_{\text{max}}(x_{n-1})}{I_{\text{max}}^0}. \quad (9)$$

В таблице приведены найденные интенсивности от слоев с указанными координатами для  $\sqrt{Dt} = 1$  мкм.

Найдем теперь на рентгенограмме координаты максимумов интенсивности отражений  $I_n$  от каждого слоя.

Таблица  
Характеристики интенсивностей слоев для  $\text{CoK}_\alpha$  и  $k = 2,3$

| № слоя                                | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6     | 7    |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|-------|------|
| $x_{n-1}$ , мкм                       | 0,0  | 0,9  | 1,3  | 1,7  | 2,2  | 3,0   | 4,3  |
| $x_n$ , мкм                           | 0,9  | 1,3  | 1,7  | 2,2  | 3,0  | 4,3   | -    |
| $c_n$ , ат%                           | 1,03 | 0,83 | 0,63 | 0,43 | 0,23 | 0,065 | 0    |
| $I_n$ , мм                            | 2,47 | 1,99 | 1,51 | 1,03 | 0,55 | 0,16  | 0    |
| $I_{\text{max}}^0 / I_{\text{max}}^0$ | 0,14 | 0,06 | 0,05 | 0,05 | 0,08 | 0,13  | 0,49 |

При малых концентрациях примеси в сплаве сдвиг рентгеновской дифракционной линии от данного слоя относительно линии чистого растворителя прямо пропорционален концентрации

$$l_n = l_0 + qc_n. \quad (10)$$

Здесь  $l_0$  - координата максимума линии чистого растворителя ( $\text{Cu}$ );  $c_n$  - средняя концентрация  $n$ -го слоя ( $c_n = c_1 - \frac{n}{2} \Delta c$ );  $q$  - коэффициент пропорциональности, зависящий от условий рентгено съемки и свойств рассматриваемой диффузионной пары (расчет  $q$  приводится ниже; в формуле (10)  $q=2,4 \text{ мм/ат. \%}$ ).

Профиль результирующей линии (ПРЛ) найдем суммированием отражений от всех слоев. Для этого на оси  $l$  (рис. 3) отложим, начиная от  $l_0=0$ , координаты максимумов линий  $l_n$  от всех слоев. Затем в том же масштабе строим функцию  $f(l)=(1+al^2)^{-1}$ , описывающую форму рентгеновской линии. Параметр  $a=(2/\beta)^2$  рассчитывался для  $\beta=1,5 \text{ мм}$ , где  $\beta$  - экспериментальная полуширина рентгеновской линии. Совмещая далее середину построенной функции  $f(l)$  последовательно с  $l_1, l_2, l_3, \dots, l_n$ , находим значение этой функции в произвольной точке  $l$ :  $f_1(l), f_2(l), f_3(l), \dots, f_n(l)$ , где  $f_n(l)=[1+a(l-l_n)^2]^{-1}$ . Интенсивность результирующего ПРЛ в этой точке определяется соотношением:

$$\frac{I(l)}{I_0} = \sum_n \frac{I_{n \max}}{I_0} f_n(l). \quad (11)$$

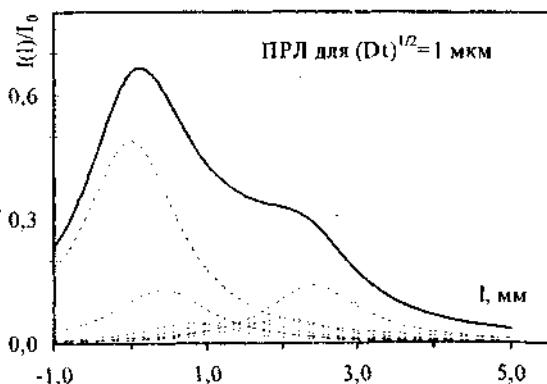


Рис.3. Построение профиля рентгеновской линии диффузионного образца для  $\sqrt{Dt} = 1 \text{ мкм}$

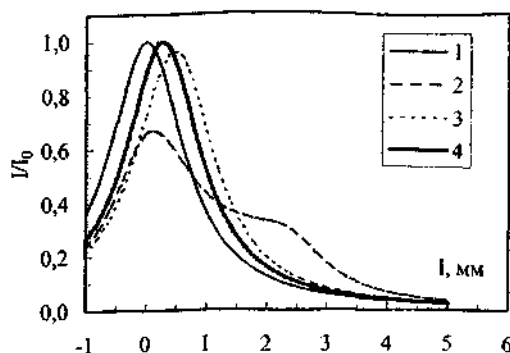


Рис. 4. Расчетные профили рентгеновской линии диффузионного образца на различных стадиях отжига: 1 – до диффузии; 2, 3, 4 – после диффузии ( $\sqrt{Dt} = 1, 5, 10$  мкм соответственно)

Полученная кривая  $I(l)/I_{\text{max}}^0$  приведена на рис. 3. Подобные расчеты были проведены для  $\sqrt{Dt} = 5$  мкм и 10 мкм; профили соответствующих этим значениям параметра  $\sqrt{Dt}$  линий даны на рис. 4 (3, 4). Отметим, что если для  $\sqrt{Dt} = 1$  мкм в расчете учитывалось шесть слоев, то для  $\sqrt{Dt} = 10$  мкм всего два

при интервале разбиения концентрации  $\Delta c = 0,1\%$ . Это объясняется тем, что при  $\sqrt{Dt} = 10$  мкм градиент концентрации в поверхностном слое образца, участвующем в отражении рентгеновских лучей, становится незначительным (вследствие чего и уменьшен интервал разбиения концентрации), и только два указанных слоя вносят вклад в результирующую линию.

Из построенных кривых видно, что при малых временах отжига, когда в диффузионной зоне существует значительный градиент концентрации, линия размывается в одну сторону. Направление размытия рентгеновской линии зависит от относительных размеров атомов растворителя и диффундирующего вещества. Край размытой линии получается достаточно резким ввиду того, что градиент концентрации на поверхности образца равен нулю.

Положение этого края по отношению к линии чистого растворителя соответствует максимальному изменению параметра решетки и, следовательно, определяет концентрацию диффундирующего вещества на поверхности образца.

При больших временах отжига концентрация в поверхностном слое, равном глубине проникновения рентгеновских лучей, будет мала и близка к значению концентрации на поверхности образца. Поэтому результирующая линия близка по форме к линии чистого растворителя и смещена относительно нее на расстояние  $D_1$ , соответствующее сплаву поверхностной концентрации. Предполагаемый характер изменения формы рентгеновской линии образца с длительностью отжига подтвердился экспериментально. На рис. 5 приведены микрофотометрические кривые рентгенограмм диффузионного образца на различных стадиях отжига (диффузия Ве в Си). Сравнивая экспериментальные и теоретические (рис. 4) кривые, видно, что характер их изменения одинаков.

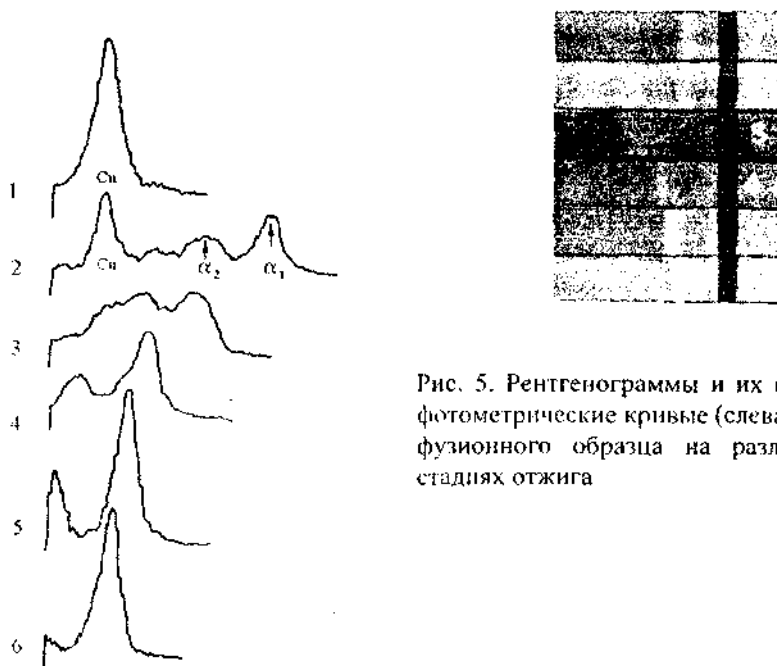


Рис. 5. Рентгенограммы и их микрофотометрические кривые (слева) диффузионного образца на различных стадиях отжига

Очевидно, что описанные расчеты удобно проводить на ЭВМ. В настоящей работе описанный выше алгоритм расчета формы рентгеновской линии реализован в программах "PRLMIDIP" и "PRLMIDUB". Последняя программа моделирует ПРЛ с учетом дублетности  $K_{\alpha}$ -рентгеновских линий.

### 1.5. Выбор условий рентгено съемки и измерение поверхностной концентрации

Для более точного определения поверхностной концентрации диффундирующего вещества применяется рентгено съемка на "отражение". При выборе условий рентгено съемки нужно иметь в виду, что точность измерений повышается, во-первых, с приближением угла отражения Вульфа-Брэгга  $\theta$  к  $90^\circ$ ; во-вторых, с увеличением длины волны рентгеновского излучения; в-третьих, с увеличением расстояния между образцом и пленкой  $g$  (или приемной щелью регистрирующего устройства).

Получим формулы для расчета поверхностной концентрации. Известно [7], что в области небольших концентраций параметр решетки твердого раствора  $a$  с достаточной степенью точности линейно зависит от атомной концентрации растворенного вещества (будем далее условно называть эту зависимость законом Вегарда, хотя в строгом смысле слова под ним понимают выполнение линейной зависимости во всей 100-процентной области концентраций [7]):

$$a = a_0 + bc, \quad (12)$$

Здесь  $a_0$  — параметр решетки растворителя;  $b$  — коэффициент пропорциональности (постоянная Вегарда). Абсолютное изменение параметра решетки имеет вид

$$\Delta a = a - a_0 = bc, \quad (13)$$

$a$  относительное —

$$\Delta a/a_0 = bc/a_0. \quad (14)$$

Для твердых растворов с кубической решеткой

$$\Delta a/a_0 = \Delta d/d_0. \quad (15)$$

Здесь  $d$  — межплоскостное расстояние (в случае более сложных структур расчет незначительно усложняется).

Так как, согласно уравнению Вульфа-Брэгга,

$$\Delta d/d = -\operatorname{ctg} \theta \Delta \theta, \quad (16)$$

то концентрация примеси в растворе равна

$$c = -a_0/b \operatorname{ctg} \theta \Delta \theta. \quad (17)$$

Полученная формула пригодна для экспериментального измерения поверхностной концентрации диффузанта по сдвигу рентгеновской линии  $\Delta \theta$  при дифрактометрической схеме рентгено съемки; однако более удобной и более точной оказывается методика с использованием стандартной рентгеновской камеры РКД, в которой предусмотрена возможность рентгено съемки при больших, чем в стандартных дифрактометрах, углах отражения и расстояниях образец-пленка.

Расстояние  $l$  между координатой максимума дифракционной линии и осью первичного пучка рентгеновских лучей на рентгенограмме в этой камере связано с углом отражения соотношением  $l = g \operatorname{tg}(\pi - 2\vartheta)$  (см. рис. 6), где  $g$  - расстояние образец-пленка. В этом случае

$$\Delta l = -2g / \cos^2(\pi - 2\vartheta) \Delta\vartheta. \quad (18)$$

Из выражений (17) и (18) получается

$$c = k \Delta l, \quad (19)$$

где

$$k = \frac{a_0 \cos^2(\pi - 2\vartheta)}{2bg \operatorname{tg} \vartheta}. \quad (20)$$

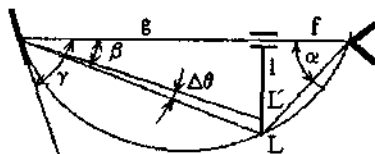


Рис. 6. Геометрия рентгено съемки образцов в камере РКЭ

Константа Вегарда  $b$  для различных диффузионных пар вычисляется по данным справочника [8] (для твердых растворов  $\text{Be}$  и  $\text{Al}$  на основе  $\text{Cu}$  эти константы равны  $b_{\text{Be}} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ \AA/ат. \%}$  и  $b_{\text{Cu}} = 2,57 \cdot 10^{-3} \text{ \AA/ат. \%}$  соответственно).

Из формулы (19) получается выражение для определения координат  $l_n$  максимумов отражений рентгеновских лучей от слоя с концентрацией  $c_n$ :

$$l_n = \left( \frac{1}{k} \right) \cdot c_n = qc_n, \quad (21)$$

где

$$q = \frac{2bg \operatorname{tg} \vartheta}{a_0 \cos^2(\pi - 2\vartheta)}. \quad (22)$$

Измерив по микрофотометрическим кривым рентгенограмм сдвиг дифракционной линии (а при малых временах диффузии - сдвиг края линии) образца относительно линии чистого растворителя, по формуле (19) рассчитывается концентрация диффундирующего вещества на поверхности образца.

## 1.6. Точность измерения коэффициента диффузии

Помимо сформулированных выше требований к выбору условий рентгено съемки для повышения точности измерений при использовании данной методики необходимо учитывать следующее.

Наиболее ответственной за точность определения коэффициента диффузии измеряемой величиной в формуле (3) является  $s$ , поэтому к измерению этой величины следует подходить с особой тщательностью. В связи с этим необходимо иметь в виду, что положение линий на рентгенограммах может существенно зависеть от температуры образца, при которой велась рентгено съемка. Для исключения возможности появления соответствующих ошибок изменения температуры необходимо учитывать путем введения соответствующих поправок.

При малых временах диффузионных отжигов следует вводить поправку на нагрев и охлаждение образцов [9].

Дополнительная ошибка может возникнуть из-за испарения диффундирующего вещества в процессе отжига образцов. В большинстве случаев для предотвращения испарения оказывается эффективным следующий способ подготовки образцов к отжигу: образцы складываются друг с другом лицевыми сторонами внутрь, плотно сжимаются и заворачиваются в толстую металлическую фольгу, края которой подгибаются.

Относительная ошибка в определении КД, обусловленная неточностью измерения отдельных параметров, входящих в формулу (3), составляет 15-40%. Однако благодаря тому, что методика измерений сравнительно проста и позволяет проводить многократные измерения на одном и том же образце, точность средних значений КД может быть существенно повышена путем увеличения числа измерений.

Чувствительность метода тем выше, чем большие изменения происходят с рентгеновской линией металла растворителя в результате диффузии, а это зависит от разницы в размерах атомов растворителя и диффундирующего вещества (другими словами, от величины константы Вегарда).

В общем случае точность результатов, получаемых описанной методикой, определяется следующими факторами: 1) она тем выше, чем более различаются размеры атомов компонентов, так как при этом происходят большие изменения параметра решетки при растворении диффундирующего вещества; 2) она повышается с приближением угла отражения  $\theta$  к  $90^\circ$ , так как при этом получается большее смещение

дифракционной линии при одном и том же изменении параметра решетки [10]; 3) точность можно повысить оптимальным выбором длины волны рентгеновского излучения, так как с увеличением этой длины усиливается поглощение в образце и уменьшается толщина поверхностного слоя участвующего в отражении рентгеновских лучей.

При описанной выше методике исследования объемной диффузии граничная диффузия не должна влиять на результаты измерений и в том случае, когда размер зерен неоднороден. Это связано с тем, что измеряется наибольшее размытие дифракционной линии, соответствующее максимальной концентрации диффузанта на поверхности образца. Максимальная же концентрация будет в тех местах, где скорость диффузии минимальна, т. е. там, где отсутствует влияние границ зерен. Очевидно, что такими местами будут области внутри более крупных зерен.

Рассмотренная методика была апробирована на элементах, объемная диффузия некоторых из них была исследована независимыми методами. Хорошее совпадение данных свидетельствует о достоверности получаемых результатов. С помощью данной методики впервые были получены новые неисследованные ранее данные по объемной диффузии ряда химических элементов в поликристаллических металлах.

Хотя рассмотренная методика может уступать по точности методам с применением радиоактивных изотопов, но она менее трудоемка и может быть использована в случаях отсутствия подходящего для измерений изотопа.

Метод использован другими авторами для изучения гетеродиффузии в различных поликристаллических растворителях [11, 12] и послужил основой для разработки его модификаций и других приложений [13].

## 2. Практическая часть

### 2.1. Порядок выполнения лабораторной работы

1. Ознакомиться с рентгенографическим методом исследования диффузии по описанию.

2. После выбора диффузионной пары конкретизировать оптимальные условия рентгено съемки. Особое внимание обратить на подбор угла излучения: угол Вульфа-Бреггов используемого излучения должен быть порядка 75-82°. Все необходимые физические константы можно взять из справочников [8, 10].

3. Приготовить диффузионные образцы:

а) металлографически определить величину зерна металла-растворителя. Проверить выполнение условия  $D > 4,3\sqrt{D_v t}$ , где  $D$  - размер зерна;

б) на отожженную плоскую поверхность растворителя методом термического испарения в вакууме нанести пленку диффузанта толщиной 0,05-0,5 мкм. На интерференционном микроскопе определить толщину пленки;

в) снять рентгенограмму образца до диффузии.

4. Провести диффузионный отжиг образца в вакууме.

Время диффузии при заданной температуре подобрать таким образом, чтобы сдвиг интерференционной линии составлял не менее 1 мм (при съемке в камере РКЭ). Для оценок использовать приближенные данные о коэффициентах диффузии примесей в данном растворителе [12, 14].

5. Снять дифрактограмму (или рентгенограмму) образца после диффузии и определить сдвиг дифракционной линии.

6. Рассчитать коэффициент диффузии.

7. Проанализировать полученный результат. Сравнить найденное значение коэффициента диффузии со значением, полученным экстраполяцией литературных данных к температуре измерений.

8. Исследовать зависимость ГРЛ изучаемой диффузионной пары от времени отжига, величины константы Вегарда, угла отражения Вульфа-Брэггов, полуширины и параметров дублетности линии. Для этого запустить программу "PRLMIDIF" или "PRLMIDUB" и задать необходимые параметры эксперимента и диффузионной пары.

9. Используя необходимые справочные данные, оценить по измеренному коэффициенту диффузии: а) частоту колебаний атомов в узлах решетки; б) частоту перескоков диффундирующих атомов; в) концентрацию вакансий при температуре измерений. При проведении оценок принять во внимание механизм диффузии примесных атомов и термодинамические характеристики вакансий растворителя [15].

10. Ответить на контрольные вопросы и выполнить задания.

11. Оформить отчет по лабораторной работе и получить зачет.

## 2.2. Контрольные вопросы и задания

### 2.3.

1. Какие условия накладываются на размер зерен растворителя при использовании данного метода измерения коэффициента диффузии? Обосновать количественную оценку.

2. Объяснить характер зависимости изменения профиля рентгеновской линии образца от длительности отжига.

3. Как будет изменяться профиль рентгеновской линии диффузионного образца, если он представляет собой: а) два слоя металла конечной толщины; б) слой конечной толщины и полубесконечное тело. Рассмотреть случаи, когда используется жесткое ( $\sqrt{Dt} \ll 1/\mu$ ,  $\mu$  – линейный коэффициент поглощения) и мягкое излучение ( $\sqrt{Dt} \gg 1/\mu$ ).

4. Вывести формулу для оценки погрешности измерения коэффициента диффузии.

5. Как в данном методе исключается влияние граничной диффузии на результаты измерений параметров объемной диффузии?

6. Перечислить достоинства и недостатки метода.

### Библиографический список

1. Чайковский Э.Ф. Некоторые данные о коэффициентах диффузии в сплавах Cu-Ni, Fe-Ni, Fe-Cr с искаженной и неискаженной кристаллической решеткой // ДАН СССР. - 1957. - Т. 112. - № 4. - С. 716-719.

2. Фогельсон Р.Л., Угай Я.А., Покоев А.В., Акимова И.А. Рентгенографическое исследование объемной диффузии в поликристаллических веществах // ФТТ. - 1971. - Т. 13. - Вып. 4. - С. 1028-1031.

3. Жуховицкий А.А., Геодакян В.А. Об измерении малых коэффициентов диффузии // ЖФХ. - 1955. - Т. 29. - Вып. 7. - С. 1334-1337.

4. Покоев А.В. Особенности рентгенографического исследования объемной диффузии в поликристаллах // Физика структуры и свойств твердых тел: Межвузовский сборник / Ред. коллегия: д.ф.-м.н. С.И. Мешков (отв. редактор), к.ф.-м.н. В.В. Колокольчиков (зам. отв. редактора), д.т.н. Ю.К. Фавстов и др. - Куйбышев: Куйбышевский государственный университет, 1977. - Вып. 2. - С. 20-28.

5. Suzuoka T. Exact Solutions of Two Ideal Cases in Grain Boundary Diffusion Problem and the Application to Sectioning Method // J. Phys. Soc. Japan. - 1964. - V. 19. - P. 839-851.

6. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. - М.: Физматлит, 1961. - С. 166.

7. Физическое металловедение / Под ред. Р. Кана. - М.: Мир, 1967. - Вып. 1. - 333 с.; Баррет Ч.С., Массальский Т.Б. Структура металлов. - М.: Металлургия, 1984. - Ч. 2. - 686 с.

8. Pearson W.B. A Handbook of Lattice Spacings, Structures of Metals and Alloys. - London- New York: Pergamon Press, 1958. - 1080 p.

9. Лай Д. И. Ф. Анализ диффузионных данных // Диффузия в металлах с объемно-центрированной решеткой: Сб. статей/ Пер.с англ.

Л.М. Мирского и Б.С. Бокштейна; под ред. С.З. Бокштейна.- М.: Металлургия, 1969. - С. 270-276.

10. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов.- М.: Физматгиз, 1961. - 642 с.

П. Кулиш Я.М., Шерман Д.Г., Тибабшева Ю.С. Об определении коэффициентов диффузии рентгеновским методом// ФММ. - 1976. - Т. 41. -Вып. 6.-С. 1261-1264.

12. Брик В.Б. Диффузия и фазовые превращения в металлах и сплавах. - Киев: Наукова Думка, 1985. - 232 с.

13. Таблицы физических величин: Справочник/ Под ред. акад. И.К. Кикоина. - М.: Атомиздат, 1976. - С. 298.

14. Бокштейн Б.С, Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М., Металлургия, 1974.

## Лабораторная работа №2

### МЕТОД ЯДЕРНОГО ГАММА-РЕЗОНАНСА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ФИЗИКЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА

*Цель работы – ознакомление с физическими основами метода ядерного гамма-резонанса и основными областями его применения в физике твердого тела и, в частности, для исследования диффузионных явлений в твердых телах.*

#### Введение

В 1958 году немецкий физик Рудольф Мессбауэр открыл, что при некоторых условиях линии поглощения и испускания  $\gamma$ -лучей ядрами  $\text{Fe}^{57}$  совпадают по частоте. При этом резонанс настолько резкий, что, например, ничтожные магнитные поля, движение источника или приемника излучения со скоростями в несколько см/с, движение фотона в поле тяготения Земли способны полностью уничтожить резонансное поглощение.

Этот эффект, названный впоследствии эффектом Мессбауэра или ядерным гамма-резонансом (ЯГР), нашел широчайшее применение в ядерной физике, физике твердого тела, химии, технике и т.д. Знакомство с природой явления резонансного  $\gamma$ -поглощения и его применением для исследования диффузии, дислокаций в твердых телах, их взаимодействия в твердых телах и составляет цель настоящей лабораторной работы.

#### 1. Теоретическая часть

##### 1.1. Теория ЯГР

Избирательное поглощение и рассеяние электронами атома фотонов, испущенных точно такими же атомами при переходе из возбужденного в основное состояние (резонансная флуоресценция), известны достаточно давно. Несмотря на то, что аналогичное явление должно наблюдаться и для ядерных переходов, ядерную резонансную флуоресценцию долгое время наблюдать не удавалось. Это обусловлено тем, что в случае ядерных переходов нельзя пренебрегать потерей энергии  $\gamma$ -квантом на отдачу ядра. Испущенный свободным покоящимся ядром  $\gamma$ -квант с энергией  $E_\gamma$  обладает импульсом  $p = E_\gamma/c$ , где  $c$  – скорость света. Вследствие закона сохранения импульса ядро приобретает такой же по величине и противоположный по направлению импульс (явление отдачи). Система,

испытывающая отдачу, получает энергию  $E_R$  (энергия отдачи), величина которой определяется выражением

$$E_R = \frac{1}{2} \frac{P^2}{m} = \frac{1}{2} \frac{E_H^2}{mc^2},$$

где  $m$  — масса ядра. Так как энергия испущенного  $\gamma$ -кванта  $E_H$ , энергия ядерного перехода  $E_0$  и энергия отдачи связаны соотношением  $E_0 = E_H + E_R$ , то  $E_H$  оказывается меньше энергии ядерного перехода на величину энергии отдачи:

$$E_H = E_0 - E_R.$$

При поглощении будет наблюдаться обратная картина, и энергия линии поглощения  $E_{II}$  окажется сдвинутой на величину  $E_R$  в сторону больших энергий:  $E_{II} = E_0 + E_R$ . Таким образом, линии испускания и поглощения оказываются сдвинутыми относительно друг друга на величину  $2E_R$  и резонансное поглощение оказывается невозможным (см. рис.1).

Тем не менее, как было отмечено, явление резонансной флуоресценции наблюдается в газах для атомных переходов. Это обусловлено тем, что линии испускания и поглощения не являются строго монохроматическими, а представляют собой спектральное распределение конечной ширины. Форма распределения в случае отсутствия побочных эффектов описывается выражением (лоренцовское распределение):

$$I(E) = \frac{\text{const}}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (1)$$

где  $\Gamma$  — ширина линии на половине высоты.

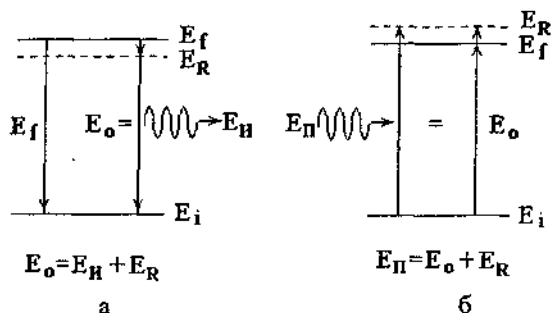


Рис. 1. Энергетическая схема испускания (а) и поглощения (б)  $\gamma$ -квантов свободными ядрами ( $E_f - E_i = E_0$  — энергия ядерного перехода,  $E_i$  — основное состояние ядра,  $E_f - E_i = 2E_R$ )

Конечное значение ширины линии испускания (поглощения) вытекает из соотношения неопределенности для энергии и времени:

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar.$$

В данном случае  $\Delta t = \tau$  (где  $\tau$  – время жизни возбужденного состояния, которому соответствует неопределенность в значении энергии):

$$\Gamma = \hbar / \tau. \quad (2)$$

Если  $\Gamma$  измерять в эВ, а  $\tau$  – в секундах, то выражение (2) преобразуется к виду  $\Gamma = 6,58 \cdot 10^{-16} \text{ эВ}$ . Таким образом, сдвинутые в результате отдачи линии испускания и поглощения могут перекрываться за счет конечной ширины. Очевидным условием наблюдения резонансной флуоресценции является требование

$$2E_R < \Gamma. \quad (3)$$

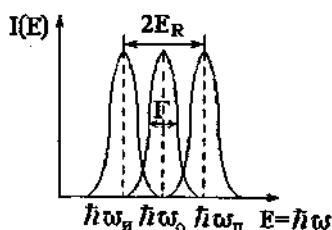


Рис.2. Спектры поглощения и испускания  $\gamma$ -квантов и условия резонанса ( $\Gamma$  – естественная ширина линии)

Условие (3) выполняется для оптических переходов, но не для ядерных. Проиллюстрируем это на примере сравнения параметров излучения оптического фотона, возникающего при квантовом переходе, в электронной оболочке атома натрия (D-линия спектра) и  $\gamma$ -кванта, излучаемого возбужденным ядром  $\text{Sn}^{119}$  (табл. 1).

Отношение ширины спектральной линии к ее энергии, называют остротой резонанса.

Из табл. 1 видно, что условие (3) для ядерных переходов не выполнено. Кроме того, поскольку ширина линий  $\Gamma$  для излучения оптического фотона и  $\gamma$ -кванта одинакова, а энергия последнего на четыре порядка больше, избирательность ядерного резонанса в десятки тысяч раз больше атомного. Достаточно изменить энергию излучаемого или поглощаемого кванта на  $10^{-12}$  часть, чтобы полностью нарушить условия резонанса (сравнить остроту резонанса  $\Gamma/E_0$  с  $E_R/E_0$ ).

Отсюда и следует необычная заманчивость перспективы использования такой исключительной избирательности. Однако именно по этой причине долгое время ЯГР не был обнаружен. Подобное соотношение между энергией отдачи и шириной уровня характерно

вообще для ядерных переходов. Итак, в силу того, что  $\Gamma \ll E_R$ , резонанс оказывается невозможным.

Таблица 1

**Сравнение основных параметров излучения оптического фотона (D- линия Na) и  $\gamma$ -кванта (возбужденное ядро  $\text{Sn}^{119}$ )**

| Основные параметры                                       | Атом (D- линия)     | Ядро $\text{Sn}^{119}$ |
|----------------------------------------------------------|---------------------|------------------------|
| 1. Энергия кванта $E_0 = \hbar\omega$ , эВ               | 2,1                 | 23800                  |
| 2. Время жизни возбужденного состояния $\tau$ , сек      | $1,5 \cdot 10^{-8}$ | $2,7 \cdot 10^{-8}$    |
| 3. Естественная ширина условия $\Gamma$ , эВ             | $4,4 \cdot 10^{-8}$ | $2,4 \cdot 10^{-8}$    |
| 4. Острота резонанса $\Gamma/E_0$                        | $2,1 \cdot 10^{-8}$ | $10^{-12}$             |
| 5. Энергия отдачи излучателя $E_R$                       | $10^{-10}$          | $2,5 \cdot 10^{-3}$    |
| 6. Отношение энергии отдачи к энергии кванта $E_R/E_0$   | $5 \cdot 10^{-11}$  | $10^{-7}$              |
| 7. Отношение энергии отдачи к ширине уровня $E_R/\Gamma$ | $2,5 \cdot 10^{-3}$ | $10^3$                 |

Явление ядерной резонансной флуоресценции в чистом виде стало возможно наблюдать только после работы немецкого физика Мессбауэра, которому удалось установить, что атомные ядра, находящиеся в кристаллической решетке, не могут воспринимать энергию отдачи как свободные. В этом случае при определенных условиях часть  $\gamma$ -квантов испускается (и поглощается) без отдачи (эффект Мессбауэра) и линии испускания и поглощения полностью перекрываются (если ядра источника и поглотителя находятся в идентичных условиях). Возможность появления излучения без отдачи связана с тем, что решетка является квантовой системой и не может поглощать произвольные порции энергии. И если энергия отдачи, которую получило бы свободное ядро, испускающее  $\gamma$ -кванты, меньше энергии фононов, то весь кристалл необходимо рассматривать как единую квантово-механическую систему, воспринимающую отдачу как целое. Благодаря большой массе кристалла передача импульса не будет сопровождаться передачей энергии и  $E_0 = E_n$ . Вероятность испускания без отдачи (вероятность эффекта Мессбауэра) равна  $f = \exp[-4\pi\langle x^2 \rangle / \lambda^2]$  [1], где  $\langle x^2 \rangle$  – средний квадрат амплитуды колебаний ядра в направлении полета  $\gamma$ -кванта,  $\lambda$  – длина волны  $\gamma$ -кванта. Эта вероятность зависит от вида фононного спектра и в наиболее общем виде описывается выражением

$$-\ln f = \frac{E_0^2}{mc^2} \int_0^\infty \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \right] \frac{N(\omega)}{\hbar\omega} d\omega,$$

где  $N(\omega)$  – функция распределения частот колебаний,  $E_0$  – энергия перехода,  $m$  – масса ядра,  $k$  – постоянная Больцмана.

В случае эйнштейновской модели твердого тела [2] выражение для  $f$  существенно упрощается:

$$f = \exp\left(-\frac{E_0}{k\theta_E}\right), \quad (4)$$

где  $\theta_E$  определяется из соотношения  $k\theta_E = \hbar\omega = E_0$ .

Выражение (4) допускает наглядную интерпретацию; вероятность эффекта Мессбауэра только тогда велика, когда энергия отдачи меньше энергии перехода между соседними состояниями твердого тела.

Для одноатомной кубической решетки с функцией распределения  $N(\omega)$  по Дебаю [2] выражение (4) принимает вид  $f = \exp(-2\omega')$ , где

$$\omega' = \frac{3E_0}{k\theta_D} \left[ \frac{1}{4} + \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^{2.5} \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right].$$

Здесь  $\theta_D$  – дебаевская температура, которая для большинства твердых тел составляет 100-400 К.

В предельных случаях  $\omega'$  имеет вид:

$$\omega' = \frac{3}{2} \frac{E_0}{k\theta_D}, \quad (T < \theta_D); \quad (5)$$

$$\omega' = \frac{6RT}{k\theta_D^2}, \quad (T \gg \theta_D); \quad (6)$$

$$\omega' = \frac{3RT}{2k\theta_D^2}, \quad (T > \theta_D/2). \quad (7)$$

Таким образом, из выражений (5–7) следует, что эффект Мессбауэра возможен, если  $E_0 < \theta_D$  и температура тела не слишком велика. Необходимость второго условия определяется требованием малости амплитуды колебания ядра в кристалле по сравнению с длиной волны испускаемых  $\gamma$ -квантов.

Для наблюдения ядерного  $\gamma$ -резонанса обычно применяют метод доплеровского сдвига линии (эффект Доплера). В результате излучения без отдачи величина  $E_\gamma$  становится равной нулю. Поэтому, если излучающие и поглощающие ядра находятся в идентичных условиях, линии испускания и поглощения совпадают и наблюдается резонансное поглощение, эффективное сечение которого очень велико. Задавая

источнику  $\gamma$ -излучения скорость  $V$ , можно сместить линию испускания за счет эффекта Доплера на величину  $\Delta E_v = \frac{V}{c} E_0$ . С ростом скорости величина  $\Delta E_v$  возрастает, перекрытие линий уменьшается и, соответственно, уменьшается резонансное поглощение. При скоростях  $V_\infty$ , величина которых определяется из соотношения  $V_\infty/c \cdot E_0 \gg \Gamma$ , резонансное поглощение наблюдаться не будет.

## 1.2. Факторы, определяющие форму спектров ЯГР

В наиболее общем виде параметры скоростного спектра рассмотрены в работе [3]. Широкое использование метода ЯГР в физике твердого тела обусловлено тем, что естественная ширина линий ядерного  $\gamma$ -резонанса ( $\sim 10^{-5}$ - $10^{-10}$  эВ) оказывается малой по сравнению с энергиями взаимодействия ядра с электрическими и магнитными полями решетки. В общем случае это взаимодействие описывается гамильтонианом:  $H = V + H_Q + H_\mu$ . Здесь  $V$  – скалярное кулоновское взаимодействие заряда ядра с электронной оболочкой атома,  $H_Q$  – гамильтониан взаимодействия квадрупольного момента ядра  $Q$  с градиентом электрического поля,  $H_\mu$  – гамильтониан взаимодействия магнитного момента ядра с магнитным полем в месте расположения ядра.

а) кулоновское взаимодействие заряда ядра ( $Ze$ ) с электронным зарядом оболочки в области ядра  $e|\psi(0)|^2$  ( $\psi$  – волновая функция электронов) вызывает смещение энергии линии ЯГР на величину

$$\Delta E = \frac{4}{5} \pi Ze^2 R^2 \frac{\delta R}{R} |\psi(0)|^2, \quad (8)$$

где  $R$  – средний радиус ядра,  $\delta R = R_{\text{возб}} - R_{\text{осн}}$ . Здесь  $R_{\text{возб}}$  и  $R_{\text{осн}}$  – радиусы ядра в возбужденном и основном состояниях соответственно.

Таким образом, величина  $\Delta E$  обусловлена произведением двух параметров, один из которых является чисто ядерной характеристикой  $ZR^2 \delta R/R$ , а второй –  $e|\psi(0)|^2$  характеризует электронное строение твердого тела.

В общем случае для материала источника и поглотителя значения  $|\psi(0)|^2$  не совпадают (например, различные химические соединения одного и того же элемента). Поэтому линии источника и поглотителя окажутся сдвинутыми относительно друг друга на величину

$$\delta = \Delta E_a - \Delta E_s = \frac{4}{5} \pi Ze^2 R^2 \frac{\delta R}{R} \{ |\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2 \}, \quad (9)$$

где  $e|\psi_a(0)|^2$  и  $e|\psi_s(0)|^2$  – электронные плотности на ядре в поглотителе и источнике соответственно. Это смещение линии ядерного  $\gamma$ -резонанса, обусловленное различным электронным строением источника и поглотителя, получило название химического или изомерного сдвига. Химический сдвиг  $\delta$  является весьма информативным и важнейшим экспериментально измеряемым параметром метода ЯГР;

б) оператор квадрупольного взаимодействия  $H_Q$  ядра с квадрупольным моментом  $Q$  с неоднородным электрическим полем, например, с аксиально симметричным градиентом электрического поля  $eq$  ( $q$  – градиент) имеет следующие значения:

$$E_Q = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)], \quad (10)$$

где  $I$  – спин ядра,  $m_I$  – магнитное квантовое число. Таким образом, квадрупольное взаимодействие расщепляет уровень на подуровни, различающиеся абсолютным значением  $m_I$ ;

в) энергия магнитного взаимодействия обусловлена взаимодействием ядра с магнитным полем  $H$  в месте расположения ядра. Гамильтониан магнитного взаимодействия  $H_\mu$  для ядра с магнитным моментом  $\mu$  и спином  $I$  имеет следующие собственные значения:

$$H_\mu = -\mu m_I H / I, \quad (m_I = -I, -(I-1), \dots, (I-1), I). \quad (11)$$

Магнитное воздействие приводит, таким образом, к снятию вырождения по магнитному квантовому числу.

В общем случае все три эффекта сверхтонкого взаимодействия могут накладываться друг на друга. Необходимо также отметить, что величина изомерного сдвига, магнитного и квадрупольного расщепления обусловлена величиной и симметрией полей в месте расположения ядра. Поэтому информация, получаемая методом ЯГР, носит локальный характер. Так как дефекты кристаллической решетки могут изменять величины каждого из трех перечисленных видов сверхтонкого взаимодействия, метод ЯГР является очень перспективным для исследований тонкой, в том числе дислокационной, структуры.

### 1.3. Техника эксперимента по исследованию ЯГР

Для исследования ЯГР необходимо иметь излучатель с возбужденными ядрами и резонансный поглотитель  $\gamma$ -квантов со стабильными ядрами того же изотопа [4-7]. Кроме того, необходимо регулируемым способом варьировать величину энергии излучаемого  $\gamma$ -кванта. Для этого проще всего воспользоваться эффектом Доплера.

Благодаря чрезвычайной остроте  $\gamma$ -резонанса необходимы очень малые скорости движения поглотителя относительно источника. Например, для ядра  $\text{Sn}^{119}$ , для которого  $\Gamma/E_0 \sim 10^{-12}$ , грубая оценка дает:  $V = c\Gamma/E_0 = 3 \cdot 10^{-2}$  см/с, т. е. 300 мкм в секунду. Для обеспечения съемки спектров ЯГР в интервале энергий, скорость движения поглотителя задают по определенному закону в интервале скоростей  $\pm V$ .

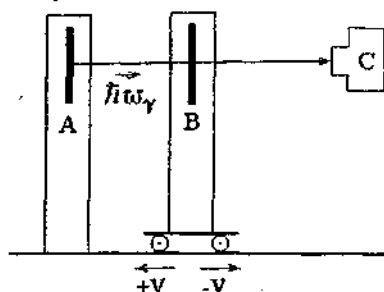


Рис. 3. Принципиальная схема установки для измерения ЯГР: А – источник  $\gamma$ -квантов (неподвижный); В – поглотитель-образец (подвижный); С – счетчик (детектор)  $\gamma$ -квантов;  $\pm V$  – скорость поглотителя относительно источника

На рис. 3 приведена схема измерительной установки [4], а на рис. 4 – мессбауэровский спектр при скорости счета счетчика  $\gamma$ -квантов в зависимости от скорости движения поглотителя (или источника). Пик на кривой отвечает максимуму поглощения в окрестности определенной скорости движения.

Таким образом, при измерении спектра ЯГР энергия испускаемого кванта смещается благодаря эффекту Допплера. Когда эта энергия  $\gamma$ -кванта совпадает с одним из возможных переходов в ядре поглотителя, то происходит резонансное поглощение, которое и обнаруживается детектором (сцинтилляционным или пропорциональным счетчиком).

## 2. Применение метода ЯГР в физике твердого тела

### 2.1. Исследование дислокаций

Влияние дислокаций на параметры спектра ЯГР было рассмотрено в работе [8]. Анализ проводили с учетом предположения о том, что дефекты создают достаточно однородные поля искажений, влияние которых на ядерные уровни сводится к изменению величины изомерного сдвига (за

счет изменения объема). Было показано, что хаотически расположенные краевые дислокации должны вызывать дополнительное уширение линии ЯГР, величина которого пропорциональна корню квадратному из плотности дислокаций  $N_A$ :

$$\Gamma^2 = 2\pi A b^3 N_A \quad (12)$$

Здесь  $b$  – вектор Бюргерса,  $A$  – постоянная, характеризующая упругие свойства исследуемого материала. Кроме того, в центральной части линии ЯГР распределение интенсивности оказывается гауссовским:

$$I(E) = \frac{1}{\Gamma} \exp \left[ -\frac{\pi(E_0 - E)^2}{\Gamma^2} \right], \quad (13)$$

а не обычным лоренцовским. С точки зрения использованной модели, винтовые дислокации не оказывают влияния на форму спектра ЯГР, так как дилатация для них равна нулю.

Существование обоих эффектов (12) и (13) было подтверждено экспериментально. Но так как они являются усредненными по всему кристаллу, то подобные работы для дислокационных исследований не получили широкого распространения. Для того чтобы провести методом ЯГР изучение распределения электрических и магнитных полей вблизи ядра дислокации, необходимо обеспечить такие условия проведения эксперимента, при которых все (или большая часть) резонансные (мессбауэровские) ядра оказались бы в ядрах дислокаций. Для этого в качестве одного из возможных методов используется диффузия с поверхности.

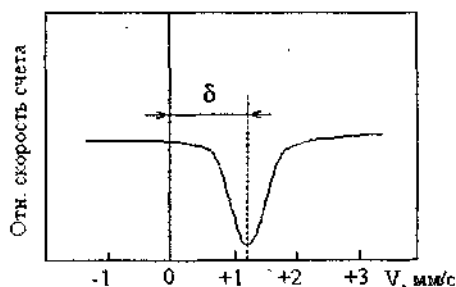


Рис. 4. Типичный мессбауэровский спектр поглощения  $\gamma$ -квантов ( $\delta$  – изомерный сдвиг линии)

Если в исследуемый материал вводить с поверхности методом диффузионного отжига мессбауэровский изотоп при тех температурах, при которых диффузия носит преимущественно граничный характер, резонансные ядра продиффундируют только по дислокациям. В этом

случае метод ЯГР оказывается избирательно чувствительным к структуре и электронному строению ядра дислокации. Такой прием с успехом был использован при изучении состояния атомов железа по границам зерен никеля в работе [9].

Объем этих областей в сплаве пренебрежимо мал, и их удастся обнаружить только благодаря высокой избирательности метода. Подобный прием, очевидно, можно использовать и для изучения дислокаций в тех чистых металлах, которые имеют мессбауэровские изотопы, так как процентное содержание мессбауэровского изотопа только в исключительных случаях составляет 100%.

## 2.2. Взаимодействие дислокаций с примесными атомами

Измерение химических сдвигов полезно при изучении перераспределения валентных электронов, связанного с образованием химических соединений и твердых растворов.

Исходя из представлений о том, что  $\delta$  характеризует перераспределение валентных электронов на ядре при образовании соединений, представляет интерес рассмотреть изменения в системах, где компоненты образуют как различные соединения, так и твердые растворы в зависимости от концентрации  $C$ . До недавнего времени наблюдали, как правило, линейную зависимость  $\delta(C)$  как в системах, где область твердых растворов мала и образуются интерметаллиды ( $Pb-Sn$ ), так и в системах, где твердые растворы существуют во всей области изменения концентрации компонентов ( $Au-Pb$ ,  $Au-Ni$ ,  $Au-Pt$ ).

Линейная зависимость  $\delta(C)$  говорит о неизменном типе связи. Однако при измерении зависимости  $\delta$  от содержания олова в системе  $Cu-Sn$  была обнаружена нелинейная зависимость. В этой системе обычно свойства фаз ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$ ) объясняются в приближении почти свободных электронов (фазы Юм – Розери). Процесс заполнения зоны проводимости меди валентными электронами  $Pb$ , прослеженной с помощью  $\delta$ , показан на рис.5.

Химический сдвиг отрицателен по отношению к металлическому  $Sn$ , поэтому  $S$ -состояние  $Sn$  в сплаве заполнено больше, чем в чистом  $Sn$  (радиус ядра в возбужденном состоянии больше, чем в основном).

Видно, что в области концентраций, отвечающей фазам  $\alpha$  и  $\beta$ , химический сдвиг почти не меняется, а начиная с  $\gamma$ -фазы, резко растет. Пока  $S$ -зона меди еще не заполнена, концентрация электронов проводимости около ионов  $Sn$  примерно постоянна ( $Sn$  отдает валентные электроны в общую зону проводимости, и в области  $\alpha$ ,  $\beta$  преобладает

металлический тип связи). Когда же заполнение S-зоны в основном закончено, становится заметным вклад ковалентных связей.

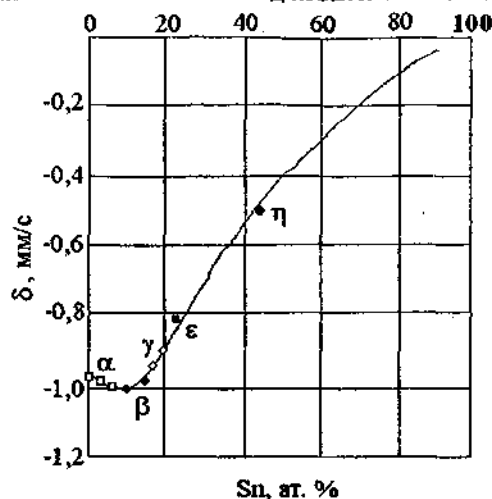


Рис.5.Химический сдвиг  $\delta$  на ядрах  $\text{Sn}^{119}$  в системе Cu-Sn по отношению к металлическому олову

Интересный результат получается при изучении влияния примесей на химический сдвиг в металлическом олове (см. рис. 6). Если Ge, Pb, In,

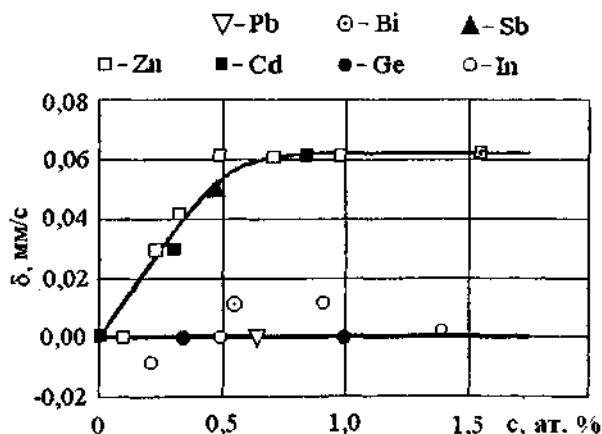


Рис. 6. Химический сдвиг  $\delta$  на ядрах  $\text{Sn}^{119}$  в металлическом Sn в зависимости от концентрации примеси C

Sb и Bi не приводят к появлению сдвига на ядрах  $\text{Sn}^{119}$  по отношению к чистому олову во всей области существования твердых растворов, то примеси, содержащие валентные электроны (Zn, Cd), дают заметный химический сдвиг, достигающий  $0,06 \pm 0,02$  мм/с при увеличении концентрации до 0,5% и в дальнейшем не меняющийся. По-видимому, наличие дальнедействующих сил между атомами примеси и матрицы приводит к заметному возмущению электронной плотности.

При изучении химического сдвига в системе Ti - Fe, содержащей 9,5% Fe, оказалось, что в  $\alpha$  - твердом растворе атом Fe характеризуется меньшей плотностью S-электронов на ядре, чем в чистом Fe, а в  $\beta$  - растворе – большей. При изучении системы Ti-Sn эффект  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -перехода практически не наблюдается.

### 2.3. Исследование диффузии

Измерение химических сдвигов для одного и того же мессбауэровского ядра в различных растворителях позволяет получить информацию об изменении электронной плотности на ядре, отражающем изменение в электронной оболочке мессбауэровского ядра и его характере химической связи с окружением. В ряде случаев наблюдается четкое соответствие между величиной химического сдвига на примесном мессбауэровском ядре и силовыми постоянными матрицы. Наличие таких экспериментальных возможностей позволяет поставить задачу изучения связи между электронной плотностью на ядрах и диффузионными характеристиками атомов [9].

В табл. 2 приведены величины химических сдвигов  $\delta$  (по отношению к стандартному поглотителю – нитропруссиду натрия) линии поглощения на ядрах  $\text{Fe}^{57}$  в различных растворителях и энергии активации диффузии атомов железа в тех же растворителях. Сопоставление приведенных данных не вызывает сомнений в существовании связи между этими величинами.

Поскольку химический сдвиг пропорционален разнице электронных плотностей на ядре в поглотителе и источнике

$$\delta = A \left\{ \left| \psi_{\text{погл}}(0) \right|^2 - \left| \psi_{\text{ист}}(0) \right|^2 \right\} \quad (14)$$

и для Fe  $A < 0$ , то увеличение химического сдвига означает, что плотность S-электронов на ядрах поглотителя уменьшается. Таким образом, увеличение плотности S-электронов на примесных ядрах  $\text{Fe}^{57}$  приводит к значительному увеличению энергии активации.

**Таблица 2**

**Корреляция между энергией активизации диффузии и химическим сдвигом**

| Растворитель | Химический сдвиг, мм/с | Энергия активации диффузии, ккал/моль | Растворитель | Химический сдвиг, мм/с | Энергия активации диффузии, ккал/моль |
|--------------|------------------------|---------------------------------------|--------------|------------------------|---------------------------------------|
| Cr           | 0,07                   | 79,3                                  | Co           | 0,30                   | 60,5 - 62,7                           |
| V            | 0,08 - 0,18            | 70,5 - 71,0                           | Cu           | 0,48                   | 51,0 - 51,8                           |
| Nb           | 0,16                   | 77,7                                  | Ag           | 0,50                   | 49,0                                  |
| $\gamma$ -Fe | 0,22                   | 64,5                                  | Be           | 0,52                   | 51,8                                  |
| $\alpha$ -Fe | 0,26                   | 60,0                                  | Au           | 0,62                   | 41,6                                  |
| W            | 0,26 - 0,42            | 66,0                                  | Ni           | 0,30                   | 60,4 - 61,0                           |
| Ta           | 0,29                   | 71,4                                  | —            | —                      | —                                     |

Увеличение плотности S-электронов на ядре атома в кристалле, по-видимому, означает усиление степени локализации электронов, что можно трактовать как увеличение ковалентной составляющей в межатомной связи. Усиление жестких направленных ковалентных связей должно существенно затруднять диффузионный перескок, что и приводит к увеличению энергии активации диффузии.

Аналогичные результаты были получены для диффузии атомов Sn<sup>IV</sup> в различных растворителях [9]. В случае золота, однако, никакой корреляции не наблюдали.

По мнению Б.С. Бокштейна и сотрудников [9], электронная плотность в обсуждаемой трактовке существенно определяет энергию активации в случае диффузии переходных элементов с наружной недостроенной d - оболочкой, в меньшей степени — с наружной sp-оболочкой, и не существенна, если d-оболочка заполнена, а p-электронов нет.

Метод ЯГР позволяет определять коэффициент диффузии в твердых телах. Случайные блуждания излучающего или поглощающего атома приводят к уширению спектрального распределения, которое становится особенно заметным, если время "оседлой жизни"  $\tau$  в узле решетки становится сравнимым или меньше времени жизни возбужденного состояния, то есть атом излучает (или поглощает) реже, чем совершает диффузионные скачки. Уширение линий должно быть тем сильнее, чем больше частота диффузионных скачков. Очевидно, что природа этого явления связана с эффектом доплеровского уширения линий. Как

указывается в [9, с. 133], зависимость диффузионного уширения  $\Delta E$  от  $\tau$ , волнового вектора  $\gamma$ -кванта  $\vec{k}$  определяется из формулы:

$$\Delta E = 2\hbar/\tau \sum_{\vec{p}} (1 - \cos \vec{k}\vec{p}), \quad (14)$$

где  $\vec{p}$  – вектор элементарного перескока диффундирующего атома. Поскольку  $D \sim \tau^{-1}$ , то диффузионное уширение непосредственно связано с коэффициентом диффузии.

Эффект диффузионного уширения линий резонансного поглощения  $\gamma$ -квантов, рассмотренный в [9], позволяет не только оценивать коэффициенты диффузии, но и исследовать механизмы диффузии. Последнее достигается благодаря тому, что каждому механизму диффузии соответствует свой набор векторов  $\vec{p}$ . Кроме того, измерив величину коэффициента корреляции, можно также обсуждать возможные механизмы диффузии.

#### 2.4. Исследование магнитных свойств кристаллов

Энергетические уровни ядер расщепляются под действием магнитного поля (эффект Зеемана). Обычные внешние магнитные поля, с которыми имеют дело в лабораториях ( $\sim 10^4$  Э), слишком слабы, чтобы дать хорошо разрешимые спектры ЯГР. Но здесь приходят на помощь сильные локальные магнитные поля на ядрах.

Сразу после открытия эффекта Мессбауэра многие авторы независимо предложили использовать этот эффект для исследования сверхтонкой структуры (СТС) и ядерного эффекта Зеемана. Причина СТС – магнитное взаимодействие магнитных моментов электронной оболочки и ядра атома. Энергия этого взаимодействия может быть представлена в виде  $A \cdot \vec{I} \cdot \vec{J}$ , где  $A$  – параметр взаимодействия СТС,  $\vec{I}$  – момент ядра,  $\vec{J}$  – полный момент электронной оболочки.

Помещая ядро со спином  $\vec{I}$  и магнитным моментом  $\vec{J}$  в магнитное поле  $\vec{H}$ , мы получаем расщепление вырожденного по спину энергетического уровня ядра на  $2I+1$  компоненту с энергиями, отсчитываемыми от центра мультиплета:

$$\Delta E_{\text{ядр.}} = -\mu_I m_I H.$$

Здесь  $m_I$  – одно из  $2I+1$  магнитных квантовых чисел, определяющих проекцию спина на направление поля:  $m_I = -I, -(I-1), \dots, (I-1), I$ .

Как уже указывалось, расщепление ядерных уровней может быть следствием не только действия магнитных, но и электрических полей. В ядрах со спином  $I > 1/2$  распределение плотности заряда не является

сферически симметричным и в силу этого возникают квадрупольные электрические моменты. Поэтому энергия ядра во внешнем электрическом поле может зависеть от ориентации ядра относительно поля, что в свою очередь вызывает расщепление энергетических уровней для разных квантовых чисел  $m_I$  (при наличии градиента электрического поля). На рис. 7 показаны схемы расщепления СТС энергетических уровней в ядре изотопа  $Fe^{57}$  [5]: а – в магнитном поле, б – под влиянием магнитного поля, в – под влиянием изомерного сдвига.

Из схемы расщеплений на рис. 7(а) видно, что для дипольного излучения правила отбора ( $\Delta m_I = 0, \pm 1$ ) разрешают шесть мессбауэровских переходов. И действительно, экспериментально в мессбауэровском спектре ядер  $Fe^{57}$  в магнитном поле наблюдается шесть максимумов поглощения (рис. 8).

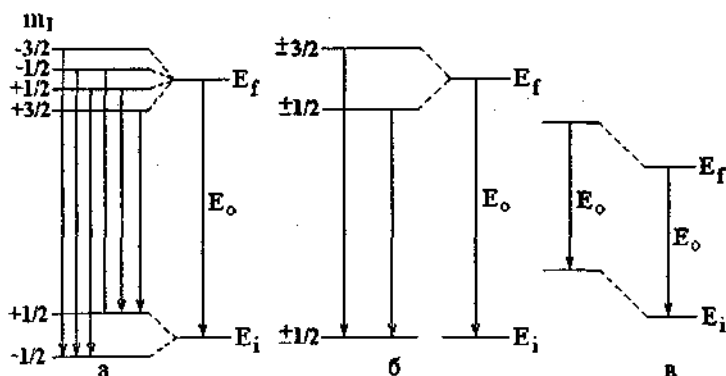


Рис. 7. Схема расщепления и смещения СТС ядра  $Fe^{57}$  ( $E_i$  – основной,  $E_f$  – возбужденный уровень) и  $\gamma$ -переходов между этими уровнями: в магнитном поле; б – под влиянием электрического поля; в – изомерный сдвиг (правило отбора  $\Delta m_I = 0, \pm 1$ ;  $m_I$  принимает значения  $m_I = -I, -(I-1), \dots, (I-1), I$ )

Линии в спектре имеют неодинаковую интенсивность, поскольку она зависит от угла между направлением магнитного поля и направлением испускания  $\gamma$ -квантов, а также от других факторов, например, толщины образца, поглотителя и так далее. Спектры ЯГР проявляют сильную температурную зависимость.

Эффект Мессбауэра интенсивно используется для определения эффективных полей на ядрах и их температурных зависимостей для очень

широкого класса магнитных материалов как в магнитоупорядоченном, так и парамагнитном состояниях [5].

Количество ядер, пригодных для экспериментов Мессбауэра, достаточно велико. К ним относятся  $\text{Ni}^{61}$ ,  $\text{Zn}^{67}$ ,  $\text{Pd}^{105}$ ,  $\text{Sn}^{119}$ ,  $\text{Nd}^{145}$ ,  $\text{Cd}^{155}$ ,  $\text{Dy}^{161}$ ,  $\text{Hg}^{176}$ ,  $\text{W}^{182}$ ,  $\text{W}^{184}$ ,  $\text{Ir}^{193}$ ,  $\text{Au}^{197}$ ,  $\text{Hg}^{201}$ ,  $\text{Th}^{232}$ . Их можно также использовать для получения данных о градиентах электрического поля, если основные и возбужденные состояния ядер обладают квадрупольным моментом. Таким образом, методом ЯГР может исследоваться любой электрический эффект, изменяющий энергетические уровни ядра.

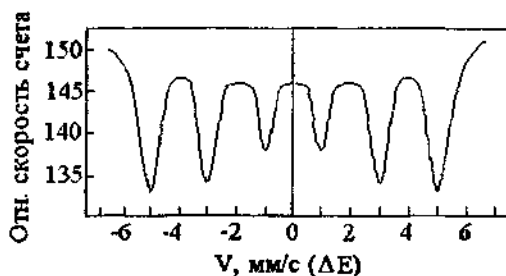


Рис. 8. Зеемановское расщепление в спектре ЯГР для линии 14,4 кэВ ядра  $\text{Fe}^{57}$ , входящего в состав кристалла  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , при облучении последнего  $\gamma$  - квантами излучения от нерасщепленной линии в 14,4 кэВ [8]

Возможности использования метода ЯГР в физике твердого тела и, в частности, для изучения диффузионных процессов в настоящее время полностью еще не реализованы.

### 3. Практическая часть

#### 3.1. Порядок выполнения лабораторной работы

1. Ознакомиться с описанием лабораторной работы.
2. Выполнить задания и ответить на контрольные вопросы.
3. Оформить отчет по лабораторной работе (в отчете отразить основные положения теории ЯГР и выполнение заданий).

### 3.2. Контрольные вопросы и задания:

1. Перечислить области использования метода ЯГР.
2. Почему не возможен ЯГР на свободных атомах?
3. Рассказать об эйнштейновской и дебаевской моделях твердого тела.
4. Что такое характеристическая температура? Каков ее физический смысл?
5. В чем заключается эффект Доплера? С какой целью этот эффект используется в методе ЯГР?
6. Дать определение химического (изомерного) сдвига.
7. Записать и пояснить сдвиг линии спектра ЯГР для кулоновского и квадрупольного взаимодействия.
8. Что называется шириной спектральной линии? Какими функциями можно описать форму линий в спектре?
9. Объяснить зависимость  $\delta = \delta(C)$ .
10. Рассказать о магнитных свойствах: а) электрона; б) нейтрона; в) ядер.
11. Пояснить схему СТС и  $\gamma$ -переходов на рис. 7.
12. С помощью компьютера по данным табл. 2 построить графическую зависимость, отражающую корреляцию между химическим сдвигом и энергией активации диффузии атомов железа в различных растворителях. Объяснить физический смысл этой корреляции.
13. Ознакомиться по материалам [9, с. 133] с методами оценки коэффициента диффузии и исследования ее механизмов по резонансному диффузионному уширению резонансных линий поглощения  $\gamma$ -квантов. Обосновать количественные оценки.

#### *Некоторые справочные данные*

**Основные характеристики ядра изотопа  $Fe^{57}$ :** в основном состоянии - спин ядра  $I = 1/2$ , магнитный момент ядра  $\mu = -0,0003$ ; в возбужденном состоянии - спин ядра  $I = 3/2$ , магнитный момент ядра  $\mu = -0,153$ ; энергия  $\gamma$ -кванта, излучаемого из первого возбужденного состояния  $E_\gamma = \hbar\omega = 14,4$  кэВ; период полураспада  $T_{1/2} = 10^{-7}$  с.

**Некоторые фундаментальные константы:**  $\hbar = 1,0544 \cdot 10^{-27}$  эрг·с;  $\mu_B = e\hbar/(2M_p c) = 0,5050 \cdot 10^{-23}$  эрг-гаусс<sup>-1</sup>;  $M_p = 1,67248 \cdot 10^{-24}$  г – масса протона;  $\mu_p = 2,79275$  – магнитный момент протона;  $a^{-1} = 137,036$  – постоянная тонкой структуры.

## **Библиографический список**

1. Физика твердого тела. Энциклопедический словарь. - Т. 1. - Киев: Наукова Думка, 1996. - 652 с.
2. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. - Москва: Высшая школа, 2000. - 494 с.
3. Быков Г.А., Фам Зуи Хиен // ЖЭТФ.-1962. - Т. 43. - С. 909.
4. Физическая энциклопедия / Гл. ред. А.М. Прохоров. - Т. 3.- М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. - 672 с.
5. Вонсовский С.В. Магнетизм. - М.: Наука, 1971. - 1032 с.
6. Экспериментальная техника эффекта Мессбауэра. М., Мир, 1967.
7. Шпинель В.С. Резонанс гамма - лучей в кристаллах. М., "Наука", 1969.
8. Квашнина Л.Б., Кривоглаз М.А.// ФММ. - 1967. - Т. - 23. - С. 3.
9. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А-А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. - М.: Металлургия, 1974. - 280 е.

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФфуЗИИ ПРИ СПЕКАНИИ БИНАРНЫХ ПОРОШКОВЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ

*Цель работы - освоение методики рентгенографического измерения коэффициентов диффузии в порошковых материалах, ее практическое применение для измерения коэффициентов диффузии компонентов в конкретной порошковой системе, а также численное моделирование изменений формы рентгеновских линий компонентов порошковых смесей в процессе их спекания.*

### Введение

Диффузионные процессы, протекающие при спекании или гомогенизации порошковых материалов, являются основой технологии производства изделий, получаемых методом порошковой металлургии. Отсюда становится понятным значение и роль знания диффузионных параметров (коэффициентов диффузии (КД), параметров температурной зависимости КД и т.д.) для теории и практики порошковой металлургии. Порошковые частицы обладают специфической структурой и свойствами поверхностей, состояние которых, наряду с условиями обработки, определяет свойства получаемых изделий. Изучение диффузионных процессов в порошках осложнено этими факторами, поэтому ведутся поиск и разработка новых методов их исследования.

В настоящее время существует весьма ограниченное число экспериментальных методов измерения КД в порошковых материалах. Наибольшую известность получили рентгеновские методы [1-3] и сравнительно недавно метод послойной засыпки порошков с применением локального рентгеноспектрального анализа [4]. Серьезными ограничениями широкого практического применения перечисленных методов являются сложности обработки результатов эксперимента и ограничения на размеры диффузионной зоны, не позволяющие применять метод [4] при малых глубинах диффузии порядка нескольких микрон, а также требование наличия неограниченной растворимости компонентов друг в друге [1-3]. В данной работе представлен сравнительно простой неразрушающий рентгенографический метод измерения КД в спеченных бинарных порошковых смесях из чистых металлов [5, 17], позволяющий при некоторых допущениях проведение измерений и при ограниченной растворимости компонентов. В работе также предлагается возможность ознакомления с программой численного моделирования изменения профиля рентгеновской линии (ПРЛ) компонентов порошковой смеси при их спекании «PRL - POR», позволяющей наглядно увидеть связь

измеряемых параметров с интенсивностью диффузионных процессов, производить диагностику и прогнозирование спекания. Эта часть работы носит иллюстративный характер; более полное представление об алгоритме и программе моделирования ПРЛ можно получить из [18].

## **1. Теоретическая часть**

### **1.1. Назначение, условия и области применимости метода**

Рассматриваемый метод предназначен для измерения КД при спекании бинарных порошковых смесей разнородных материалов преимущественно из чистых металлов методами рентгеноструктурного анализа.

Метод применим для бинарных систем с неограниченной или ограниченной растворимостью в твердом состоянии, имеющих заметную и обнаруживаемую рентгенографически зависимость параметров решетки твердых растворов от концентрации компонент. Диапазон измеряемых значений КД:  $10^{-5} - 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ . Метод и его модификационные варианты могут быть также использованы для контроля степени гомогенизации спекаемых порошковых смесей, состояния поверхности частиц и однородности перемешивания прессованных порошковых смесей.

### **1.2. Физические основы метода**

Пусть образец получен прессованием порошковых смесей из двух компонент А и В (чистые металлы). Математическое описание диффузионных процессов в смесях порошков осложняется трудностями задания граничных условий, адекватно отражающих реальное геометрическое расположение частиц порошков. Детально этот вопрос рассматривался в работах [1,6,7]. С учетом полученных в них апробированных результатов выберем за единичный структурный элемент внешней плоской поверхности порошковый образец в виде квадрата KLMN, представленного на рис. 1.

Согласно этой модели, частицы компонента А имеют форму куба с ребром  $L_0$ , а частицы компонента В "обволакивают" частицы А прослойками толщиной  $l_0$ . Такая геометрическая модель легко реализуется на практике. Она предполагает, что размеры частиц компонента А больше размеров частиц компонента В или соизмеримы с ними. Частный случай их равенства  $L_0=l_0$  рассмотрен в [6]. В этом случае расположение частиц в сечении становится "гранецентрированным" (шахматным). Как это будет видно из дальнейшего, принятая модель не ограничивает общности приводимых ниже рассуждений.

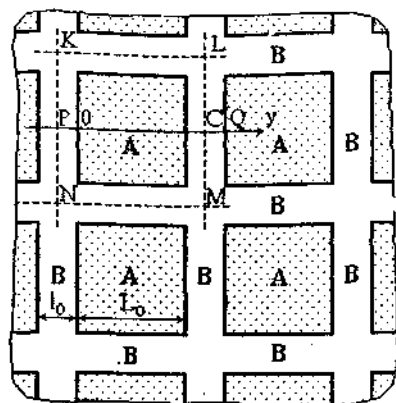


Рис. 1. Геометрическая модель части внешней поверхности порошкового образца (KLMN – единичный структурный элемент)

Предположим, что размер частиц компонента А больше глубины проникновения рентгеновских лучей, т. е.

$$L_0 > 1/\mu_A, \quad (1)$$

где  $\mu_A$  – линейный коэффициент ослабления рентгеновских лучей в компоненте А. На поверхность порошкового образца падает пучок рентгеновских лучей и освещает ее участок площадью  $S$ , содержащий достаточно большое число элементов типа KLMN, необходимое для формирования дебаевских дифракционных линий. Выберем одну из дифракционных линий компонента А и установим связь между величиной ее интенсивности и параметрами диффузионного процесса.

Пусть рентгеновский пучок падает на образец под углом Вульфа-Брэгга  $\vartheta_A$  и отражается под тем же углом (традиционная геометрия рентгеновской дифракции в стандартных дифрактометрах с фокусировкой по Брэггу-Брентано). Тогда в кинематическом приближении интегральная интенсивность отражения от слоя компонента А, залегающего на глубине  $x$  (рис. 2), равна [8]:

$$dP_A = I_0 Q_A S_A \exp(-\mu_A kx) dx, \quad (2)$$

где  $I_0$  – интенсивность первичного пучка лучей;  $Q_A$  – удельная отражательная способность кристаллографической плоскости;  $S_A$  – суммарная площадь отражения частиц компонента А, содержащаяся в  $S$ ;  $k$  – коэффициент пути рентгеновских лучей, равный в рассматриваемой геометрии

$$k = 2/\sin \vartheta_A. \quad (3)$$

Вычислим  $S_A$ . Площадь поверхности образца, приходящаяся на один структурный элемент, равна

$$S_0 = (L_0 + 2l_0/2)^2 = (L_0 + l_0)^2, \quad (4)$$

а число таких элементов, попавших в  $S$ , равно

$$n = S/S_0. \quad (5)$$

Тогда

$$S_A = SL_0^2 / (L_0 + l_0)^2 \quad (6)$$

и

$$dP_A = I_0 Q_A SL_0^2 / (L_0 + l_0)^2 \exp(-\mu_A kx) dx. \quad (7)$$

Интегрируя уравнение (7) по  $x$  в пределах от 0 до  $\infty$ , найдем полную интенсивность дифракционного отражения компонента А до спекания

$$P_A^0 = I_0 Q_A n L_0^2 / (\mu_A k). \quad (8)$$

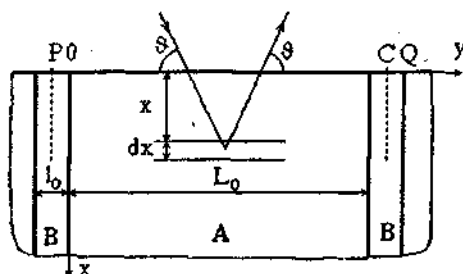


Рис. 2. Схема дифракции рентгеновского излучения на структурном элементе порошкового образца (ось  $x$  направлена вглубь образца)

При выводе последнего уравнения предполагалось, что эффекты экстинкции не оказывают заметного влияния на интенсивность, так как изучаемые порошки имеют обычно высокую плотность дефектов кристаллического строения и микронные размеры частиц, при которых динамические эффекты дифракции малы.

Пусть далее образец подвергнут изотермическому спеканию при температуре  $T$  в течение промежутка времени  $t$ . Тогда площадь, занятая чистым компонентом А в  $S$ , уменьшится вследствие взаимной диффузии между частицами А и В, то есть между  $S_A$  (или  $S_{0A}$ ) и временем  $t$  существует функциональная связь. Обозначим через  $L_A(t)$  длину стороны квадрата чистого компонента А элемента KLMN после времени спекания  $t$ . Тогда (8) примет вид:

$$P_A^0(t) = I_0 Q_A n L_0^2(t) / (\mu_A k). \quad (9)$$

Зависимость  $L_A = L_A(t)$  может быть найдена из решения 2-го уравнения Фика с конкретными граничными условиями в контактных

зонах частиц компонентов А и В. Если, например, граничные условия соответствуют случаю взаимной диффузии двух полубесконечных тел с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге, то есть

$$\sqrt{D_{BA(AB)}}t < l_0, L_0, \quad (10)$$

и начальное распределение концентрации компонента В в А  $N_B(y, t)$  имеет вид

$$N_B(y, 0) = \begin{cases} N_B^0, & y \leq 0, \\ 0, & y > 0, \end{cases} \quad (11)$$

где  $N_B^0$  — начальная относительная атомная концентрация компонента В,  $D_{BA}$  — КД компонента В в А (предполагается постоянным), то соответствующее решение имеет вид [9] (рис. 3):

$$N_B(y, t) = N_B^0 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left[ y / (2\sqrt{D_{BA}t}) \right] \right\} / 2. \quad (12)$$

Введем в рассмотрение предельное значение концентрации компонента В в А —  $N_B^{\text{np}}$ , вплоть до которого компонент А можно условно считать "чистым". Оно может быть установлено следующим образом: примем за  $N_B^{\text{np}}$  нижний предел чувствительности используемого метода измерения концентрации. В частности, в рентгенографических измерениях на стандартных дифрактометрах типа ДРОН-2 будем считать, что при  $N_B(y, t) > N_B^{\text{np}}$  интенсивность рентгеновского излучения, связанная с диффузией В в А, "уносится" из интенсивности основной линии чистого компонента А, если она смещена на  $2\Delta\theta^{\text{np}} = 0,1^\circ$  (цена минимального деления шкалы гониометра стандартного дифрактометра) относительно брэгговского положения линии  $\theta_A$  компонента А. При фотографическом методе регистрации  $N_B^{\text{np}}$  определяется пределом разрешения смещения дифракционных линий на рентгенограммах.

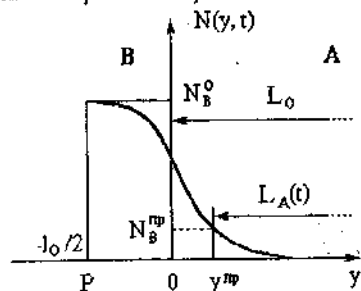


Рис. 3. Распределение концентрации компонента В в контактной зоне частиц А и В

Если значение  $N_B^0$  располагается на расстоянии  $y=y^{np}$  от первоначальной границы раздела частиц А и В, то зависимость  $y^{np}=y^{np}(t)$  будет определять временную зависимость перемещения границы "чистого" компонента А и тем самым – временную зависимость спада интенсивности рентгеновской линии компонента А. Найдем значение  $y^{np}$  из уравнения (12), положив в нем  $N_B^0 = N_B^0(y^{np}, t)$ :

$$y^{np} = 2z \sqrt{D_{BA} t}, \quad (13)$$

где  $z$  – константа, определяемая по табличным значениям erf-функции согласно соотношению

$$\operatorname{erf}(z) = 1 - 2 N_B^0 / N_B^0. \quad (14)$$

Из уравнения Вульфа – Брэггов легко получить, что (см. (12))

$$N_B^0 = -a_A \operatorname{ctg} \vartheta_A \Delta \vartheta^{np} / b_A, \quad (15)$$

где  $a_A$  – параметр решетки чистого компонента А,  $b_A$  – постоянная Вегарда, определяющая линейную зависимость параметра решетки твердого раствора на основе компонента А от концентрации компонента В:

$$a(N_B) = a_A + b_A N_B. \quad (16)$$

Итак, определив из (15)  $N_B^0$ , соответствующее рассматриваемой геометрии рентгеновской и данной диффузионной паре, с помощью соотношений (13-14) и таблиц значений erf-функции можно рассчитать параметры  $z$  и  $y^{np}$ . Зная зависимость  $y^{np}=y^{np}(t)$  в форме (13), легко завершить решение задачи.

Очевидно, что

$$L_A(t) = L_0 - 2|y^{np}(t)| \quad (17)$$

и

$$P_A(t) = I_0 Q_A n [L_0 - 2|y^{np}(t)|]^2 / (\mu_A k). \quad (18)$$

Предполагая, что форма линии "чистого" компонента А в ходе спекания не меняется, что выполняется достаточно точно в виду малости значений  $N_B^0$ , составляющих обычно несколько атомных процентов, можно перейти от интегральных интенсивностей к максимальным по формулам:

$$P_A^0 = I_{mA}^0 \int_{-\infty}^{+\infty} f(\vartheta) d\vartheta; \quad (19)$$

$$P_A(t) = I_{mA}^0(t) \int_{-\infty}^{+\infty} f(\vartheta) d\vartheta, \quad (20)$$

где  $I_{mA}^0$  и  $I_{mA}^0(t)$  – максимальные интенсивности одной и той же брэгговской линии компонента А порошкового образца до и после спекания соответственно,  $f(\vartheta)$  – угловая функция формы рентгеновской линии. Введем параметр

$$\gamma = P_A(t)/P_A^0. \quad (21)$$

Предполагая  $I_0$  и  $n$  постоянными, что обеспечивается в процессе выполнения эксперимента стабилизацией режима работы рентгеновской трубки и рентгенографированием одного и того же участка поверхности порошкового образца, из (21) с учетом (19, 20) получим:

$$\gamma = I_{mA}(t)/I_{mA}^0 = [L_0 - 2|y^{np}(t)|]^2 / L_0^2 \quad (22)$$

Подставляя (13) в (22), получим квадратное уравнение относительно  $\sqrt{D_{BA}t}$ , решая которое и отбрасывая решение, не имеющее физического смысла, окончательно получим:

$$D_{BA} = L_0^2(1 - \gamma^{1/2})^2 / (16tz^2). \quad (23)$$

Последняя формула позволяет по экспериментально измеренному параметру  $\gamma = I_{mA}(t)/I_{mA}^0$ , среднему размеру частиц  $L_0$  компонента А, времени спекания  $t$  и параметру  $z$  рассчитать КД  $D_{BA}$  компонента В в А.

Для измерения КД компонента А в В  $D_{AB}$  необходимо, очевидно, изучать изменения интенсивности рентгеновских линий компонента В и определить для этого случая соответствующие условия диффузии, значения параметров  $L_0$ ,  $z$  и так далее. Необходимо иметь в виду, что в этом случае ( $I_0 < L_0$ ) результаты измерения КД  $D_{AB}$  могут быть искажены влиянием диффузии по межчастичным границам. Более подробно эта ситуация и способы исключения этого влияния будут рассмотрены в ниже. При  $d \ll L_0$ , где  $d$  – размер частиц компонента В, под  $I_0$  следует иметь в виду расчетную эффективную ширину прослойки компонента В, характеризуемую эффективным коэффициентом массопереноса  $D_{AB}$ .

По своему физическому смыслу измеряемый настоящим способом КД представляет собой эффективный коэффициент объемной диффузии компонента В в А на уровне концентраций  $N_B \leq N_B^{np}$ .

Если  $N_B$  порядка 1-5 ат.%, то концентрационная зависимость  $D_{BA}$  обычно проявляется слабо, поэтому ей можно пренебречь.

Поскольку для измерений КД предлагаемым способом достаточно измерять только высоту максимумов интенсивностей рентгеновских линий компонентов, а не следить за полными изменениями их формы, то это существенно упрощает методику эксперимента по сравнению с существующими рентгеновскими методами [12, 14].

В случае ограниченной растворимости компонентов порошковой смеси друг в друге, например, В в А, необходимым условием применимости данного способа измерения КД  $D_{BA}$  является следующее требование: в области концентраций  $N_B^{np} < N_B < N_B^s$ , где  $N_B^s$  – предел растворимости компонента В в А при температуре спекания, смещение рентгеновской линии компонента А, вызванное диффузией в него компонента В, должно превышать  $\Delta\theta^{np}$ , то есть

$$\Delta g^{\text{np}} < -b_A N_B / (a_A \text{ctg} \theta_A). \quad (24)$$

Очевидно, что параметр  $z$  в этом случае рассчитывается из формулы (граничные условия диффузии соответствуют диффузии из постоянного источника [9]):

$$\text{erf}(z) = -N_B^{\text{np}} / N_B^0. \quad (25)$$

где  $N_B^{\text{np}}$  по-прежнему определяется из (15) по заданному  $\Delta g^{\text{np}}$ .

### 1.3. Пример практического применения

Апробация метода произведена на модельной системе Cu-Ni, для чего предложенным методом выполнены измерения  $D_{\text{Ni} \rightarrow \text{Cu}}$  и  $D_{\text{Cu} \rightarrow \text{Ni}}$  в интервале температур 800-1050° С и времени диффузии от 0,5 до 12 ч. [17].

С помощью дифференциальных сит из порошков химически чистых Cu и Ni были выделены фракции с размером частиц в интервале 70-80 мкм, из которых приготовили эквиобъемную смесь с 49,4 ат.% Ni. После тщательного перемешивания из полученной смеси под давлением 220 МПа прессовали образцы в виде таблеток диаметром 17 мм и толщиной 1 мм. Далее все образцы отжигали в вакууме  $\sim 10^{-2}$  Па при температуре 800°С в течение 20 мин для снятия механических напряжений и приобретения ими достаточной механической прочности. Металлографические наблюдения подтвердили наличие закономерности в расположении частиц на внешней поверхности образцов, близкой к шахматному порядку (или к "гранецентрированному" расположению, рассмотренному в [6]), для которого, как легко видеть, схема расчета КД не отличается от описанного выше.

Рентгеносъемку образцов вели на дифрактометре ДРОН-2 в  $\text{Co K}_\alpha$ -излучении. Образцы устанавливали в изготовленной из латуни вращающейся кювете приставки ГП-4, обеспечивающей фиксацию положения облучаемого участка каждого образца при рентгенографировании до и после спекания (рис. 4).

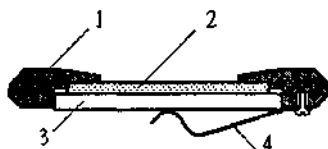


Рис. 4. Схема кюветы для крепления образцов: 1 – корпус кюветы; 2 – образец; 3 – крышка; 4 – пружинный прижим

Ширину щели счетчика, составлявшую 0,5 мм, выбрали исходя из оптимальных условий рентгено съемки (постоянной времени, скорости движения счетчика и диаграммной ленты и так далее), требований минимальных искажений формы рентгеновских линий образцов и их дисперсности.

Для дополнительного контроля стабильности работы прибора рентгено съемку образцов чередовали со съемкой фона Ni-эталоны. С этой же целью в цепь контроля анодного тока рентгеновской трубки ввели вольтамперметр М2051 повышенного класса точности, позволявший в случае необходимости производить тонкую коррекцию дрейфа тока и тем самым обеспечивать постоянство условий эксперимента на всех этапах рентгено съемки.

По данным справочника [11] установлено, что  $b_{Cu} = -1,0 \cdot 10^{-3} \text{ \AA/ат.}\%$  и  $b_{Ni} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA/ат.}\%$ , что, согласно формулам (14), (15), при  $\Delta \theta^{mp} = 0,05^\circ$  дает  $N_{Ni}^{pp} = 1,88 \text{ ат.}\%$ ,  $z = 1,47$  для диффузии Ni в Cu и  $N_{Cu}^{pp} = 1,51 \text{ ат.}\%$ ,  $z = 1,53$  для диффузии Cu в Ni. При каждой температуре исследовали 2-4 образца. Записывали (222)-линию Cu и (311)-линию Ni с брегговскими углами отражения  $\theta_{Cu} = 59,1^\circ$  и  $\theta_{Ni} = 57,4^\circ$  соответственно. По дифрактограммам, снятым с образцов до и после спекания, определяли высоту максимумов рентгеновских линий, вычисляли параметр  $\gamma$  и по формуле (23) рассчитывали КД.

Поскольку методика не требует разрушения образца и позволяет производить многократные измерения на одном и том же образце, при каждой температуре получено 3-7 независимых значений КД; параметр  $\gamma$  при этом изменялся в интервале 0,5-0,8. В табл. 1 приведены температуры, времена и средние значения КД, найденные в настоящей работе. Рассчитанные методом наименьших квадратов температурные зависимости КД в исследованном интервале температур имеют вид:

$$D_{Ni \rightarrow Cu} = (1,85_{-0,06}^{+0,07}) \cdot 10^{-10} \exp \left\{ - \frac{[125,2(29,9) \pm 6,7(1,6)] \text{ кДж/моль}}{RT} \right\} \text{ м}^2/\text{с};$$

$$D_{Cu \rightarrow Ni} = (3,14_{-0,12}^{+0,13}) \cdot 10^{-8} \exp \left\{ - \frac{[176,3(42,1) \pm 7,1(1,7)] \text{ кДж/моль}}{RT} \right\} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Сведения о взаимной диффузии в порошковой системе Cu-Ni ограничены. Для сравнения в табл. 2 приведены данные работ [3,12,13], выполненные на порошковых материалах, и данные [15] – на литых поликристаллических материалах. Как видно из таблицы, значение энергии активации Ni в Cu, найденное в настоящей работе, близко к значениям, известным в литературе для порошковых систем, а также к параметрам зернограницной диффузии в поликристаллах.

Таблица 1

**Результаты экспериментального измерения КД  
в порошковой системе Cu-Ni**

| T, °C | t, ч      | $D_{Ni \rightarrow Cu} \cdot 10^{16},$<br>$m^2/c$ | $D_{Cu \rightarrow Ni} \cdot 10^{16},$<br>$m^2/c$ |
|-------|-----------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 800   | 4 - 12    | 1,5                                               | 0,89                                              |
| 850   | 4 - 9     | 2,8                                               | 1,9                                               |
| 900   | 3 - 6     | 4,5                                               | 4,5                                               |
| 950   | 2 - 4     | 10                                                | 11                                                |
| 1000  | 1 - 2     | 12                                                | 23                                                |
| 1050  | 0,5 - 1,5 | 22                                                | 31                                                |

Таблица 2

**Литературные данные по диффузии в системе Cu-Ni**

| Источник   | Метод               | Температурный<br>интервал, °C | Предэкспоненц.<br>множитель $D_0,$<br>$m^2/c$                                                 | Энергия<br>активации,<br>ккал/моль                                         |
|------------|---------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| [3]        | рентг.              | 665-843                       | -                                                                                             | 115,1 (27,5)                                                               |
| [12]       | рентг. [2]          | 750-950                       | -                                                                                             | 108,9 (26,0)                                                               |
| [13]       | металло-<br>графич. | 600-800                       | -                                                                                             | 125,6 (30,0)                                                               |
| [10]       | автора-<br>диограф. | 700-850                       | $0,9 \cdot 10^{-4}$                                                                           | 109,7 (26,2)                                                               |
| Наст. раб. | рентг. [5]          | 800-1050                      | $1,85 \cdot 10^{-10}$ ( $Ni \rightarrow Cu$ )<br>$3,14 \cdot 10^{-8}$ ( $Cu \rightarrow Ni$ ) | 125,2(29,9) ( $Ni \rightarrow Cu$ )<br>176,3(42,1) ( $Cu \rightarrow Ni$ ) |

Полученные низкие значения предэкспоненциального множителя, величина которого, как известно, зависит от механизмов диффузии и структуры материала, указывают на доминирующую роль дефектов в диффузионном массопереносе при спекании порошков Cu-Ni. Значения эффективных значений КД в порошковых системах существенно зависят от структурного состояния и фазового состава поверхностей порошковых частиц [16], что может быть использовано, например, для контроля стабильности их состояния.

## 1.4. Оценка погрешностей и точностей измерения

Точность измерений КД существенно зависит от условий рентгеноъемки, индивидуальных свойств диффузионной пары и других условий эксперимента. При выборе условий рентгеноъемки необходимо иметь в виду, что точность измерений и чувствительность метода повышаются с увеличением брэгговского угла отражения, расстояния «образец-счетчик излучения» и величины постоянной Вегарда. Точность измерений может быть также повышена путем применения порошков с более узким гранулометрическим составом, оптимальным подбором режимов спекания. Например, установлено, что максимальная точность измерений обеспечивается в диапазоне параметра  $\gamma$  от 0,25 до 0,8. Для получения достоверных данных в процессе эксперимента необходимо контролировать соответствие выбранной геометрической модели поверхности образца и граничных условий диффузии реальным условиям эксперимента.

Относительная ошибка в измеренных КД, обусловленная неточностью измерений отдельных параметров, входящих в формулу (23), может быть оценена следующим образом:

$$\Delta D/D \cong \left[ 4(\Delta L_0/L_0)^2 + (\Delta t/t)^2 + \gamma(1-\gamma^{1/2})^2 (\Delta \gamma/\gamma)^2 \right]^{1/2}, \quad (26)$$

где  $\Delta L/L$ ,  $\Delta t/t$ ,  $\Delta \gamma/\gamma$  – относительные погрешности измерений размеров частиц компонента А, времени спекания и параметра  $\gamma$ . Оценки показывают, что точность измерения КД составляет ~30%. Это соответствует уровню точности существующих методик. Однако, благодаря тому, что данная методика измерений сравнительно проста и позволяет проводить многократные измерения на одном и том же образце (метод неразрушающий), точность средних значений может быть существенно повышена путем увеличения числа измерений.

## 2. Практическая часть

### 2.1. Экспериментальное оборудование

Полный комплекс оборудования, позволяющий осуществлять не только рентгенографирование образцов, но и их изготовление, необходимые промежуточные операции и собственно определение КД, включает в себя: 1) металлографический микроскоп ММУ-3; 2) весы ВЛКТ-20; 3) сита дифференциальные (металлические сетки с размером ячеек от 5 до 500 мкм); 4) устройство для перемешивания порошков; 5) гидравлический пресс; 6) пресс-форму для прессования образцов-таблеток из порошковых смесей; 7) вакуумную печь СШВЛ; 8) рентгеновский дифрактометр ДРОН-2; 9) персональный компьютер.

## 2.2. Порядок выполнения работы

1. Конкретизировать у преподавателя компоненты А и В.
2. Определить на микроскопе средние размеры частиц А и В.
3. По справочным данным определить величину констант Вегарда для сплавов В на основе А (и А на основе В), параметры решеток и выбрать брегговские углы компонент.
4. Определить тип и предел растворимости В в А (и А в В) при интересующих температурах отжига.

5. Определить граничные условия диффузии в контактных зонах частиц А и В. При этом необходимо иметь в виду следующее. Если компоненты неограниченно растворяются друг в друге и размеры частиц обоих компонентов соизмеримы, то, очевидно, при выполнении условия (10) граничные условия диффузии достаточно точно соответствуют (11). Если В ограниченно растворяется в А с пределом растворимости  $N_B^s$  и размер частиц В достаточно велик, чтобы обеспечить необходимую мощность источника диффузии, условия диффузии соответствуют условиям диффузии компонента В из постоянного источника в «полубесконечное» тело А. Если прослойки компонента В достаточно тонкие, то распределение концентрации компонента В в А будет похоже на распределение, создаваемое мгновенным источником диффузии [9]. Полезными количественными критериями отличия мгновенного источника от постоянного являются следующие соотношения, предложенные в [19]:

$$Q_m < N_B^s (Dt/\pi)^{1/2} - \text{мгновенный источник,}$$

$$Q_m > 2N_B^s (Dt/\pi)^{1/2} - \text{постоянный источник,}$$

где  $Q_m = N_B^s I_0$  – мощность источника диффузии.

6. Проанализировать и оценить эффективную толщину прослоек  $l_0$  компонента В в геометрической модели на рис.1. В случае необходимости подкорректировать ее до требуемых значений, соответствующих конкретным граничным условиям диффузии.

7. По найденной в п. 6 эффективной толщине прослойки компонента В и известному размеру частиц компонента А определить атомный, а затем весовой состав порошковой смеси А и В по формулам:

$$c_B^* = [1 + M_A \rho_A / (\rho_B M_B) 3l_0 (1 + l_0/L_0)/L_0]^{-1}, \quad (27)$$

$$c_B^{**} = [1 + M_A (1 - c_B^*) / (M_B c_B^*)]^{-1}. \quad (28)$$

8. Отвесить порошки компонентов А и В в соответствующих количествах.

9. Произвести перемешивание порошков.

10. Произвести прессование порошковых образцов в виде таблеток.

11. С помощью наждачной бумаги снять с лицевой поверхности образцов слой материала толщиной  $\sim 5/4$  толщины прослойки компонента В. При этом частицы компонента А «обнажаются», и становится возможным непосредственное рентгенографирование частиц компонента А и максимально исключаются возможные погрешности, связанные с учетом поглощения в этом слое.

12. Произвести кратковременный предварительный отжиг образцов в вакууме при температуре  $0,8 T_{пл}$  самого легкоплавкого компонента для снятия механических напряжений и структурной релаксации в течение 0,5 - 2 ч.

13. Произвести запись характеристической линии компонента А до диффузии нескольких образцов и определить среднее значение интенсивности максимума линии.

14. Произвести диффузионный отжиг образцов при фиксированных температуре и времени.

15. Произвести запись характеристической линии компонента А после диффузионного отжига и определить среднее значение интенсивности максимума линии после спекания.

16. Задать  $\Delta g^{np}$ , по формуле (15) рассчитать  $N_z^{np}$ , а затем по формулам (14) или (25) – параметр  $z$ .

17. По пп. 13-16 этого раздела определить параметр  $\gamma$ , а затем по формуле (23) – КД компонента В в А.

18. Оценить погрешность измеренного значения КД (см. раздел 1.4. настоящей работы).

19. С помощью программы «PRL-POR» произвести численное моделирование профиля рентгеновской линии (ПРЛ) компонентов А и В для согласованных с преподавателем конкретных режимов отжига.

### **2.3. Численное моделирование ПРЛ компонентов А и В спекаемых порошковых смесей**

Для проведения численного моделирования ПРЛ в диалоговом режиме необходимо: 1) вызвать программу «PRL-POR» на экран дисплея; 2) по мере запроса программой необходимых данных ввести в нее сведения по перечисленным выше пунктам для 3-5 значений времени отжига (одно из них должно соответствовать экспериментальному). После этого запустить программу и в графической форме вывести на печать результаты расчета ПРЛ. По графикам ПРЛ определить значение параметра  $\gamma$  для каждого времени отжига и рассчитать теоретический КД. Сравнить его значение с экспериментальным, проанализировать полученный результат и сделать выводы.

## 2.4. Отчетность по лабораторной работе

Оформить отчет по лабораторной работе, содержащий основные положения теоретической части, описание условий эксперимента, результаты эксперимента и численного моделирования, анализ полученных результатов с краткими выводами. Сдать зачет по лабораторной работе преподавателю, предварительно ответив на контрольные вопросы и выполнив порученные задания.

## 2.5. Контрольные вопросы и задания

1. Рассказать сущности рентгенографического метода измерения КД в порошках.
2. Вывести формулу (23).
3. Какова методика измерений КД рассматриваемым методом?
4. Оценить точность измерения КД и охарактеризовать условия, при которых погрешность измерений минимальна.
5. Как будет изменяться ПРЛ компонентов, если один из компонентов будет иметь минимальную (принять равной нулю) константу Вегарда?
6. Каков смысл параметра  $z$ ? Как он рассчитывается, и как он зависит от величины постоянной Вегарда?
7. Проанализировать и сделать выводы о возможности влияния «межчастичной» диффузии (по аналогии с зернограницной диффузией в литых поликристаллических веществах) на результаты измерений КД данной методикой.
8. Показать, что форма и соотношение размеров частиц компонентов А и В практически не влияют на результат (23).
9. Предложить практические способы обеспечения выполнения граничных условий диффузии в контактных зонах порошковых частиц.
10. Проанализировать степень и условия выполнения выражения (20). Воспользоваться программой «PRL-POR».
11. С помощью программы «PRL-POR» выяснить влияние выбора  $D_0^{np}$  на величину измеряемого КД.

## Библиографический список

1. Герцрикен С.Д., Файнгольд М. Вычисление коэффициента диффузии в смеси порошков // Журнал технической физики. 1940. - Т. 19. - С.574-577.
2. Rudman P.S. An X-ray Diffraction Method for the Determination of Composition Distribution in Inhomogeneous Binary Solid Solutions // Acta Cryst. 1960.-V. 13.-P. 905-909.

3. Kantola Martti, Hamalainen Martti. X-ray Diffraction Method for Studying the Interdiffusion in Cu-Ni Powder Compacts // Suomalais. Tieddeakat. Tiomituks. 1962. - Sar. AVI. - N. 108. -10 pp.

4. Анцифиров В.Н., Пищеренко С.Н., Курилов П.Г. Взаимная диффузия и гомогенизация в порошковых материалах. - М.: Металлургия, 1988.- 152 с.

5. Авторское свидетельство № 1721473. Способ определения коэффициента диффузии в порошковых спеченных соединениях. Покоев А.В., Балыкина Л.С., Денисов Ю.Р., Степанов Д.И. // Б.И. № 11. - 1992.

6. Weinbaum S. // J. Appl. Phys., 1948. - V. 19. - N. 10.- P 630.

7. Райченко А.И. Диффузионные расчеты для порошковых смесей. - Киев: Наукова Думка, 1969. - 98 с.

8. Русаков А.А. Рентгенография металлов. - М.: Атомиздат, 1977. - 479 с.

9. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. - М.: Физматлит, 1961.-462 с.

10. Dubenko V.I., Tur A.V. et al. Diffusion in fluctuayive medium // Radiation Effects and Defects in Solids. - 1990. - V. 112. - P. 233 - 243.

11. Pearson W.B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metalls and Alloys. New York - London: Pergamon Press, 1958.

12. Fisher B., Rudman P.S. X-ray Diffraction Study of Interdiffusion in Cu - Ni Powder Compacts // J. Appl. Phys.. 1961. - V. 32.- N. 8.- P. 1604 -1611.

13. Бурминская А.Н., Пашков П.О. К методике изучения диффузии и процессов образования интерметаллидов.// Заводская лаборатория. 1968. № 2. - С. 206.

14. Adda Y., Philibert J. La Liffusion Dans les Solids. V. 2. Paris: Press Universitaires de Franse, 1966.

15. Renouf T.J. // Phil. Mag.. 1970.- V. 22. -N. 176: -P. 359-375/

16. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984. - 311 с.

17. Покоев А.В. Рентгенографическое измерение коэффициентов диффузии в спеченых порошковых материалах// Заводская лаборатория. 1994. № 2. - С. 26-31.

18. Калинин А.Н. Численное моделирование формы рентгеновской линии при спекании порошковых материалов: Дипломная работа. Самара: СамГУ, 1995. 78 с.

19. Малкович Р.Ш. О диффузии примеси из нанесенного слоя.// ФММ. 1963. - Т.15. - С. 880 - 884.

#### Лабораторная работа № 4

### ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ

*Цель работы – освоить методику расчета концентрационной зависимости коэффициента диффузии методом Больцмана-Матано и произвести расчет концентрационной зависимости коэффициента взаимной диффузии по заданной экспериментальной концентрационной кривой.*

#### Введение

Понятие о диффузионном потоке вводится обычно с помощью первого уравнения Фика:

$$\vec{J} = -\bar{D}\nabla c, \quad (1)$$

где  $\nabla c$  – градиент концентрации, а  $\bar{D}$  – коэффициент диффузии (КД). В общем случае направления векторов  $\vec{J}$  и  $\nabla c$  не совпадают друг с другом, то есть  $\bar{D}$  – есть тензорная величина (тензор второго ранга):

$$\bar{D} = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} \end{pmatrix}.$$

Лишь для кристаллов с кубической симметрией и поликристаллических веществ  $\bar{D} \equiv D$  и представляет собой скалярную величину, т.е. кристалл изотропен по отношению к КД (в математическом смысле).

Если выполняется закон сохранения количества вещества, можно записать уравнение непрерывности для потока (1), получить второе уравнение Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div}(D\nabla c). \quad (2)$$

Для одномерной диффузии вдоль оси  $x$  и плоской границы раздела компонентов уравнение (2) принимает вид:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right). \quad (3)$$

В общем случае КД является функцией температуры, давления, концентрации и т.д. В связи с целями данной работы ограничимся рассмотрением только  $D=D(c)$ . В частном случае бесконечного разбавления, то есть при  $c \rightarrow 0$ , КД при постоянной температуре не зависит от концентрации ( $D = \text{const}$ ). Уравнение (3) при этом еще более упрощается:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (4)$$

Физический смысл независимости  $D$  от концентрации при  $c \rightarrow 0$  заключается в следующем. Величина  $D$  определяется частотой перескоков атомов примеси. При  $c \rightarrow 0$  ближайшими соседями примесных атомов в первой координационной сфере являются только атомы растворителя, и частоты перескоков атомов будут приблизительно одинаковы. При увеличении концентрации окружение атомов будет изменяться, что приведет к изменению частоты перескоков примеси и, следовательно, к изменению  $D$ , т. е.  $D=D(c)$ .

Обычно концентрационная зависимость КД проявляется при больших концентрационных градиентах, свойственных взаимной диффузии компонентов. Взаимная диффузия возникает при контактном диффузионном взаимодействии разнородных материалов, в частности, разных металлов или многофазных металлических сплавов. Поскольку последние являются основой конструкционных материалов, высокотемпературные свойства которых непосредственно связаны с процессами диффузии, то изучение взаимной диффузии является актуальной научной и технической проблемой. Наиболее полно и последовательно феноменологическая теория взаимной диффузии изложена в монографиях [1, 2].

Экспериментальное изучение взаимной диффузии начинается с получения концентрационного распределения элементов в зоне диффузионного взаимодействия ( $c$ - $x$ -кривых) после изотермических отжигов образцов в зависимости от значений температуры  $T$  и времени отжига  $t$ .  $C$ - $x$ -кривые могут быть получены методами локального рентгеноспектрального анализа, сканирующей электронной и оже-спектроскопии или методами снятия слоев с последующим анализом состава изотопным, рентгеновским, рентгенофотоэлектронным, масс-спектроскопическим или другими методами [3]. После диффузии первоначальная граница раздела компонентов размывается, что создает затруднения в обработке концентрационных распределений. Форма  $c$ - $x$ -кривых зависит от условий эксперимента, природы компонентов и во многом определяется их диаграммой состояния. Последующая обработка  $c$ - $x$ -кривых позволяет получить полную информацию о концентрационной зависимости КД  $D=D(c)$ .

В настоящей работе рассматривается метод определения коэффициента диффузии  $D=D(c)$  из экспериментальных данных по концентрационным распределениям компонентов.

# 1. Теоретическая часть

## 1.1. Основные решения уравнения диффузии с постоянным коэффициентом диффузии

Рассмотрим сначала основные решения уравнения (4) с постоянным КД  $D(c)=const$  [4] для основных наиболее практически важных частных случаев в двухкомпонентных системах, имеющих простую диаграмму состояний:

а) взаимная диффузия двух полубесконечных тел.

На практике термин «полубесконечное тело» означает, что глубина диффузии  $L_D \approx \sqrt{Dt}$  много меньше его линейных размеров  $L_0$ , т.е.  $\sqrt{Dt} \ll L_0$ . Данное решение обычно используется при взаимной диффузии двух массивных тел, неограниченно растворяющихся друг в друге.

Начальные и граничные условия в этом случае имеют вид:

$$\begin{aligned} c(x,0) &= c_0, \quad -\infty < x \leq 0; \quad c(x,0) = 0, \quad x > 0; \\ c(-\infty, t > 0) &= c_0, \quad c(+\infty, t > 0) = 0, \end{aligned} \quad (5)$$

а соответствующее решение уравнения (4) (рис. 1) –

$$c(x,t) = \frac{c_0}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad (6)$$

где  $t$  – время диффузии (температура постоянна),  $\operatorname{erf}(y)$  – есть функция ошибок Гаусса (error function):

$$\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-z^2} dz,$$

представленная на рис. 2, значения которой протабулированы [7] и приводятся в справочниках.

Из рис. 1 видно, что в плоскости раздела при  $x=0$  в любой момент времени поддерживается постоянная концентрация  $c(0,t)=c_0/2$ , и кривые решений инверсно симметричны относительно точки  $(0; c_0/2)$ . Отметим здесь, что отсутствие такой симметрии на экспериментальных  $c$ - $x$ -кривых является первым признаком наличия концентрационной зависимости КД;

б) диффузия из постоянного источника в полубесконечное тело.

Практически этот случай диффузии реализуется в случае наличия ограниченной растворимости одного полубесконечного тела в другом, например, при диффузии примеси в полупроводник, растворимость в котором обычно составляет  $\sim 10^{-3}$ - $10^{-1}$  ат. %. Для этого случая начальные и граничные условия можно записать в виде:

$$\begin{aligned} c(0, t \geq 0) &= c_0; \\ c(x,0) &= 0, \quad x > 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Решение уравнения (4) в рассматриваемом случае имеет вид (рис. 3)

$$c(x, t) = c_0 \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] = c_0 \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (8)$$

где  $\operatorname{erfc}(y) = 1 - \operatorname{erf}(y)$  - дополнение функции ошибок до единицы.

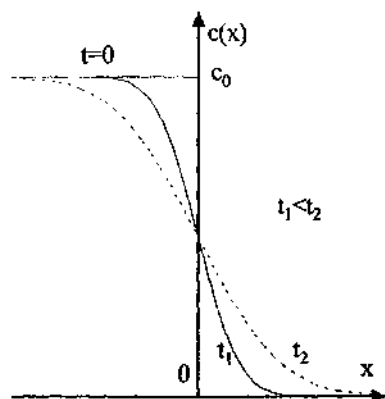


Рис.1. Взаимная диффузия двух полубесконечных тел

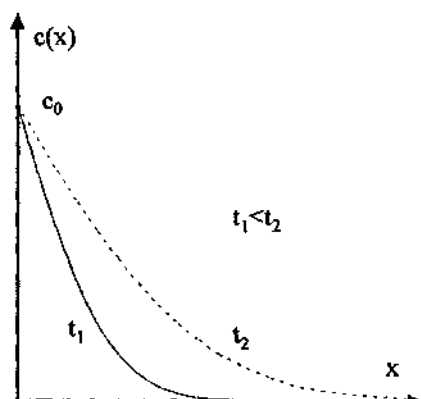


Рис.3. Диффузия из постоянного источника в полубесконечное тело

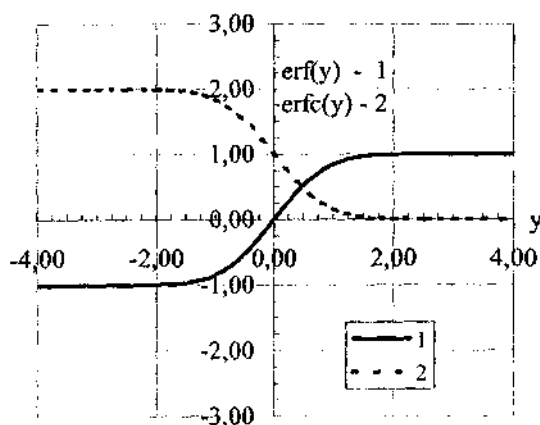


Рис.2. Графики функций  $\operatorname{erf}(y)$  (1) и  $\operatorname{erfc}(y)$  (2)

Анализ решений показывает, что на поверхности раздела поддерживается постоянная концентрация примеси, равная пределу растворимости одного компонента в другом при данной температуре;

в) диффузия из слоя конечной толщины в полубесконечное тело.

В этом случае толщина слоя диффундирующего компонента  $h$  соизмерима с глубиной диффузии, т.е.  $h \approx \sqrt{Dt}$ . Краевые условия имеют вид:

$$c(x,0) = \begin{cases} c_0, & 0 \leq x \leq h; \\ 0, & h \leq x < \infty. \end{cases} \quad (9)$$

Решение приведено на рис. 4 и имеет вид

$$(10) \quad c(x,t) = \frac{c_0}{2} \left( \operatorname{erf} \frac{h-x}{2\sqrt{Dt}} + \operatorname{erf} \frac{h+x}{2\sqrt{Dt}} \right);$$

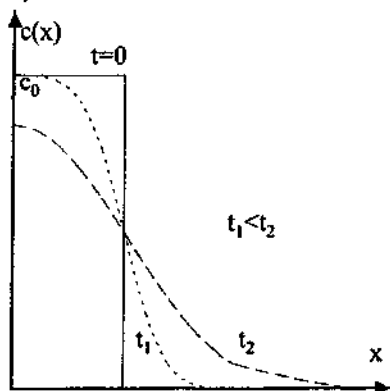


Рис. 4. Диффузия из слоя конечной толщины в полубесконечное тело

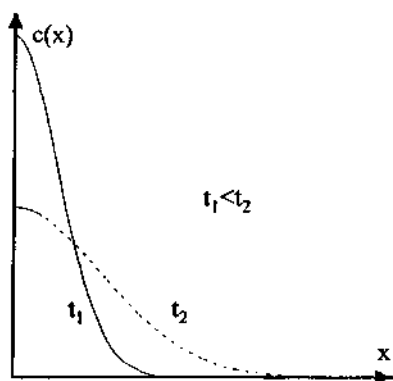


Рис. 5. Диффузия из мгновенного источника в полубесконечное тело

г) диффузия из бесконечно тонкого слоя в полубесконечное тело («мгновенный» источник диффузии).

«Бесконечно тонкий» слой практически означает, что его толщина  $h$  много меньше глубины диффузии, т.е.  $h \ll \sqrt{Dt}$  ( $h \rightarrow 0$ ). В данном случае краевые условия аналогичны (9), и решение имеет вид (рис. 5)

$$c(x,t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (11)$$

где  $Q = c_0 h$  — количество вещества в слое с единичной площадью;

д) диффузия в слоях конечной толщины.

В этом случае оба слоя имеют толщину соизмеримую с глубиной диффузии, и начальные и граничные условия задачи имеют вид

$$c(x,0) = \begin{cases} c_0, & 0 \leq x \leq h; \\ 0, & h \leq x \leq l, \end{cases} \quad h, l \approx \sqrt{Dt}; \quad (12)$$

решение уравнения диффузии (4) выглядит так [5] (см. рис. 6):

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left\{ \operatorname{erf} \left( 2n - \frac{x-h}{l} \right) \lambda \right\} - \operatorname{erf} \left( 2n - \frac{x+h}{l} \right) \lambda \right\}, \quad (13)$$

где  $\lambda = \frac{1}{2\sqrt{Dt}}$ ;

е). диффузия в пластину конечных размеров ( $0 \leq x \leq l$ ).

Практический пример для данного случая – диффундирующее вещество проникает в пластину из газовой фазы через плоскости  $x = 0$  и  $x = l$ , на которых поддерживается постоянная, не зависящая от времени концентрация диффундирующего вещества  $c_0$  (под  $c_0$  необходимо понимать предел растворимости газа в веществе рассматриваемой пластины). Соответствующее решение имеет вид (рис. 7)

$$c(x, t) = c_0 \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{2k+1} \exp \left[ -\frac{(2k+1)^2 \pi^2}{l^2} Dt \right] \sin \frac{(2k+1)\pi}{l} x \right\}. \quad (14)$$

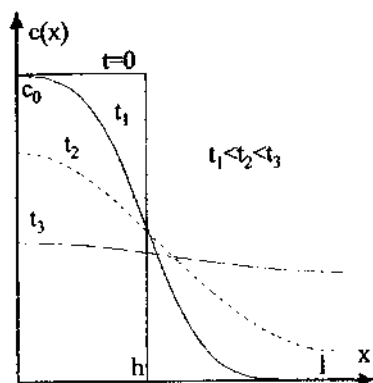


Рис. 6. Диффузия в слоях конечной толщины

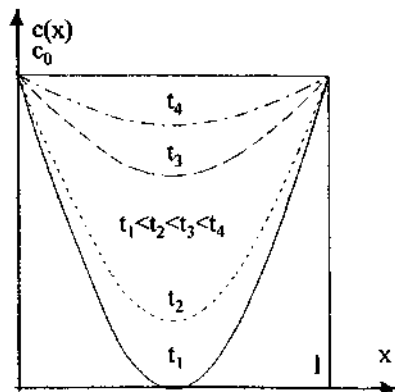


Рис. 7. Диффузия в пластину конечных размеров

При  $t \geq 0,05 \, l^2/D$  вместо суммы достаточно использовать только первый член суммы (с точностью 1%):

$$c(x, t) = c_0 \left[ 1 - \frac{4}{\pi} \exp \left( -\frac{\pi^2}{l^2} Dt \right) \sin \frac{\pi}{l} x \right]. \quad (15)$$

## 1.2. Взаимная диффузия в многофазных системах и ее связь с диаграммой состояний

Если диффузия происходит в гомогенном твердом растворе в системе с неограниченной растворимостью в твердом состоянии, то концентрационные кривые имеют плавный вид [1,7].

Если система гетерогенна и состоит из нескольких фаз, то на концентрационных кривых появляются вертикальные ступеньки (рис. 8), обусловленные тем, что двухфазные (гетерогенные) смеси (эвтектики) не могут образовываться диффузионным путем. Действительно, в пределах двухфазной области составы соответствующих фаз постоянны (при фиксированной температуре), и градиент концентрации в пределах каждой из них равен нулю. Фаза может расти в результате диффузии только в том случае, если ей отвечает на диаграмме состояния область гомогенности, внутри которой может возникнуть градиент концентрации. Соответственно диффузия через стехиометрическое соединение, строго говоря, невозможна, если перенос вещества происходит только под действием градиента концентрации. Это правило обычно не выполняется, т.к. всегда имеется хотя бы небольшая область растворимости или действуют другие градиенты.

При взаимной диффузии в системах со сложной диаграммой состояний, имеющей несколько фаз, в зоне диффузии возможно образование слоев интерметаллических соединений, и на концентрационных кривых, как уже отмечалось, появляются вертикальные ступеньки (рис. 8). Каждое из этих соединений обладает своей кристаллической решеткой и своей величиной диффузионной проводимости.

Процесс зарождения и диффузионного роста в двухкомпонентных многофазных системах представляет собой сложный процесс, существенно зависящий от концентрации компонентов. В нем можно выделить две стадии: 1) стадию зарождения фаз, называемую кинетической, 2) стадию диффузионного роста.

Основные теоретические положения о процессе зарождения фаз изложены в [1, 2]. Согласно современным представлениям, процесс роста фаз начинается с образования отдельных включений (зародышей) фаз в контактной области взаимодействующих металлов. При этом на начальной стадии взаимодействия металлов за счет активированных скачков атомов через границу раздела образуются их твердые растворы друг в друге, из которых затем выделяются включения фаз. Зародыши новой фазы выделяются в первую очередь из того твердого раствора, для которого скрытая теплота перехода меньше, а образуется та фаза, которая обладает минимальной свободной энергией. Процесс роста включений фазы

заканчивается образованием слоя этой фазы. При этом могут создаться условия для роста слоя другой фазы с меньшей энергией связи и т.д. Такой механизм образования слоев фаз в диффузионной зоне бинарной системы объясняет наличие инкубационного периода в процессе роста слоев фаз, выявленного в ряде экспериментальных работ. Электронно-микроскопические исследования показали, что рост слоев фаз начинается с образования фазовых выделений, форма которых в значительной мере определяется величиной напряжений, возникающих при их росте.

В процессе диффузионного роста слоев фаз одновременно наблюдаются два различных явления: твердофазные химические реакции на границах интерметаллических соединений, образующихся в диффузионной зоне многофазной системы при атомных переходах через границы раздела, и диффузия компонентов через однофазные слои продуктов реакции. Поэтому полное описание диффузионного роста интерметаллических соединений в многофазной системе должно складываться из описания этих процессов. Однако энергия активации для скачков атомов внутри и через границу раздела фаз различна. Для перехода атомов через границу энергия активации определяется только потенциальным барьером, а для скачков внутри фазы – суммой энергий, необходимой для преодоления потенциального барьера и образования вакансий (при вакансионном механизме диффузии). Поэтому из-за большой величины энергии активации для скачков атомов внутри фазы скорость наращивания ее толщины лимитируется скоростью диффузии атомов внутри фазы. Из теории случайных блужданий вытекает, что при диффузии в локально квазиравновесных условиях квадрат координаты фронта постоянной концентрации пропорционален времени отжига. Поскольку рост слоев фазы определяется диффузией, то для толщины  $i$ -й фазы  $\Delta x_i$  можно записать, что

$$\Delta x_i = K_i \sqrt{t}, \quad (16)$$

где  $K_i$  – константа параболического роста слоев фаз. Этот закон подтвержден многочисленными исследованиями.

При диффузионном механизме роста фаз их расположение в зоне и общий вид концентрационной кривой определяются видом диаграммы состояний системы. Для иллюстрации на рис. 8 приведены схематическая диаграмма состояний, соответствующая ей концентрационная кривая и порядок расположения фаз в диффузионной зоне. Как видно из этого рисунка, граничные концентрации в образовавшихся в диффузионной зоне фазах совпадают с соответствующими значениями на равновесной диаграмме состояний. Последовательность расположения слоев фаз в диффузионной зоне также связана с видом диаграммы состояний. При этом некоторые из фаз, отображенных на диаграмме состояний, могут

отсутствовать в диффузионной зоне. Это может быть связано с тем, что  $K$ , для некоторых фаз настолько малы, что они при заданных временах отжига не успевают образовать слои заметной толщины. Кинетика роста фаз в системе формально полностью определяется выражением (16). Однако изучение роста фаз на основе этой формулы не позволяет предсказать, какие из слоев интерметаллических соединений в ранее неисследованной системе будут расти быстрее, а какие медленнее. На основе обобщения экспериментальных данных Зайт сформулировал критерии об относительной

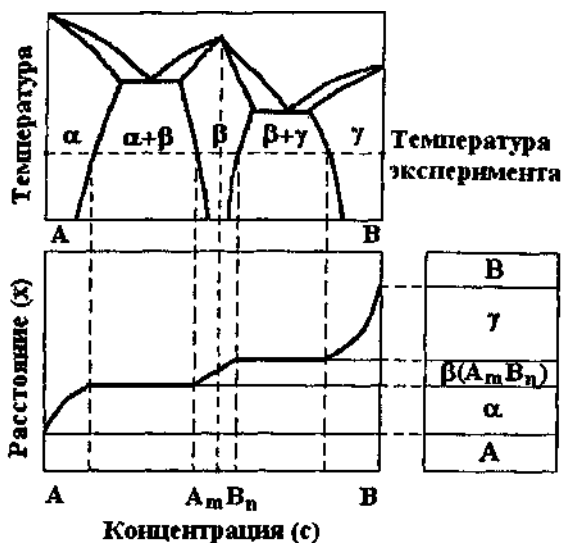


Рис. 8. Схематическая диаграмма состояний и соответствующая ей концентрационная кривая, иллюстрирующая порядок расположения фаз в диффузионной зоне

скорости роста слоев фаз в диффузионной зоне бинарной многофазной системы при изотермическом отжиге: слой фазы будет расти тем быстрее, чем больше область гомогенности фазы и меньше концентрационная протяженность соседствующих с данной фазой двухфазных областей на равновесной диаграмме состояний.

Установим связь между скоростью роста толщины фазы и ее константой роста:

$$v_i = \frac{d(\Delta x_i)}{dt} = \frac{d(K_i \sqrt{t})}{dt} = \frac{K_i}{2\sqrt{t}} = \frac{\Delta x_i}{2t}. \quad (17)$$

Видно, что с течением времени отжига скорость роста фаз убывает, но может быть вычислена при любом  $t$  по известному значению  $K$  которое от  $t$  не зависит. На практике часто для связи  $K_j$  и эффективного коэффициента взаимной диффузии в  $i$ -й фазе  $D_i$  используется приближенное соотношение  $K_i = \sqrt{2D_i}$ , а для  $A_x$  и  $D_s$  соотношение  $A_x^* = 20,1$ . Однако при этом необходимо учитывать, что величина  $K_i$  зависит от граничных условий эксперимента, в то время как  $D_i$  не зависит от граничных условий и его определение может быть сделано раз и навсегда. В связи с этим определение концентрационной зависимости  $D_i = D_i(c)$  приобретает особую актуальность.

## 1.2. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии

Коэффициент взаимной диффузии в полном концентрационном интервале может изменяться на  $0^2$  порядка величины КД [2]. С учетом концентрационной зависимости КД необходимо решать уравнение (3). Пользуясь этим уравнением, можно решать задачи двоякого рода: либо по известному распределению концентрации находить вид функции, выражающей зависимость коэффициента диффузии от концентрации  $D = D(c)$ , либо, заранее зная вид функции  $D = D(c)$ , находить соответствующее распределение концентрации  $c = c(x)$ .

### 1.2.1. Вычисление $D(c)$ по заданному $c = c(x)$

Непосредственное решение уравнения (3) весьма затруднительно, однако существует метод, допускающий в некоторых отдельных случаях сведение этого уравнения к обыкновенному дифференциальному уравнению, интегрирование которого при известных начальных и граничных условиях является достаточно простой задачей. Этот метод, предложенный Больцманом [6], заключается в том, что вводится новая переменная  $X$ , связанная с  $x$  и  $t$  соотношением  $X = xt^{n/2}$ . Тогда в уравнении (3)

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial X} \frac{dX}{dt} = \frac{1}{2t} \frac{\partial^2 c}{\partial X^2} + \frac{1}{2t} \frac{\partial c}{\partial X} \frac{dX}{dt} \quad (3)$$

и уравнение (3) переписывается следующим образом:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial X} \frac{dX}{dt} = - \frac{1}{2t} \left( \frac{\partial^2 c}{\partial X^2} - \frac{1}{2t} \frac{\partial c}{\partial X} \frac{dX}{dt} \right), \quad (18)$$

откуда

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dc}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left( D \frac{dc}{d\lambda} \right). \quad (19)$$

Следует обратить внимание на то, что подстановка Больцмана, позволяющая перейти от двух переменных  $x$  и  $t$  к одной  $\lambda$ , имеет все же ограниченную область применения, так как она справедлива лишь в тех случаях, когда концентрация диффундирующего вещества не зависит отдельно от  $x$  и от  $t$ , а является функцией их комбинации  $x/\sqrt{t}$ .

Рассматривая все приведенные выше решения, нетрудно видеть, что это условие, которое должно иметь силу и в предельном случае  $D = \text{const}$  (при  $c \rightarrow 0$ ) выполняется только при взаимной диффузии двух полубесконечных тел (6) и при диффузии из постоянного источника (8). Что касается остальных случаев, то в них либо  $c = c(x/\sqrt{t}, h/\sqrt{t})$  — для диффузии из слоя конечной толщины (10), либо  $c = c(x/\sqrt{t}, \sqrt{t})$  — для диффузии из бесконечно тонкого слоя (11), либо  $c = c(x, \sqrt{t})$  — для диффузии в телах конечных размеров (12). Следовательно, подстановка Больцмана здесь неприменима, даже если КД не является функцией концентрации.

Выделив таким образом те случаи, когда подстановка Больцмана оправдана при КД, необходимо все же быть уверенным в законности такой подстановки и тогда, когда КД зависит от концентрации.

Критерием при этом является условие  $c = c(x/\sqrt{t})$ , которое в явном виде можно представить следующим образом:  $x = a\sqrt{t}$ , где  $a$  — функция только концентрации  $c$ . Таким образом, подстановка Больцмана применима, если любая плоскость образца с заданной концентрацией перемещается так, что ее координата  $x$  пропорциональна корню квадратному из времени. В этом случае  $D(c)$  можно вычислить по экспериментальной кривой  $c(x)$  для любой концентрации  $c$ .

Остановимся на тех указанных выше случаях, когда решение задачи методом Больцмана возможно. Запишем соответствующие краевые условия для взаимной диффузии более общего типа (рис. 9):

$$c(x, 0) = \begin{cases} c_2, & -\infty < x \leq 0 \\ c_1, & 0 < x < \infty \end{cases}, \quad (20)$$

$$c(-\infty, t > 0) = c_2, \quad c(+\infty, t > 0) = c_1.$$

Условия (5) получаются из (20), если сделать замену переменных  $c' = c - c_1 / (c_2 - c_1)$  или положить  $c_2 = c_0$  и  $c_1 = 0$ . Рассмотрим сначала решения задачи для (20).

Чтобы рассчитать  $D$  в некоторой плоскости  $x$ , соответствующей концентрации  $c$ , так что  $c_1 < c(x) < c_2$ , проинтегрируем уравнение (19) по  $c$  от  $c_1$  до  $c_2$ :

$$-\frac{IV}{2} \int_{c_1}^{c_2} \frac{dc}{c} = D \int_{c_1}^{c_2} \frac{dc}{c^2}; \quad (21)$$

Переходя в (21) к старым переменным и учитывая, что время опыта в течение которого устанавливается данное распределение концентрации есть величина постоянная, получим

$$-\frac{IV}{2tci} x dc = D \int_{c_1}^{c_2} \frac{dc}{c^2},$$

и так как  $\frac{dx}{dc} = 0$ , то

$$- \int_{c_1}^{c_2} x dc = D \int_{c_1}^{c_2} \frac{dc}{c^2}, \quad (22)$$

и из (22) можно легко рассчитать  $D(c)$ , если знать откуда отсчитывается  $x$ :

$$D(c) = - \int_{c_1}^{c_2} x dc. \quad (23)$$

Определим более удобное начало отсчета  $x$ , так как после диффузионного отжига, когда произошло перемешивание вещества, трудно установить первоначальную границу раздела  $x=0$ . Воспользуемся

тем, что  $\frac{dc}{dx} = 0$  как при  $c = c_1$  так и при  $c = c_2$ . Поэтому из (23) имеем

$$\int_{c_1}^{c_2} x dc = 0. \quad (24)$$

Уравнение (24) показывает, что начало отсчета  $x$  должно быть выбрано специальным образом. Уравнение (24) определяет плоскость начала отсчета  $x=x_m$ , так как из него следует, что существует плоскость  $c = c_m$  такая, что

$$\int_{c_1}^{c_m} x dc = - \int_{c_m}^{c_2} x dc. \quad (25)$$

Положение этой плоскости  $x_m$  легко найти из условия (24), записав его в произвольной системе отсчета в виде

$$\int_{c_1}^{c_2} (x - x_m) dc = 0, \quad (26)$$

откуда получим

$$x_M = \frac{1}{c_2 - c_1} \int_{c_1}^{c_2} x dc. \quad (27)$$

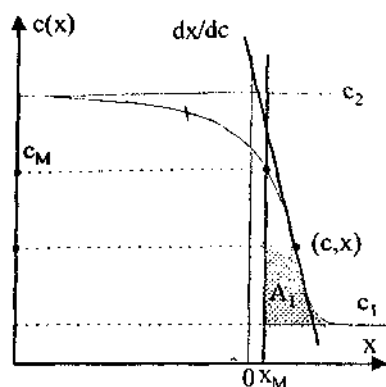


Рис. 9. Общий случай взаимной диффузии двух полубесконечных тел. Графическое определение  $D(c)$  методом Больцмана-Матано

Плоскость с  $c=c_M$  и  $x=x_M$ , которая удовлетворяет условиям (25)-(27) называют обычно плоскостью Матано [1]. Условия (24) и (25) практически соответствуют тому, что начало отсчета должно быть расположено в образце таким образом, чтобы количество диффундирующего вещества, подходящего с одной стороны к этой плоскости, равнялось количеству вещества, уходящему с другой стороны (т. е. площади под кривой  $c(x)$  слева и справа от нее на рис. 9 равны). Определенная таким образом граничная плоскость между обоими диффузионными пространствами с концентрацией  $c_M$  в общем случае не совпадает с первоначальной плоскостью раздела и не равна  $1/2$  (см. точки  $x=0$  и  $x=x_M$  на рис. 9). С учетом (27) и вышесказанного, уравнение (23) для КД примет следующий окончательный вид:

$$D(c) = -\frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \bigg|_c \int_{c_1}^c (x_M - x) dc. \quad (28)$$

Если аналитическое выражение функции  $c=c(x)$  неизвестно, то для нахождения  $D(c)$  прибегают к графическому дифференцированию и интегрированию согласно (28) или использованию ЭВМ. Для этого по графику  $c=c(x)$  вычисляют значения  $\frac{dc}{dx}$  в точке  $x$ , соответствующей заданной концентрации  $c(x)$  и  $\int_{c_1}^{c(x)} (x_M - x) dc$  (рис. 9).

Для определения  $dc/dx$  на кривой  $c(x)$  строят касательную в точке  $x$  и вычисляют ее наклон. Чтобы получить значение интеграла, определяют площадь участка  $A_1$  (рис. 9) и выражают ее в единицах  $sx$ . Полученные таким образом значения подставляют в уравнение (28) и определяют  $D$ , соответствующий той концентрации, которой характеризуется точка касания на кривой  $c(x)$ .

Используя метод Больцмана-Матано для расчета  $D(c)$ , необходимо обратить внимание на то, чтобы кривая  $c(x)$  была известна с наибольшей точностью. Современные рентгеновские микроанализаторы, например, позволяют снимать кривые концентрационного распределения почти всех элементов и обеспечивают при этом высокую локальность ( $\sim 1$  мкм) и хорошую точность (до  $\pm 5\%$ ).

Ошибки в вычислении  $D(c)$  велики при  $c \approx c_1$  и  $c \approx c_2$ , так как в окрестности этих точек интеграл (площадь) очень мал, а производная  $\frac{dx}{dc}$  очень велика. Для уменьшения ошибок  $c$ - $x$ -кривую обычно строят по экспериментальным точкам методом наименьших квадратов.

### 1.2.2. Физический смысл коэффициента диффузии, определяемого из опытов с учетом концентрационной зависимости

В зависимости от условий диффузионного эксперимента различают соответственно несколько экспериментов диффузии. При контакте двух образцов А и В, неограниченно растворяющихся друг в друге (краевые условия (20)), происходит взаимная диффузия  $\tilde{D}$ . Это величина, которая характеризует как подвижность обоих компонентов, так и изменение потенциального поля кристалла в различных его точках. Известно [1-2], что подвижность каждого компонента можно охарактеризовать парциальным КД ( $D_A$  и  $D_B$  соответственно), который определяется по отношению к подвижной системе отсчета [7]. Парциальный КД, как и коэффициент взаимной диффузии, зависит от состава вследствие изменения окружения диффундирующего атома и поэтому от силового поля, в котором он движется. Поэтому его следует относить к определенному составу твердого раствора. Связь между  $\tilde{D}$ ,  $D_A$  и  $D_B$  имеет вид [1-2]

$$\begin{aligned}\tilde{D} &= D_A (1 - c_A) + D_B c_A, \\ D_{A(B)} &= D_{A(B)}^* \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_{A(B)}}{d \ln c_{A(B)}} \right),\end{aligned}$$

где  $c_A$ ,  $c_B$  - концентрации компонентов А и В соответственно;  $D'_A$  и  $D'_B$  - коэффициенты самодиффузии атомов А и В в сплавах с концентрацией  $c_A$  и  $c_B$ ;  $y_A$  и  $y_B$  - коэффициенты активности компонентов А и В.

### 1.2.3. Применение вычислительной техники для расчета коэффициента взаимной диффузии

Графический расчет концентрационной зависимости коэффициента диффузии, вообще говоря, достаточно трудоемкая задача. Ее решение существенно облегчается с помощью вычислительной техники и, в частности, персонального компьютера. В качестве примера в данной работе рассматривается программа «Matano», составленная на основе редактора "Visual Basic". Схема вычислений заключается в следующем.

Для расчета  $D(c)$  используются выражения (27) и (28). Обычно из эксперимента известна таблица пар значений  $c^*$  от  $X$ , необходимая для построения  $c$ - $x$ -кривой. В случае отсутствия аналитической зависимости экспериментальных данных  $x$  от  $c$  или  $c$  от  $x$ , программа «Matano» в первую очередь производит аппроксимацию пар экспериментальных точек

$X_j(c)$  полиномиальной зависимостью  $x(c) = \sum_{n=0}^N a_n c^n$ , где  $a_n$  - коэффициенты,

$a_N$  - число пар экспериментальных точек. Далее, по установленной функциональной зависимости  $x(c)$  программа рассчитывает производную  $dx/dc$  при любом значении концентрации  $c$ . Для расчета интегралов, входящих в выражения (27) и (28), использован стандартный метод Симпсона (метод парабол), обладающий наибольшей степенью точности.

Программа расчета  $D(C)$  представлена в виде книги Microsoft Excel. В начале работы программа запрашивает исходную информацию о концентрационной кривой и других параметрах эксперимента. После ввода данных необходимо нажать кнопку "Значение концентрации для расчета КД", ввести требуемое значение концентрации. После пуска программа выдаст результаты расчета: координаты плоскости Матано ( $x_m$ ,  $c_m$ ), значение коэффициента взаимной диффузии для введенного значения концентрации, а также график зависимости  $c(x)$ .

## 2. Практическая часть

### 2.1. Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с описанием лабораторной работы.
2. Получить задание на выполнение работы у преподавателя.
3. Выполнить задание.
4. Ответить на контрольные вопросы описания.
5. Оформить отчет и сдать зачет по лабораторной работе.

## 2.2. Задания по лабораторной работе

**Задание 1.** Полоска из чистой меди соединена параллельно с полоской сплава Cu + 5% Ni. После отжига в течение  $10^5$  с на станке срезаны слои параллельно плоскости стыка. Если условно принять центр первого срезанного слоя, в котором обнаружен никель, за начало координат (одномерная задача), то распределение концентраций таково:

| Ni, % | $\bar{x}, 10^{-3}$ см | Ni, % | $\bar{x}, 10^{-3}$ см | Ni, % | $\bar{x}, 10^{-3}$ см |
|-------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|
| 0,10  | 0                     | 1,31  | 25                    | 4,02  | 50                    |
| 0,21  | 5                     | 1,96  | 30                    | 4,32  | 55                    |
| 0,41  | 10                    | 2,52  | 35                    | 4,63  | 60                    |
| 0,67  | 15                    | 3,05  | 40                    | 4,82  | 65                    |
| 1,05  | 20                    | 3,69  | 45                    | 4,92  | 70                    |

Найти КД считая, что он не зависит от состава. С помощью программы «Matano» рассчитать  $D(c)$  и сделать выводы о степени зависимости КД от состава.

**Задание 2.** Показать, что для начальных условий, когда разрешена подстановка Больцмана  $c(x,t) = c(\lambda)$ , расстояние между двумя точками любого состава растет как  $t^{1/2}$ , даже если  $D$  зависит от состава.

**Задание 3.** Медный пруток соединен с пруток из сплава 29,4% Zn + 70,6% Cu. После отжига в течение 360 ч получены данные по зависимости содержания цинка на определенном расстоянии от плоскости стыка и обработаны по методу наименьших квадратов:

| Zn, ат. % | $\bar{x}, 10^{-2}$ см | Zn, ат. % | $\bar{x}, 10^{-2}$ см | Zn, ат. % | $\bar{x}, 10^{-2}$ см |
|-----------|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|-----------------------|
| 0,3       | 50,05                 | 14,7      | 43,15                 | 26,5      | 30,75                 |
| 1,5       | 48,15                 | 20,6      | 39,65                 | 27,9      | 25,15                 |
| 4,4       | 46,45                 | 23,5      | 36,55                 | 28,8      | 18,95                 |
| 8,8       | 44,95                 | 25,0      | 34,05                 | 29,1      | 14,95                 |

Найти положение плоскости Матано и рассчитать  $D(c)$  через каждые 1-2%. С помощью программы Excel построить графическую зависимость  $D(c)$  и проанализировать вид концентрационной зависимости.

## 2.3. Контрольные вопросы

1. Дать определение коэффициентов диффузии различных видов. Какова размерность коэффициента диффузии?
2. Вывести второе уравнение Фика.

3. Дать определение химического потенциала. Какова роль химического потенциала в диффузионных процессах?
4. В каких случаях применима подстановка Больцмана?
5. Используя данные задания № 1, указать, каким решением диффузионного уравнения необходимо пользоваться, если толщина полоски меди равна 300 мкм, а время диффузии равно: а)  $10^3$  с, б)  $10^6$  с.
6. Что такое эффект Киркендалла и каковы атомные механизмы его реализации?

#### Библиографический список

1. Боровский И.Б., Гуров К.П., Марчукова И.Д., Угастэ Ю.Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах/ Под редакцией К.П. Гурова. - М.: Наука, 1973.
2. Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угастэ Ю.Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. - М: Наука, 1981. - 350 с.
3. Черепин И.Т., Васильев Д.М. Методы и приборы для анализа поверхности материалов. - Киев: Наукова думка, 1982. - 399 с.
4. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. - М.: Физматлит, 1961. - С. 166.
5. Герцрикен С.Д., Лозовик В. И. Вопросы физики металлов и металловедения. - Киев: Изд-во АН УССР, 1956. - С. 77.
6. Boltzmann L. // Ann. Phys. - 1894. - V. 3. - P. 53.
7. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах: Курс лекций. - М.: "Металлургия", 1978.-225 с.

|                                                                                                                                                          |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <i>Лабораторная работа № 1. Рентгенографическое исследование<br/>объемной диффузии химических элементов в поликристаллах .....</i>                       | <i>3</i>  |
| <i>Лабораторная работа № 2. Метод ядерного гамма-резонанса<br/>и его применение в физике твердого тела .....</i>                                         | <i>19</i> |
| <i>Лабораторная работа № 3. Рентгенографическое<br/>измерение коэффициентов диффузии при спекании бинарных<br/>порошковых металлических смесей. ....</i> | <i>37</i> |
| <i>Лабораторная работа № 4. Исследование концентрационной<br/>зависимости коэффициента диффузии. ....</i>                                                | <i>52</i> |