

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

С.І. Сидоренко, С.М. Волошко

# Теорія тепло- та масопереносу в матеріалах

*Затверджено Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
як підручник для студентів, які навчаються за  
спеціальністю 132 «Матеріалознавство»,  
спеціалізацією «Металофізичні процеси  
та їх комп'ютерне моделювання»*

Київ  
КПІ ім. Ігоря Сікорського  
2020

**Відповідальний редактор:**

Іващенко Євген Вадимович, канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри фізики металів.

*Гриф надано Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 6 від 7 вересня 2020 р.)*

Навчальне видання

*Сидоренко Сергій Іванович, д-р фіз.-мат. наук, член-кор. НАН України*

*Волошко Світлана Михайлівна, д-р фіз.-мат. наук, професор*

# Теорія тепло- та масопере- носу в матеріалах

Теорія тепло- та масопереносу в матеріалах [Текст] : підручник для студ. спеціальності «Матеріалознавство», спеціалізації «Металофізичні процеси та їх комп'ютерне моделювання» / С. І. Сидоренко, С. М. Волошко; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. – 228 с.

Представлено сучасні уявлення щодо явищ тепло- та масопереносу в твердих тілах в рамках феноменологічної і атомної теорій. Значну увагу приділено питанням феноменологічної теорії – математичному опису дифузії та теплопровідності, постановці початково-крайових задач, використанню розв'язків рівнянь Фіка та Фур'є для розрахунку кількісних параметрів та вирішення задач, що виникають в експериментальній практиці, визначенню концентраційної та температурної залежності коефіцієнтів дифузії тощо. Систематизовано методи розрахунку параметрів об'ємної, зернограничної, реактивної та поверхневої дифузії за даними сучасних експериментальних методів дослідження. При розгляді атомної теорії дифузії, насамперед висвітлюються такі питання, як механізми дифузії в металах, вплив дефектів кристалічної ґратки на швидкість дифузії, рівноважна концентрація вакансій та їх джерела, основи теорії випадкових блукань. Ефекти Робертс-Аустена, Кіркендала, Френкеля, Ребіндера та багато інших розглядаються із залученням знань щодо кристалічної будови твердих тіл, діаграм фазової рівноваги, механізмів та кінетики дифузійних процесів.

© С.І. Сидоренко, С.М. Волошко, 2020

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020

## ПЕРЕДМОВА

«Теорія тепло- та масопереносу в матеріалах» є обов'язковим кредитним модулем циклу професійної підготовки бакалавра денної форми навчання за освітньою програмою «Металофізичні процеси та їх комп'ютерне моделювання» спеціальності 132 – матеріалознавство.

«Теорія тепло- та масопереносу в матеріалах» є базовою для таких дисциплін: «Фізика металів 3 – Дефекти в кристалах», «Термічна обробка металів і сплавів», «Матеріалознавство низьковимірних структур», «Термодинаміка та кінетика дифузії», «Матеріалознавство металевих покриттів і плівок». В свою чергу, вона базується на курсах: «Загальна фізика» (зокрема, на розділах, які відносяться до механіки, термодинаміки, молекулярної фізики і фізики твердого тіла), «Вища математика – диференційне числення та лінійна алгебра, інтегральне числення та диференційні рівняння», «Хімія – загальна хімія, хімія елементів», а також «Фізична хімія», «Кристалографія, кристалохімія та мінералогія».

Метою навчальної дисципліни є формування у студентів наступних фахових компетентностей: здатність застосовувати відповідні кількісні математичні, фізичні і технічні методи і комп'ютерне програмне забезпечення для вирішення інженерних матеріалознавчих завдань; здатність застосовувати сучасні методи математичного та фізичного моделювання, дослідження структури, фізичних, механічних, функціональних та технологічних властивостей матеріалів для вирішення матеріалознавчих проблем; здатність застосовувати знання і розуміння наукових фактів, концепцій, теорій, принципів і методів, необхідних для здійснення діяльності в сфері матеріалознавства тощо.

В даному підручнику надаються теоретичні відомості та деякі практичні приклади вирішення інженерних матеріалознавчих завдань, які дозволяють сформувати у студентів вищезазначені фахові компетентності і стосуються розгляду рівнянь тепло- та масопереносу, постановки початково-кра-

йових задач, методів розв'язання диференціальних рівнянь переносу, особливостей застосування відомих теоретичних моделей для комп'ютерного моделювання процесів переносу в лінійному наближенні, методів розрахунку кількісних параметрів переносу за експериментальними даними, закономірностей об'ємної, зернограничної, поверхневої та реактивної дифузії у різноманітних об'єктах.

Більш докладно розглянуто питання, які автори вважають найбільш важливими, – вони стосуються процесів дифузії у твердих тілах за умов термічного впливу. Це обумовлено тим, що дифузія є ключовою ланкою багатьох сучасних високих технологій і її роль у формуванні структури і фазового складу, еволюції фізичних, механічних, функціональних та технологічних властивостей металів та сплавів є визначальною.

При підготовці підручника для доступного і наочного подання бази знань в предметній галузі використано значний методичний та науковий доробок авторів в області фундаментальних досліджень явищ тепло- та масопереносу в твердих тілах (монографії, наукові публікації, результати оригінальних експериментальних досліджень, кандидатських та докторських дисертацій, що виконувались на кафедрі фізики металів), а також багаторічний досвід викладання матеріалознавчих дисциплін.

Підручник може бути також корисним для наукових співробітників та аспірантів, що спеціалізуються в галузі механічної інженерії.

## 1 ВСТУП. ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ

**Явища переносу** – це виникнення потоків властивостей внаслідок наявності у твердому тілі градієнтів цих властивостей (температури, потенціалу тощо). Перенос теплоти відбувається завдяки теплопровідності, зарядів – електропровідності, імпульсу – в'язкості і т. і.

**Теплопровідність** – це перенос теплоти, що виникає внаслідок наявності градієнту температури.

**Дифузія** – це перенос речовини, маси, що виникає внаслідок наявності градієнту концентрації.

Формальна схожість між деякими процесами переносу (наприклад, теплопровідністю та дифузією) характеризується збігом рівнянь, що описують процес.

При розгляді явищ переносу в твердих тілах можливі 2 підходи: **феноменологічний** (макроскопічний, коли не береться до уваги атомна мікроскопічна структура тіла) і **мікроскопічний** (оснований на розгляді конкретної атомної моделі твердого тіла).

**Феноменологічний опис** – констатація, узагальнення результатів експериментальних досліджень твердого тіла. У найпростішому випадку це термодинамічні співвідношення, що характеризують залежність однієї термодинамічної величини від іншої. Феноменологічний опис передбачає правильний вибір фізичних величин, що описують явище (скаляр, вектор, тензор), та формулювання їх математичних співвідношень. Характерним прикладом є закон Ома – встановлення лінійної залежності між густиною струму  $j$  у провіднику та напруженістю електричного поля  $E$ . Обидві величини-вектори. Лінійна залежність між ними формулюється за допомогою тензору електропровідності ( $\sigma_{ik}$ ) чи тензору питомого опору ( $\rho_{ik}$ ):

$$J_I = \sigma_{ik} E_k, E_I = \rho_{ik} j_K \quad (i, k = x, y, z.)$$

Саме тензори другого рангу  $\sigma_{ik}$  та  $\rho_{ik}$  здійснюють феноменологічний опис явища провідності.

**Мікроскопічний опис дифузії** заснований на розумінні атомної структури твердого тіла та характеру руху атомів та субатомних частинок у ньому. Складність мікроскопічного опису полягає у необхідності пов'язувати взаємодію мікроскопічних частинок, число яких макроскопічно велике ( $10^{22}$  -  $10^{24}$  в  $1 \text{ см}^3$ ). Однією з найважливіших задач є виявлення природи, а у разі можливості – і розрахунок тих величин, що здійснюють феноменологічний опис (наприклад, тензора провідності). При цьому необхідно встановити як частинки чи квазічастинки, що рухаються у тілі, здійснюють певне явище чи властивість. Як правило, мікроскопічний опис завершується обчисленням макроскопічних коефіцієнтів (наприклад, провідності) в мікроскопічних термінах.

Дифузія є одним з найважливіших процесів переносу у твердих тілах. **Теорія дифузії базується** на фундаментальних уявленнях фізичної кінетики та нерівноважної термодинаміки, тісно пов'язана з вченням про дефекти в кристалах і тому є важливим розділом фізики твердого тіла.

**Значення дифузії визначається, принаймні, трьома обставинами [1]:**

По-перше, *дифузія являє собою елементарний процес*, оскільки здійснюється завдяки переміщенню окремих часток (атомів, іонів, молекул), тобто на атомному рівні. Тому вивчення дифузії є корисним і в багатьох відношеннях унікальним інструментом для дослідження структури кристалів, дефектів кристалічної ґратки і т. і.

По-друге, *дифузія є одним з найбільш загальних процесів у твердих тілах*. Дифузія відбувається в чистих металах, сплавах, оксидах і інтерметалідах, діелектриках і напівпровідниках в широкому діапазоні температур і зовнішніх умов.

І нарешті, по-третє, *дифузія грає провідну роль в багатьох процесах, що визначають структуру і властивості твердого тіла*. Серед них можна назвати кристалізацію, фазові перетворення, розпад пересичених твердих розчинів, хіміко-термічну обробку та інші.

На відміну від деяких інших розділів фізики твердого тіла, теорія дифузії і її методи знаходяться в розвитку і по багатьох проблемах досі не існує загальноприйнятих уявлень. Це відкриває широкі можливості для подальших досліджень, побудови нових моделей і гіпотез.

Для того, щоб наочно уявити, що таке дифузійний потік, розглянемо найпростіший випадок [2, 3]. Якщо у пробірку налити дві рідини різної густини (наприклад, воду і розчин сульфідіду міді), то дуже чітка в перший момент поверхня розділу почне поступово розпливатися. З'явиться перехідна зона, що буде збільшуватися у розмірі до тих пір, доки вся рідина не стане однорідною. Процес протікає дуже повільно, і для шарів рідини висотою у декілька сантиметрів, відмінності концентрацій у верхньому і нижньому кінцях пробірки помітні лише через добу після початку досліду.

Цей процес і є **дифузія**. Він полягає у самодовільному прагненні системи до вирівнювання концентрації. Атоми сорту А переміщуються в тому напрямку, в якому їх менше і де більше атомів сорту В.

Прагнення частинок перемішатися реалізується завдяки їхньому тепловому рухові. Перенос речовини здійснюється в результаті блукання частинок (атомів, іонів, молекул). Ці блукання відбуваються і за відсутності різниці концентрацій, але у цьому випадку не мають спрямованого характеру і не призводять до виникнення дифузійного потоку. Класичним прикладом випадкових блукань є броунівський рух частинки в рідині.

*Важливо відзначити, що механізм дифузії в твердому тілі не співпадає з основним типом теплового руху частинок: малі коливання атомів (з амплітудою порядку 0,1 міжатомної відстані) біля положення рівноваги в кристалі не призводять до виникнення дифузійного потоку. З цієї причини дифузія в*

твердих тілах відбувається значно повільніше, ніж в рідинах або, тим більш, в газах. Відповідно вивчати її почали значно пізніше.

Згадаємо, як рухаються частинки в різних агрегатних станах, який основний вид їх теплового руху [2].

**В газах** – це вільний прямолінійний пробіг до зіткнення з іншою частинкою. Після зіткнення частинка летить у новому напрямку і з новою швидкістю до наступного зіткнення. Довжина вільного пробігу після кожного зіткнення змінюється випадковим чином, але можна говорити про деякі середні значення. При кімнатній температурі та тиску 1 атм середня довжина вільного пробігу складає приблизно 0,1 мкм. При тиску  $10^{-6}$  атм ця величина збільшується до 0,1 м. Зрозуміло, що такий рух приводить до дифузії.

**У рідинах** зміщення частинок при тепловому русі можна зіставити з їх розмірами. Однак положення частинок, як і у газах, не фіксовані. Частинки весь час зміщуються і в результаті за достатньо довгий час відходять далеко від вихідного положення. При цьому рух частинок є випадковим: напрям кожного наступного зміщення зовсім не залежить від попереднього. Тобто рух частинок є хаотичним. Ейнштейн визначив його як "*випадкові блукання*". Таким чином, і в рідині основний вид теплового руху частинок приводить до дифузії.

Зовсім інакше відбувається цей процес **у кристалічних твердих тілах**. Для кристалів характерним є впорядковане розташування атомів у строго визначених позиціях (вузлах) кристалічної ґратки.

*Основний вид теплового руху атомів у твердих тілах* – це малі коливання біля положення рівноваги – вузла ґратки. Але для розвитку дифузійних процесів необхідно, щоб атоми не тільки коливались, а й здійснювали стрибки у сусідні вузли, тобто переміщувались по кристалу. Ймовірність таких стрибків при кімнатній температурі дуже незначна. За оцінками час осілого життя, наприклад атому міді, при кімнатній температурі складає  $3 \cdot 10^{12}$  років, тобто він просто знаходиться на одному місці. Хоча середня частота коливання атомів в металах дорівнює приблизно  $10^{13} \text{ с}^{-1}$  [3].

Тобто ми прийшли до висновку, що *коливання атомів біля положення рівноваги в кристалах не можуть привести до розвитку дифузійних процесів*. Але і в кристалах атоми здійснюють випадкові блукання. Як саме це відбувається, за яким механізмом, дає відповідь атомна теорія дифузії.



Уільям Чандлер  
Робертс-Аустен  
(англ. William  
Chandler Roberts-Austen)

Вважається, що **перший науковий дослід з дослідження дифузії у твердому стані** здійснив у 1896 році англійський металург Уільям Чандлер Робертс-Аустен (1843-1902). Він міцно притулив золотий диск до відшліфованого торця циліндру з чистого свинцю. Переконався, що контакт досить щільний та помістив метали на 10 діб в піч при температурі 200°C. Після закінчення відпалу, виявилось, що роз'єднати метали вже неможливо. Тоді експериментатор розрізав складний циліндр вздовж осі і подивився його під мікроскопом.

Таким чином серу Робертс-Аустену вперше вдалося побачити, що відбулося взаємне проникнення атомів золота та свинцю.

Як історичний курйоз можна відзначити, що перша система, яка досліджувалась, є винятком із загальних правил. Дифузія золота і свинця здійснюється значно швидше, ніж в абсолютній більшості інших дифузійних пар, що можна вважати щасливою випадковістю.

Таким чином дослід Робертс-Аустена – це перший дослід, який підтвердив експериментально існування явища масопереносу у твердих тілах. Однак, рівняння дифузії були написані ще в 1855 році Адольфом Фіком за відсутності будь-яких експериментальних даних.

### *Контрольні питання*

1. Завдяки чому відбувається перенос різних властивостей у твердих тілах?
2. Що таке дифузія? У чому полягають рушійні сили дифузійного процесу в металах?
3. В чому виявляється формальна подібність між деякими процесами переносу, наприклад теплопровідністю та дифузією?
4. Чим відрізняється феноменологічна та атомна теорії дифузії?
5. Чому дифузія є одним з найважливіших процесів переносу в твердих тілах?
6. Які основні типи теплового руху частинок характерні для газу, рідини та твердого тіла?
7. Коли і ким був проведений перший науковий дослід по дослідженню дифузії у твердому стані?

## Розділ 1 ФЕНОМЕНОЛОГІЧНА ТЕОРІЯ ЯВИЩ ПЕРЕНОСУ В ТВЕРДИХ ТІЛАХ

*Феноменологічна теорія розглядає процеси на макрорівні. Кінетику дифузійних процесів вивчають, розглядаючи метал як континуум, тобто нехтуючи його атомною структурою. Проблема при цьому зводиться до складання і розв'язку відповідних диференціальних рівнянь. Розглянемо основні диференціальні рівняння дифузії і їхні розв'язки для найпростіших граничних умов, а також введемо поняття коефіцієнта дифузії.*

**Тема 1.1 Математичний опис явищ переносу в рамках феноменологічної теорії. Рівняння Фур'є і Фіка**

### **1.1.1 Рівняння теплопровідності Фур'є. Перше рівняння Фіка**

**Основна ідея Адольфа Фіка** полягала в тому, що "рух дифузії", розглядуваний як проникнення розчиненої речовини в розчинник відбувається аналогічно проникненню теплоти у провідник тепла [2]. І з математичної точки зору для нього можуть бути використані ті ж рівняння, що Жан Фур'є застосовував до проблем теплопровідності, а Георг Ом – до електропровідності.

Так, згідно закону Фур'є, густина потоку теплоти (потік через одиничну площадку) пропорційна градієнту температури:

$$\vec{J}_m = -\lambda \nabla T \quad (1.1)$$

де  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності, що не залежить від градієнту температури ( $\lambda$  залежить від агрегатного стану речовини, її атомно-молекулярної будови, температури, тиску, складу тощо).

**Згідно закону Ома**, густина потоку заряду пропорційна напруженості електричного поля, тобто градієнту потенціала:

$$\vec{J}_e = -\sigma \nabla \varphi, \quad (1.2)$$

де  $\sigma$  – питома електрична провідність.

Відповідно **перший закон Фіка** має вигляд:

$$\vec{J} = -D \nabla C, \quad (1.3)$$

де  $J$  – **густина потоку речовини** – це кількість речовини, яка переноситься через одиничну площадку, перпендикулярну градієнту концентрації, за одиницю часу;

$D$  – **коефіцієнт дифузії**, який характеризує швидкість дифузії і залежить від природи дифундуючої речовини і розчинника, а також від ряду зовнішніх факторів (температури, градієнту концентрації тощо).

Знак "мінус" означає, що потік речовини спрямований із області з більшою концентрацією в область з меншою концентрацією.

**Фік вивів це рівняння, виходячи з найпростіших припущень [1].** Якщо прийняти, що дифузія відбувається тільки у напрямку осі  $x$ , і концентрація розчиненої речовини не залежить від  $y$  і  $z$ , то можна записати, що кількість розчиненої речовини  $dq$ , яка проходить за час  $dt$  через поверхню  $S$ , маючи концентрацію  $C(x)$ , дорівнює

$$dq = -DS \frac{\partial C}{\partial x} dt. \quad (1.4)$$

За умови, що густина потоку речовини –  $J = dq/Sdt$ , отримаємо перше рівняння Фіка для одновірної дифузії в напрямку осі  $x$ :

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.5)$$

**Одиниця виміру коефіцієнта дифузії** –  $[D] = \text{см}^2/\text{с}$ .

Порядок коефіцієнтів дифузії:

- для рідкого стану –  $10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ ;
- за температур близьких до температури плавлення –  $10^{-7} - 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ ;
- за кімнатної температури –  $10^{-18} - 10^{-28} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Коефіцієнти зернограничної дифузії на 5 порядків більше за коефіцієнти об'ємної дифузії. Швидка дифузія по границях зерен обумовлена відмінністю енергії атомів у границі і в об'ємі зерна.

Для металів з ОЦК-граткою дифузія однакова в усіх напрямках. Для металів з ГЦК-граткою коефіцієнти дифузії у перпендикулярних і паралельних базису напрямках є різними. Анізотропія дифузії зменшується зі зростанням температури.

Значення коефіцієнтів об'ємної дифузії в металах з ОЦК-граткою більші, ніж з ГЦК-граткою, внесок границь зерен, навпаки більш істотний в ГЦК-металах.

При температурі близькій до  $T_{\text{пл}}$  коефіцієнти дифузії постійні для всіх металів:

$$D(\text{ОЦК}) = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}, D(\text{ГЦК}) = 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$$

Незважаючи на те, що перший закон Фіка виведений дуже давно, він досі успішно використовується для випадків, коли на дифузійну систему не впливає додаткова рушійна сила.

**Якщо на систему впливає додаткова рушійна сила, потік виражається наступним рівнянням:**

$$(1.6)$$

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} + C \langle V_i \rangle$$

де  $J$  – потік, обумовлений додатковою рушійною силою;

$V_i$  – додаткова швидкість атомів за рахунок додаткової рушійної сили, наприклад, прикладеної різниці потенціалів.

Додаткова рушійна сила з'являється під дією зовнішніх або внутрішніх полів. В загальному випадку рушійна сила дифузії визначається як градієнтом концентрації, так і особливостями взаємодії частинок, що дифундують, з полями.

Наприклад, у випадку дифузії частинок із зарядом  $q$  в електричному полі  $E$  вираз для дифузійного потоку є наступним

$$J = -D \nabla C + C \frac{D}{kT} qE.$$

Другий доданок визначає потік частинок під дією електричного поля (додаткової рушійної сили) – **електроперенос**.

Явище дифузії частинок за наявності градієнту температури має назву **термодифузії** (ефект Соре). В однорідній фазі, що складається з двох компонентів, за наявності градієнту температури, відбувається розділення компонентів. Потік термодифузії задається наступним чином

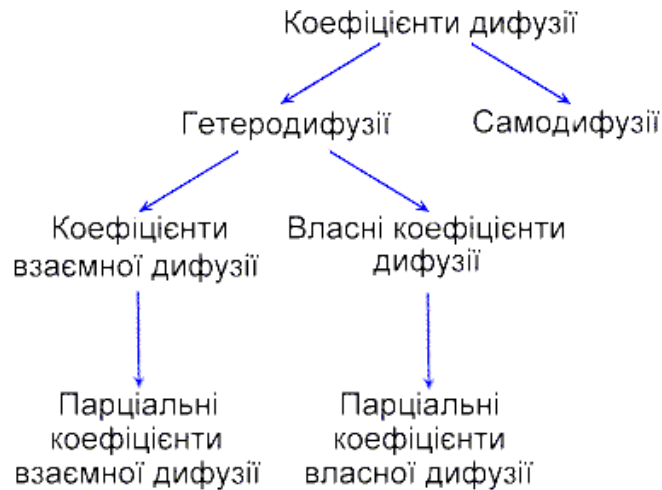
$$j = -D \nabla C - DC \frac{Q}{kT^2} \nabla T,$$

де величина  $k_T = Q / kT^2$  називається термодифузійним відношенням ( $Q$  – теплота переносу).

### 1.1.2 Типи коефіцієнтів дифузії

**Коефіцієнт дифузії** – це величина, що зв'язує потік речовини з градієнтом концентрації у відповідності до першого рівняння Фіка.

В залежності від умов проведення дифузійного дослідження розрізняють декілька типів коефіцієнтів дифузії:



**Гетеродифузія** – це дифузія під впливом градієнту концентрації, тобто:

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} \neq 0.$$

Якщо ми розглянемо найпростішу дифузійну систему, яка складається з двох компонентів – **A** та **B**, то в процесі відпалу відбудеться перерозподіл компонентів по товщині системи за рахунок вирівнювання концентрацій (рис. 1.1).

Тобто *коефіцієнт гетеродифузії* – це коефіцієнт дифузії для, як мінімум, двокомпонентної системи.

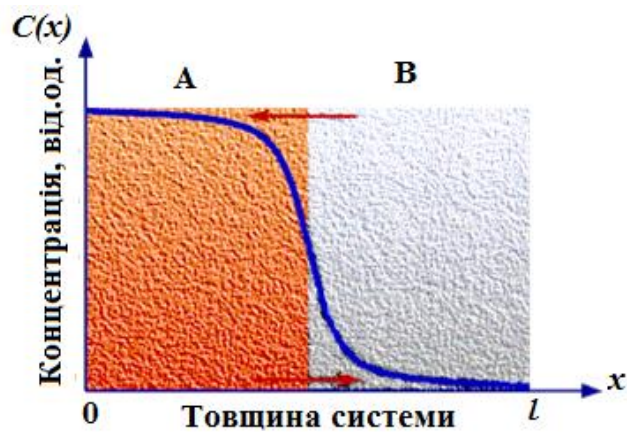


Рисунок 1.1 – Розподіл концентрації компоненту **A** у системі **A - B** після дифузійного відпалу

Простішим для інтерпретації є випадок, коли градієнт концентрації відсутній, а наявним є тільки *градієнт ізотопної концентрації*, тобто концентрації радіоактивних атомів  $C_A^*$  (рис. 1.2).

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = 0, \quad (1.7)$$

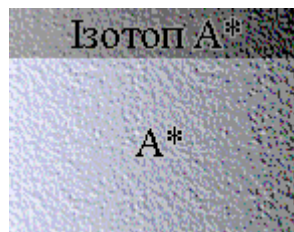


Рисунок 1.2 – Дифузійна система, що використовується при дослідженні самодифузії

В цьому випадку

$$J_A = -D_A^* \frac{\partial C_A^*}{\partial x},$$

де  $D_A^*$  – коефіцієнт ізотопної дифузії.

Якщо радіоактивні атоми того ж сорту, що і нерадіоактивні, то  $D_A^*$  – коефіцієнт самодифузії.

За визначенням **самодифузія** – це вирівнювання ізотопного складу, тому також можна застосовувати термін "коефіцієнт самодифузії" і при вирівнюванні ізотопного складу сплаву, однак слід відрізняти самодифузію у сплаві від самодифузії у чистій речовині (рис. 1.3).

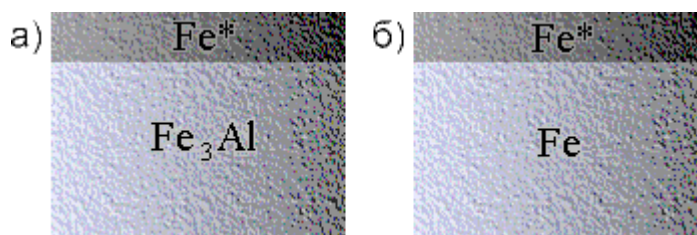


Рисунок 1.3 – Приклад дифузійних систем, що можуть досліджуватись при визначенні коефіцієнту самодифузії заліза у сплаві  $\text{Fe}_3\text{Al}$  (а) та чистому Fe (б)

Розглянемо, що таке коефіцієнт взаємної дифузії. При контакті двох металів, необмежено розчинних в твердому стані, відбувається взаємне проникнення атомів **A** і **B** внаслідок взаємної дифузії. Тобто **коефіцієнт взаємної дифузії** характеризує швидкість взаємного проникнення атомів **A** і **B**.

Позначимо потік  $i$  – компоненту в нерухомій системі координат через  $J'_i$ . Якщо дифузія відбувається вздовж осі  $x$ , то потік

$$J'_i = -\tilde{D} \frac{\partial C_i}{\partial x}, \quad (1.8)$$

де  $\tilde{D}$  – коефіцієнт взаємної дифузії.

Якщо розмір кристалу і його густина в процесі досліду не змінюються, то

$$J'_A = -J'_B, \quad \frac{\partial C_A}{\partial x} = -\frac{\partial C_B}{\partial x}.$$

Тобто в цьому випадку коефіцієнт дифузії компоненту **A** дорівнює коефіцієнту дифузії компоненту **B**.

Очевидно, що величина  $\tilde{D}$  залежить як від рухомості обох компонентів, так і від взаємодії між ними. Тому  $\tilde{D}$  – найбільш складна для інтерпретації дифузійна характеристика.

Рухомість кожного компоненту можна охарактеризувати власним коефіцієнтом дифузії.

**Власний коефіцієнт дифузії** визначає швидкість руху атомів одного з компонентів, наприклад **A**, незалежно від швидкості руху компонента **B**.

Якщо власні коефіцієнти дифузії **A** і **B** не дорівнюють один одному, кожна площа ґратки у дифузійній зоні рухається відносно краю зразка у бік компоненту з більшим власним коефіцієнтом і виникає "течія" ґратки як цілого. Тоді можна записати зв'язок між потоками в нерухомій (лабораторній  $J_i$ ) і рухомій –  $J_i'$  – системах координат у вигляді [1]

$$J_i' = J_i + C_i V_k , \quad (1.9)$$

де  $J_i$  – власна швидкість дифузії;

$V_k$  – швидкість “течії” кристалічної ґратки.

Звідси можна визначити власний коефіцієнт дифузії  $i$ -го компоненту  $D_i$  через потік у рухомій системі координат

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} . \quad (1.10)$$

Наочну аналогію було запропоновано Паулем Ш'юмоном [4] – одним з засновників теорії масопереносу, який розглянув наступну ситуацію. Нехай на поверхню води у річці вилили чорнило. Чорнило розпливається, водночас чорнильну пляму відносить течією. Тому спостерігач на березі і спостерігач

у човні, який пливе за течією, зафіксують різну швидкість розпливання плями. Правильне уявлення про власну дифузію чорнила складе спостерігач, який рухається. За відсутності зовнішніх сил, якщо  $D_A = D_B$ , то  $V_k = 0$ .  $\tilde{D} = D_A = D_B$ .

*Власний коефіцієнт дифузії* також є складною характеристикою, він відображає рухомість даного компонента у більш явному вигляді, ніж  $\tilde{D}$ , але залежить також і від взаємодії компонентів дифузійної системи.

Окрім власних коефіцієнтів рухомість  $i$ -того компонента можна охарактеризувати парціальними коефіцієнтами дифузії  $D_{ik}$ , які задають наступним чином

$$J_i = - \sum_k D_{ik} \left( \frac{\partial C_k}{\partial x} \right), \quad (1.11)$$

де  $D_{ik}$  – **парціальний коефіцієнт дифузії**, який характеризує швидкість руху атомів  $i$ -того компонента під впливом градієнту концентрації  $k$ -го компонента [5].

Тобто ці коефіцієнти дифузії вводяться для багатоконпонентної системи. Парціальні коефіцієнти можна визначити як для власної, так і для взаємної дифузії; в останньому випадку їх треба вводити через потік  $J_i'$ , знайдений в нерухомій системі координат. Як випливає з формули (1.11), треба розрізняти *діагональні парціальні коефіцієнти*  $D_{ii}$ , які характеризують вплив на потік  $i$ -го компонента його ж градієнту концентрації, від *перехресних парціальних коефіцієнтів*  $D_{ik}$ , які характеризують вплив градієнтів концентрації інших елементів.

Зв'язок між власними і парціальними коефіцієнтами задається наступним чином:

$$(1.12)$$

$$D_i = D_{ii} + \sum_{k \neq i} D_{ik} \left( \frac{\partial C_k / \partial x}{\partial C_i / \partial x} \right)$$

У бінарних системах  $\partial C_A / \partial x = -\partial C_B / \partial x$  і  $D_A = D_{AA} - D_{AB}$ .

Тобто якщо всі  $D_{ik}$  мають малі значення, то  $D_i = D_{ii}$ , і тому часто власні коефіцієнти практично не відрізняються від парціальних.

Зв'язок між коефіцієнтом взаємної дифузії і власними коефіцієнтами виражається **рівнянням Даркена**

$$\tilde{D} = D_A N_B + D_B N_A, \quad (1.13)$$

де  $N_A$  – молярна частка компоненту  $A$ .

$$N_A = \frac{C_A}{C_A + C_B},$$

де  $C_A$  – атомна концентрація компоненту  $A$ ;

$C_A + C_B$  – сума атомних концентрацій.

У випадку, коли  $D_A \gg D_B$  та  $N_A \approx N_B$  (осмотичний ефект)

$$\frac{1}{\tilde{D}} = \frac{N_A}{D_B} + \frac{N_B}{D_A} \quad (1.14)$$

Якщо швидкість дифузії у напрямках  $x, y, z$  різна, то коефіцієнт дифузії має вигляд тензора другого роду

$$D = \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{pmatrix}.$$

### 1.1.3 Друге рівняння Фіка

**Друге рівняння Фіка** характеризує зміну концентрації дифузantu у просторі з часом. Це рівняння виводиться із урахуванням балансу речовини при дифузії та виразу для потоку речовини [5-7].

Розглянемо стержень з матеріалу **B**, у деякій частині якого сконцентрований дифузant **A** (рис. 1.4).

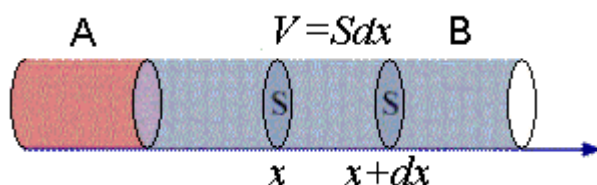


Рисунок 1.4 – Одномірна дифузія компоненту **A** у стержень із матеріалу **B**

Візьмемо 2 поперечних перетина стержня в точках  $x$  і  $x+dx$ . Згідно першого рівняння Фіка кількість речовини, яка пройшла крізь перетин  $x$

$$q_1 = J_1 S dt = -D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_x S dt. \quad (1.15)$$

А кількість речовини, що проходить крізь площину  $x+dx$

$$q_2 = J_2 S dt = -D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x+dx} S dt. \quad (1.16)$$

В результаті за час  $dt$  в об'ємі  $V = Sdx$  залишиться кількість речовини

$$\begin{aligned}
 dq = q_1 - q_2 &= -D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_x Sdt + D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x+dx} Sdt = \\
 &= DSdt \left( \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x+dx} - \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_x \right) = DSdt \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dx,
 \end{aligned}
 \tag{1.17}$$

у випадку якщо коефіцієнт дифузії не залежить від координат.

Це призведе до збільшення концентрації з часом:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial q}{S \partial x dt}.
 \tag{1.18}$$

**Розгляд балансу речовини призводить до другого рівняння Фіка для одномірного випадку**, коли дифузія відбувається у одному напрямку  $x$ , і коли  $D$  не залежить від *концентрації*, тобто  $D \neq D(C)$ :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}
 \tag{1.19}$$

Якщо дифузія відбувається у трьох напрямках, тобто в об'ємі, то:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C,
 \tag{1.20}$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

де  $\Delta$  – оператор Лапласа.

Рівняння (1.19) легко отримати з першого рівняння Фіка  $J_x = -D(\partial C / \partial x)$ , якщо записати закон збереження речовини при дифузії в формі рівняння безперервності для потоку

$$\operatorname{div} \vec{J} + \frac{\partial C}{\partial t} = 0. \quad (1.21)$$

Підставляючи у (1.21) вираз для густини потоку (перше рівняння Фіка), отримаємо *друге рівняння Фіка з коефіцієнтом дифузії, який залежить від координат*:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \operatorname{div}(D \nabla C); \quad (1.22)$$

$$\operatorname{div} = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}; \quad \nabla = \operatorname{grad} = \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k}$$

#### *Контрольні питання*

1. Яку основну ідею використав А.Фік при виведенні рівнянь дифузії?
2. Порівняти закони Фур'є та Ома, визначити коефіцієнт теплопровідності та питому електричну провідність.
3. Що таке густина потоку теплоти або густина потоку речовини?
4. Вивести перше рівняння Фіка. Визначити оператори градієнту та дивергенції.
5. Що таке коефіцієнт дифузії та від яких факторів він залежить? Одиниця виміру коефіцієнта дифузії.
6. Які значення має коефіцієнт дифузії для металів при кімнатній температурі та при температурі плавлення?
7. Що таке анізотропія дифузії? Для металів з якою ґраткою вона спостерігається?

8. Як виглядає перший закон Фіка для випадку наявності додаткової рушійної сили? Які приклади додаткової рушійної сили під дією зовнішніх або внутрішніх полів можете навести?

9. Які бувають типи коефіцієнтів дифузії? Чим відрізняються коефіцієнти взаємної дифузії від власних коефіцієнтів дифузії? Навести рівняння Даркена.

10. Дати визначення понять "самодифузія" та "гетеродифузія".

11. Що характеризує парціальний коефіцієнт дифузії? Яке рівняння задає зв'язок між власними і парціальними коефіцієнтами дифузії?

12. Вивести друге рівняння Фіка для одномірного випадку.

13. Як виглядає друге рівняння Фіка для випадку дифузії в об'ємі речовини?

14. Як виглядає оператор Лапласа в декартових, сферичних і циліндричних координатах.

## **Тема 1.2 Постановка початково-крайових задач тепло- та масопереносу**

### **1.2.1 Початкові, граничні умови та умови спряження на внутрішніх границях розділу**

*Друге рівняння дифузії являє собою диференціальне рівняння у частинних похідних.*

Важливо відзначити, що в об'ємі твердого тіла концентрація є безперервною функцією координат і часу: її перша похідна за часом, перші і другі похідні по  $x$ ,  $y$ ,  $z$  також безперервні.

Означені припущення не дійсні для *поверхні твердого тіла*, а також для внутрішніх поверхонь розділу і деякого моменту часу, з якого починається надходження речовини, що дифундує. В цих точках і в цей момент часу *кон-*

центрація та її похідні можуть зазнавати розриву. Це і спричиняє необхідність задавати початкові і граничні умови до другого рівняння Фіка, яким повинна задовільняти концентрація речовини, що дифундує, а також умови сполучення на внутрішніх границях розділу дифузійної системи [1].

Тобто **розв'язок дифузійної задачі** полягає у математичному описі системи, яка досліджується, і містить декілька етапів:

- 1) записати друге рівняння Фіка із врахуванням усіх діючих факторів;
- 2) сформулювати початкові, граничні та умови спряження до задачі, що розглядається;
- 3) вирішити рівняння дифузії для конкретних умов.

Рівняння дифузії вирішують різними методами. Основними являються метод розділення змінних (Фур'є), операційний метод (Лапласа), метод джерела (функцій Гріна).

Сформулювати **початкові умови** означає описати розподіл концентрації дифузанта в початковий момент часу ( $t = 0$ ). Наприклад, якщо в початковий момент часу в системі **А - В** концентрація компоненту **А** розподілена так, як представлено на рисунку 1.5, а, то початкова умова формулюється наступним чином:

$$C_A(x, 0) = \begin{cases} 1, & 0 < x < h \\ 0, & h < x < l \end{cases}$$

Для концентрації компоненту **В** в цьому випадку одержуємо:

$$C_B(x, 0) = \begin{cases} 0, & 0 < x < h \\ 1, & h < x < l \end{cases}$$

Якщо в початковий момент часу (рис. 1.5, б) концентрація розподілена відповідно до функції  $\varphi(x)$ , то

$$C_A(x, 0) = \varphi(x).$$

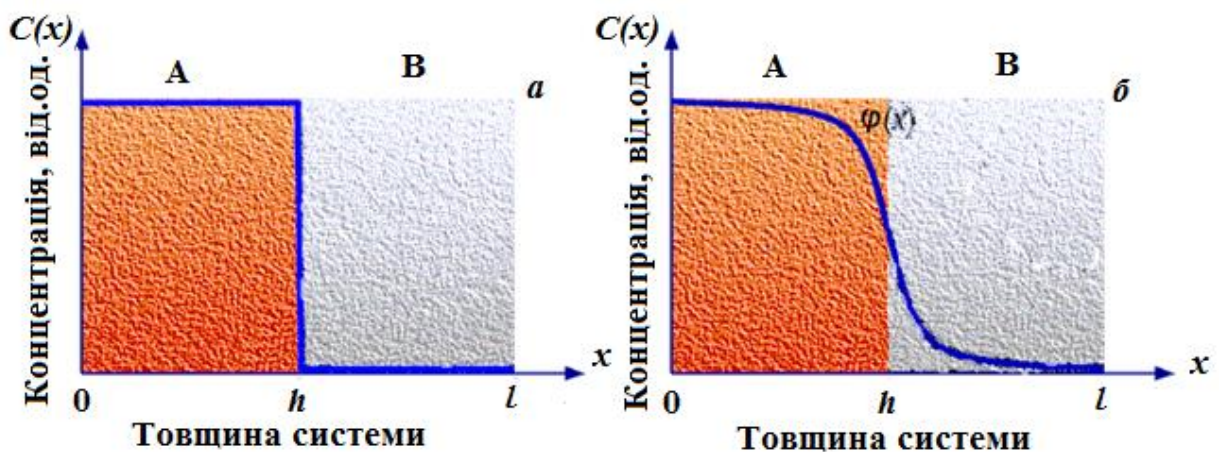


Рисунок 1.5 – Розподіл концентрації компоненту А в системі А-В у початковий момент часу для двох різних випадків

Можуть формулюватися і більш складні початкові умови. З метою їх формалізації (тобто подання в аналітичній формі) необхідно побудувати і проаналізувати фізичну модель дифузійної задачі.

**Граничні умови** – умови рівноваги дифузійних потоків на зовнішніх границях зразка. Звичайно розглядають такі дифузійні системи, розміри яких вздовж осі  $x$  значно перевищують відповідні розміри вздовж осей  $y$  і  $z$ . З цієї причини звичайно йдеться про умови на торцевих поверхнях зразка, наприклад, в т.т.  $x = 0$ ,  $x = l$ , тобто маються на увазі границі розділу дифузійної системи із оточуючим середовищем, якщо розміри зразка обмежені ( $0 < x < l$ ).

Граничні умови задають звичайно концентрацію на поверхні зразка (при цьому концентрацію розглядають як функцію часу, тобто в аналітичній формі відповідають на питання: чи змінюється концентрація з часом?), або задають потік крізь поверхні (тобто в аналітичній формі відповідають на питання: чи може дифузант проникнути крізь поверхню в зразок?).

Розглянемо **декілька прикладів граничних умов** в дифузійних задачах [1]. Нехай в системі немає потоку речовини через зовнішні границі, в цьому випадку граничні умови формулюються наступним чином

$$D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0; D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=1} = 0.$$

На зовнішніх границях зразка можуть відбуватися **адсорбція, випаровування, хімічні реакції**, що впливають на швидкість дифузії. Оскільки об'єднуються два процеси – дифузія і кінетичний процес на границі, необхідно ввести **ефективний коефіцієнт дифузії**

$$D^* = \frac{kD}{\frac{D}{L^2} + k}, \quad (1.23)$$

де  $k$  – кінетична константа, що характеризує швидкість процесу на границі дифузійної системи із зовнішнім середовищем;

$L$  – довжина дифузійного шляху  $\sim (Dt)^{1/2}$ , яка визначає середню відстань на яку пройшли дифундуючі атоми речовини **A** в зразок **B**.

Якщо  $L \ll$  розмірів зразка, то зразок нескінченний, і процеси, що відбуваються на зовнішніх границях зразка, не впливають на швидкість дифузії компонентів.

**Граничні умови типу А** – *дифузія здійснюється поволі, а кінетичний процес на поверхні швидко*, тобто  $D/L^2 \ll k$ . Тоді

$$L \rightarrow \infty; D^* = D. \quad (1.24)$$

В цьому випадку граничні умови наступні: концентрація на поверхні в найпростішому випадку постійна, в більш складному – залежить від часу:

$$C(0, t) = \text{const}1; C(l, t) = \text{const}2.$$

Процес відбувається за дифузійною кінетикою, і швидкість його визначається швидкістю дифузії.

**Граничні умови типу Б** – *дифузія відбувається швидко, а кінетичний процес на поверхні поволі*, тобто значення  $D$  велике, а значення  $L$  – набагато менше,  $D/L^2 \gg k$ . У цьому випадку

$$D^* \cong kL^2 \quad (1.25)$$

Граничні умови формуються як потік через поверхню

$$D \frac{\partial C}{\partial x} \bigg|_{x=0}^{x=l} = \text{const.}$$

За цих умов процес відбувається за граничною кінетикою і швидкість його визначається кінетичною константою.

**Граничні умови типу В** – на зовнішній границі зразка відбувається *випаровування в навколишнє середовище* з концентрацією дифузанта –  $C_0$ . При цьому потік через поверхню є пропорційним різниці концентрацій на границі і в середовищі, в якому здійснюється відпал

$$D \frac{\partial C}{\partial x} \bigg|_{x=0} = k(C_0 - C) \quad (1.26)$$

Для (3.4) існують два граничних випадки:

1) величина  $D$  велика, тоді  $k \rightarrow 0$ , дифузія здійснюється швидко, і рівняння (1.26) переходить в (1.25);

2) величина  $D$  незначна, тоді  $k \rightarrow \infty$ , дифузія здійснюється поволі і рівняння (1.26) переходить в (1.24).

Опис початкових умов і умов на поверхні не виключає необхідність визначення у формалізованому вигляді процесів, що здійснюються на внутрішніх границях розділу компонентів неоднорідної системи.

При дифузійному масопереносі на внутрішніх границях розділу можливе протікання деяких процесів (наприклад, утворення нової фази), які можуть призводити до:

- відмінності зустрічних потоків через границю розділу;
- стрибкоподібної зміни концентрації дифундуючої речовини на границі.

Тому **умови сполучення** зазвичай містять відповідь на питання: чи рівні зустрічні потоки дифузантив, а також про наявність стрибка концентрації на внутрішній границі розділу системи.

Якщо стрибка концентрації немає, то на границі розділу компонентів дифузійної системи не здійснюється утворення нових фаз.

Якщо розташування внутрішньої границі розділу співпадає з точкою  $x = h$ , то стрибок концентрації для випадку формування нової фази (рис. 1.6) задається наступним чином:

$$C(h - \delta) = C_1, \quad C(h + \delta) = C_2,$$

де  $\delta$  – нескінченно мала величина.

Необхідно також додати, що потік речовини **A** дорівнює потоку речовини **B**:

$$D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \Big|_{x = h - \delta} = D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \Big|_{x = h + \delta}.$$

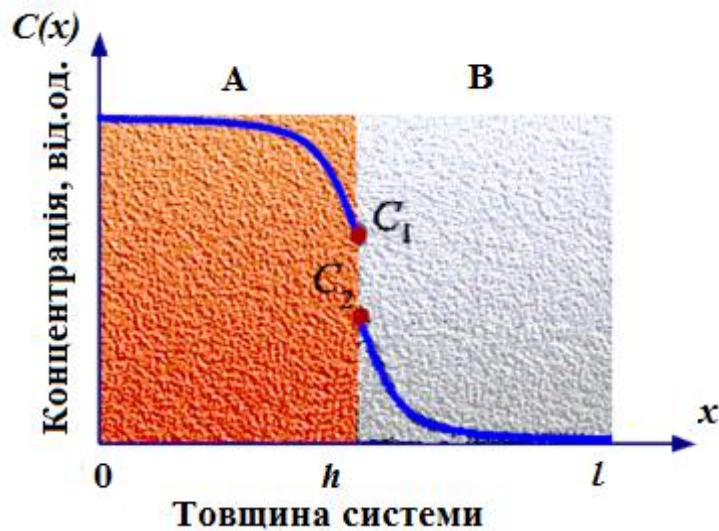


Рисунок 1.6 – Концентраційний розподіл у системі А-В з обмеженою розчинністю компонентів

### 1.2.2 Рівняння теплопровідності в найбільш загальному вигляді.

#### Постановка початково-крайових задач теплопереносу

Розглянемо постановку початково-крайових задач розповсюдження тепла [7]. В найбільш загальному вигляді рівняння теплопровідності в матеріальному середовищі, що займає область  $\Omega$ , обмежену поверхнею  $I$ , має вигляд:

$$c(x)\rho(x)\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} - \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T(x,t)) = F(x,t); \quad (1.27)$$

де  $x = (x_1, x_2, x_3)$  – точка у тривимірному евклідовому просторі;

$c(x)$  – питома теплоємність речовини,  $\left(\frac{\text{кДж}}{\text{кг К}}, \frac{\text{Дж}}{\text{кг К}}\right)$ ;

$\rho(x)$  – густина речовини;

$T(x,t)$  – температура речовини в точці  $x$  в момент часу  $t$ ;

$\lambda(x,U)$  – коефіцієнт теплопровідності;

$F(x,t)$  – потужність внутрішніх джерел теплоти,  $\left(\frac{\text{Вт}}{\text{м}^3}\right)$ .

Диференціальне рівняння теплопровідності повинно виконуватись в усіх точках  $x \in \Omega, t > 0$ .

Нагадаємо, що **теплоємність** – це кількість теплоти, що поглинається тілом при підвищенні його температури на 1 градус (1 °C чи 1 K).

Якщо коефіцієнт теплопровідності не залежить від температури, то  $\lambda(x, U) = \lambda(x)$ . При цьому рівняння (1.27) перетворюється у лінійне диференціальне рівняння.

Якщо досліджуваний об'єкт однорідне тіло, то  $c = \text{const}$ ;  $\rho = \text{const}$ ;  $\lambda = \text{const}$ . В цьому випадку рівняння (1.27) має вигляд

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \Delta T + f(x, t), \quad (1.28)$$

де  $a^2 = \lambda / (c\rho)$  – коефіцієнт температуропровідності;

$$f(x, t) = F(x, t) / (c \rho).$$

З метою однозначного опису процесу теплопереносу крім диференціального рівняння (1.28) необхідно сформулювати початкові і граничні умови.

**Початкова умова** для задачі розповсюдження тепла у просторі задає температуру в початковий момент часу  $t = 0$  у вигляді:

$$T|_{t=0} = \varphi(x)$$

якщо температура розподілена згідно функції  $\varphi(x)$ .

**Граничні умови** можна сформулювати наступним чином:

1) Задати температурний режим у випадку, якщо на границі  $I$  області  $\Omega$  тіла підтримується постійна температура  $\Psi$ . При цьому граничні умови є наступними

$$T(x, t)|_{x \in I} = \Psi$$

**Умови такого виду називаються умовами Диріхле або умовами першого роду.**

2) Задати тепловий потік через поверхню зразка у вигляді довільної функції  $q(x,t)$ . При цьому граничні умови мають вигляд

$$\lambda \frac{T(x,t)}{\partial \bar{n}} \Big|_{x \in I} = q(x,t),$$

де  $\bar{n}$  – зовнішня нормаль до поверхні.

У випадку, коли на границі тіла існує режим теплової ізоляції

$$\frac{T(x,t)}{\partial \bar{n}} \Big|_{x \in I} = 0.$$

**Такі умови називаються умовами Неймана, або умовами другого роду.**

3) У випадку, коли тіло знаходиться в просторі, що має певну температуру, на границі тіла здійснюється *конвективний теплообмін за законом Ньютона*

$$q_1(x,t)|_{x \in I} = \beta(T_1(x,t) - T(x,t)), \quad (1.29)$$

де  $q(x,t)$  – тепловий потік;

$\beta$  – коефіцієнт тепловіддачі;

$T_1(x,t)$  – температура навколишнього простору.

З іншого боку у відповідності до закону Фур'є за одиницю часу з одиниці площі границі в глибину тіла іде тепловий потік  $q_2(x,t)$

$$q_2(x,t)|_{x \in I} = \lambda \frac{T(x,t)}{\partial \bar{n}} \Big|_{x \in I}. \quad (1.30)$$

Потоки  $q_1(x,t)$  і  $q_2(x,t)$  повинні бути рівні, тому з формул (1.29) і (1.30) одержуємо:

$$\lambda \frac{T(x,t)}{\partial \bar{n}} \Big|_{x \in I} = \beta(T_1(x,t) - T(x,t)). \quad (1.31)$$

Умови (1.31) називають **умовами Ньютона** або **умовами третього роду**.

Розглянемо конкретний приклад.

**Задача:** В тонкому однорідному стержні в початковий момент часу  $t = 0$  температура розподілена згідно функції  $\varphi(x)$ . Поставити початково-крайову задачу по визначенню температури  $T(x,t)$  при наступних умовах: на кінці  $x = 0$  підтримується постійна температура  $T_0$ , а на кінці  $x = l$  відбувається конвективний теплообмін із зовнішнім середовищем за законом Ньютона (температура середовища  $T_1$ ).

Рівняння Фур'є:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2},$$

де  $a^2$  – коефіцієнт температуропровідності або коефіцієнт теплової дифузії.

Початкова умова  $T(x,0) = \varphi(x)$ .

Граничні умови:

$$T(0, t) = \text{const} = T_0$$

Закон Ньютона для конвективного теплообміну на границі  $l$  тіла:

$$\lambda \frac{T(x, t)}{\partial \bar{n}} \Big|_{x=l} = \beta(T_1 - T_2)|_l.$$

де  $\beta$  – коефіцієнт тепловіддачі;

$T_1$  – температура навколишнього середовища;

$T_2$  – температура на кінці стержня.

Умови сполучення в даному випадку не розглядаються, так як середовище є однорідним.

### 1.2.3 Рівняння масопереносу в найбільш загальному вигляді. Постановка початково-крайових задач масопереносу

Процеси масопереносу в матеріальному середовищі, що займає область  $\Omega$ , обмежену поверхнею  $I$ , описуються наступним рівнянням [5]:

$$\rho(x) \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} + q(x)C(x, t) - \operatorname{div}(D \operatorname{grad} C(x, t)) = F(x, t) \quad (1.32)$$

де  $x = (x_1, x_2, x_3)$  – точка у тривимірному евклідовому просторі;

$C(x, t)$  – концентрація речовини;

$D$  – коефіцієнт дифузії;

$\rho(x)$  – густина;

$q(x)$  – коефіцієнт поглинання (наприклад, частинки дифундуючої речовини вступають в хімічну взаємодію з речовиною середовища, причому швидкість поглинання в кожній точці простору  $x$  пропорційна концентрації  $C(x, t)$  речовини, що дифундує);

$F(x, t)$  – густина джерел речовини, що дифундує.

Для однозначного опису задачі необхідно в аналітичній формі визначити початковий концентраційний розподіл і граничні умови на поверхні області.

**Початкова умова:**

$$C|_{t=0} = \varphi(x), \quad (1.33)$$

якщо концентрація речовини у початковий момент часу  $t = 0$  розподілена згідно функції  $\varphi(x)$ .

**Граничні умови** задають для 3 випадків:

1) на поверхні області підтримується *постійна концентрація*  $\Psi$  речовини, що дифундує;

$$C(x, t)|_{x \in I} = \Psi;$$

2) відомий *потік*  $q(x, t)$  речовини на границі області

$$D \frac{C(x, t)}{\partial \bar{n}} \Big|_{x \in I} = q(x, t), \quad (1.34)$$

де  $D$  – коефіцієнт внутрішньої дифузії.

Якщо, наприклад, *перенос маси через границю здійснюватися не може*, то

$$\frac{C(x, t)}{\partial \bar{n}} \Big|_{x \in I} = 0$$

3) Якщо дифузія через границю області здійснюється за законом, що подібний до закону Ньютона для конвективного теплообміну, тоді

$$D \frac{C(x, t)}{\partial \bar{n}} \Big|_{x \in I} = a(C_1(x, t) - C(x, t)). \quad (1.35)$$

де  $a$  – коефіцієнт, що характеризує імовірність проникнення атомів дифузанта через границю області, або коефіцієнт зовнішньої дифузії;

$C_1$  – концентрація речовини у зовнішньому середовищі.

Для перелічених випадків відповідну граничну задачу називають задачею Диріхле, задачею Неймана, або задачею Ньютона.

#### 1.2.4 Постановка початково-крайових задачі масопереносу (теплопереносу) для системи з $n$ -шарів

У багатьох практичних задачах існує необхідність охарактеризувати процеси масопереносу в плівкових системах, які складаються з  $n$ -шарів кінцевих розмірів.

Аналітичний опис масопереносу для багатошарової системи проведемо за наступних припущень [6]:

- всі компоненти шарів мають необмежену взаємну розчинність, тобто на границях розділу шарів нових фаз не утворюється;
- в системі відбувається дифузія за об'ємним механізмом (зерногранична дифузія відсутня);
- через зовнішні границі системи масообміну не існує, тобто границі дифузійно непроникні;
- коефіцієнти дифузії не залежать від концентрації і є постійними величинами в межах шарів.

Для системи з  $n$ -шарів **розв'язок 2-го рівняння Фіка** знаходять за допомогою методу розділення змінних шляхом інтегрування наступної початково-крайової задачі ( $\delta$  – границі розділу шарів)

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = D_{ik} \left( \frac{\partial^2 C_k}{\partial x^2} \right), \delta_{i-1} < x < \delta_i; i = 1, 2, \dots, n. \quad (1.36)$$

Інтегрування виконують при наступних умовах.

##### 1) початкова умова

$$C_k(x) = \begin{cases} C_0^k, & \delta_{k-1} < x < 0 \\ 0, & x \notin [\delta_{k-1}, \delta_k] \end{cases} \quad (1.37)$$

## 2) граничні умови

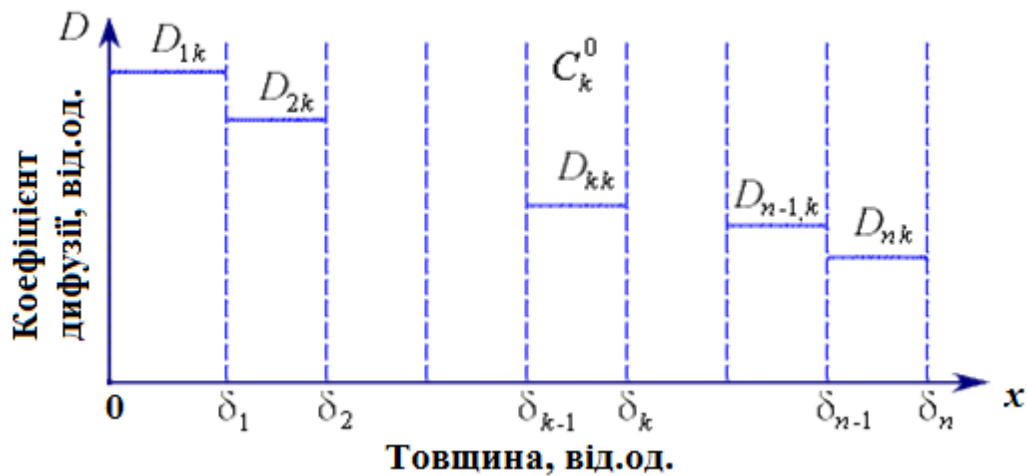
$$\frac{\partial C_k(0, t)}{\partial x} = 0; \quad \frac{\partial C_k(\delta_n, t)}{\partial x} = 0 \quad (1.38)$$

## 3) умови спряження

$$C_k(\delta_i - 0, t) = C_k(\delta_i + 0, t); \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (1.39)$$

$$D_{ik} \frac{\partial C_k}{\partial x} \Big|_{x = \delta_i - 0} = D_{i+1,k} \frac{\partial C_k}{\partial x} \Big|_{x = \delta_i + 0}$$

У наведених співвідношеннях  $C_k$  – концентрація речовини, початково накопиченої в довільному  $k$ -му шарі;  $D_{ik}$  – парціальні коефіцієнти дифузії ( $k \neq i$ ) і самодифузії ( $k = i$ ) речовини  $k$ -го шару в  $i$ -му шарі (рис. 1.7);  $C_k^0$  – концентрація  $k$ -ої речовини в початковий момент часу.



## Рисунок 1.7 – Парціальні коефіцієнти дифузії у багатошаровій системі

### *Контрольні питання*

1. Навести приклади класичних дифузійних дослідів. Які основні наслідки першого дослідів Робертс Аустіна?
2. З чого складається розв'язок дифузійної задачі? Початкові, граничні та умови сполучення.
3. З якою метою вводиться поняття “ефективного” коефіцієнту дифузії?
4. Надати характеристику граничних умов типу  $A$ ,  $B$ ,  $V$ .
5. Як виглядають граничні умови, коли на поверхні системи відбувається деякий кінетичний процес (адсорбція, випаровування і т.і.)?
6. Як визначається довжина дифузійного шляху?
7. Як виглядає концентраційний розподіл у системі  $A$ - $B$  з обмеженою розчинністю компонентів. Умови спряження.
8. Навести рівняння теплопровідності у найбільш загальному вигляді.
9. Що таке теплоємність? Що характеризує коефіцієнт температуропровідності і чим він відрізняється від теплопровідності.
10. Граничні умови Діріхле, Неймана та Ньютона.
11. Навести рівняння масопереносу у найбільш загальному вигляді.
12. Які основні припущення при аналітичному описі дифузії у системі з  $n$ -шарів?
13. Як враховується обмежена розчинність компонентів та залежність коефіцієнтів дифузії від концентрації при рішенні 2-го рівняння Фіка?

## **Тема 1.3 Аналітичні методи розв'язання другого рівняння Фіка**

### **1.3.1 Метод розділення змінних**

Після постановки початково-крайової задачі необхідно розв'язати друге рівняння Фіка. При цьому найчастіше використовується метод розділення змінних [7].

Функція двох змінних  $C(x,t)$  приймається у вигляді добутку двох функцій однієї змінної

$$C(x, t) = T(t)X(x). \quad (1.40)$$

З врахуванням цього друге рівняння Фіка приймає наступний вигляд

$$X(x) \frac{\partial T(t)}{\partial t} = DT(t) \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2}.$$

Функція  $T$  залежить від змінної  $t$  (часу), а функція  $X$  – тільки від координати  $x$ , тому

$$X(x) \frac{\partial T}{\partial t} = DT(t) \frac{\partial^2 X}{\partial x^2};$$

$$\frac{1}{D} \frac{1}{T(t)} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = \text{const}; \quad (1.41, \text{a})$$

$$\frac{1}{D} \frac{1}{T(t)} \frac{\partial T}{\partial t} = \text{const} = C; \quad \frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = \text{const} = C \quad (1.42, \text{б})$$

Позначимо сталу  $C = -\lambda^2$ , де  $\lambda$  – дійсне число.

Задача визначення функції двох змінних перетворюється на 2 задачі визначення функції однієї змінної. Інтегруючи рівняння перше (1.42, а), отримуємо

$$T(t) = T_0 \exp(cdt).$$

З часом функція  $T(t)$  повинна зменшуватись, бо дифузія зменшує концентраційну неоднорідність, тому  $C = -\lambda^2$

$$T(t) = T_0 \exp(-\lambda^2 Dt). \quad (1.43)$$

Розв'язуємо друге рівняння системи – (1.42, б)

$$\frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = -\lambda^2$$

Це – рівняння струни. Його розв'язком є лінійна комбінація функцій  $\sin(x)$  та  $\cos(x)$

$$X(x) = A \sin(\lambda x) + B \cos(\lambda x), \quad (1.44)$$

де  $A$  та  $B$  – константи.

Враховуючи (1.43) та (1.44), отримуємо шуканий результат:

$$C(x, t) = TX = (A' \sin(\lambda x) + B' \cos(\lambda x)) \exp(-\lambda^2 Dt). \quad (1.45)$$

$$A' = AT_0; B' = BT_0$$

Це рівняння є загальним розв'язком 2-го рівняння Фіка.

Частинні розв'язки можна знайти, визначивши значення  $A'$ ,  $B'$ ,  $\lambda$ . У найбільш загальному вигляді розв'язок являє собою нескінченний ряд, оскільки якщо розв'язок (1.45) має місце для довільного дійсного  $\lambda$ , то сума розв'язків з різними  $\lambda$  також є розв'язком 2-го рівняння Фіка:

$$C(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin(\lambda n) x + B_n \cos(\lambda n) x \exp(-\lambda^2 n D t).$$

### 1.3.2. Операційний метод

Операційний метод розв'язання дифузійних задач полягає у наступному.

До кожного з членів рівняння дифузії і граничних умов застосовують інтегральне перетворення, у результаті якого замість рівняння і граничних умов щодо концентрації одержують рівняння і граничні умови щодо її зображення. Найбільш поширене *перетворення Лапласа*

$$F_L(s) = L(F(t)) = \int_0^{\infty} F(t) \exp(-st) dt.$$

де  $F(t)$  – оригінал функції;

$F_L(s)$  – її зображення;

$L$  – символ перетворення Лапласа.

Після перетворення дифузійне рівняння стає звичайним диференціальним рівнянням, для якого знаходять зображення. До отриманого рівняння для зображення застосовують зворотне перетворення

$$F(t) = L^{-1}(F_L(s)) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} F_L(s) \exp(st) ds,$$

де значення  $\sigma$  варто вибирати таким, щоб всі особливі точки функції  $F_L(s)$  знаходилися ліворуч від інтервалу інтегрування.

Цей метод використовують у випадках, коли зображення функцій можна знайти в довіднику. Для розв'язання дифузійних задач використовується також перетворення *Лапласа-Карсона*:

$$F_{LC}(s) = s \int_0^{\infty} F(t) \exp(-st) dt$$

і відповідне йому зворотнє перетворення

$$F(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \exp(st) \frac{F_{LC}(s)}{s} ds .$$

### 1.3.3 Метод джерел

Метод джерел застосовують, коли дифузant у початковий момент часу знаходиться в нескінченно малій області. Функцію Гріна на нескінченній прямій

$$G(x, x', t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - x')^2}{4Dt}\right)$$

називають *фундаментальним розв'язком рівняння дифузії*. Ця функція характеризує концентрацію дифузанта в точці  $x$  у момент часу  $t$ , якщо в початковий момент  $t = 0$  у точці  $x'$  виділяється одинична кількість дифузанта.

#### *Контрольні питання*

1. Як використовується метод розділення змінних при розв'язанні 2-го рівняння Фіка?
2. Навести загальний розв'язок 2-го рівняння Фіка, одержаний методом розділення змінних.
3. В чому полягає операційний метод? Розкрити зміст перетворення Лапласа.
4. Які особливості застосування методу джерел? Як застосувати функцію Гріна на нескінченній прямій.

5. Що характеризує фундаментальний розв'язок рівняння дифузії.

## **Тема 1.4 Розв'язки другого рівняння Фіка**

### **1.4.1 Основні типи розв'язків другого рівняння Фіка. Функція помилок**

Існують чотири основні типи розв'язків 2-го рівняння Фіка [1, 8, 9]:

- 1) джерелоподібні розв'язки;
- 2) розв'язки в вигляді функції Крампа (функції помилок);
- 3) розв'язки з експонентами;
- 4) розв'язки для стаціонарних задач.

**У випадку джерелоподібних розв'язків** розподіл концентрації дифундуючого елементу з часом описує функція:

$$C(x, t) \cong (4\pi Dt)^{-1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

Оскільки  $\int_{-\infty}^{\infty} C(x, t) dx \approx 2\sqrt{(\pi D)}$  для всіх  $t > 0$ , цей розв'язок відповідає дії джерела дифузанта, що виділяє пропорційну  $2(\pi D)^{1/2}$  кількість речовини з одиниці площі у площині  $x = 0$  в момент часу  $t = 0$ .

**Розв'язки у вигляді функції помилок (error function):**

$$C(x, t) \cong \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

**Функцію помилок визначають наступним чином:**

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\zeta^2) d\zeta.$$

Зкоректована (corrected error function) функція помилок:

$$\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z).$$

Властивості функції помилок:

$$\operatorname{erf}(0) = 0, \operatorname{erf}(\infty) = 1, \operatorname{erf}(-z) = -\operatorname{erf}(z).$$

Функцію помилок, що зустрічається у багатьох дифузійних задачах, не представляється можливим визначити звичайними методами інтегрального числення. Тому використовують методи наближених обчислень визначених інтегралів. Існують таблиці цієї функції та споріднених функцій, які використовуються при розрахунках.

При  $z \ll 1$  функцію помилок можна апроксимувати рядом:

$$\operatorname{erf}(z) \cong \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n z^{2n+1}}{(2n+1)n!}.$$

Розв'язки 2-го рівняння Фіка, які містять у собі  $\operatorname{erf}(z)$ , характерні для задач дифузії у необмежене або напівобмежене тіло через поверхню, на якій підтримується постійна концентрація.

Графік функції  $\operatorname{erf}(z)$  наведено на рисунку 1.8.



Рисунок 1.8 – Графік функції  $\text{erf}(z)$

Для тіл скінченних розмірів характерні **розв'язки 2-го рівняння Фіка з експонентами:**

$$C(x, t) = B \exp(A^2 Dt \pm Ax),$$

де  $A$  та  $B$  – дійсні або комплексні сталі.

Методом підстановки цієї функції можна побачити, що вона задовільняє другому рівнянню Фіка. Оскільки  $A$  та  $B$  можуть бути мінімальними, розв'язки цього типу можуть виражатися через лінійну комбінацію функцій  $\sin(x)$  та  $\cos(x)$ .

Нарешті, якщо задача стаціонарна, тобто відсутня залежність концентрації дифундуючої речовини від часу, то розв'язок 2-го рівняння Фіка може бути представлений у вигляді:

$$C(x, t) = ax + b$$

Такі задачі характерні для випадків, коли концентрація дифундуючої речовини на одному кінці зразка менше, ніж на іншому для довільного моменту часу.

Розглянемо деякі конкретні розв'язки 2-го рівняння Фіка, що найчастіше використовуються в експериментальній практиці.

### 1.4.2 Дифузія в необмежений зразок з миттєвого джерела

Розв'язок 2-го рівняння Фіка для випадку дифузії в необмежений зразок  $(-\infty < x < +\infty)$  з нульовою початковою концентрацією дифузанта  $(C(x,0) = 0)$  з безмежно тонкого шару (миттєве джерело потужністю  $q$  в точці  $x_0$ ) є наступним [1, 5, 6]

$$C(x, t) = \frac{q}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{4Dt}\right) \quad (1.46)$$

Графічну інтерпретацію формули (1.46) подано на рисунку 1.9.

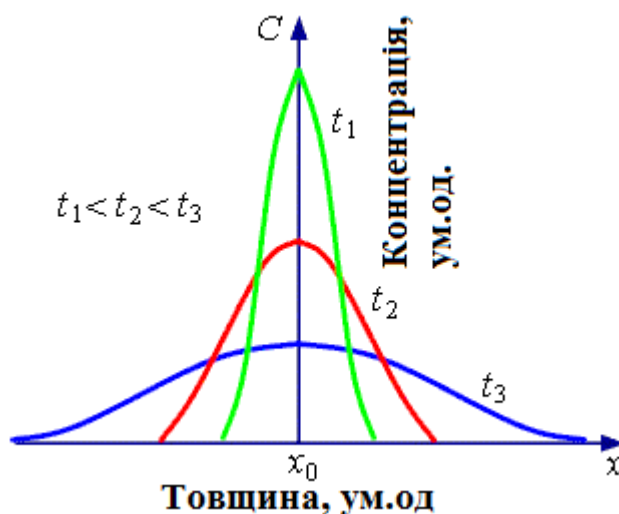


Рисунок 1.9 – Концентраційні залежності для дифузії речовини з нескінченно тонкого шару в необмежений зразок

Площа під кожною кривою на рисунку 1.9 відповідає  $q$  – потужності дифузійного джерела. Максимум залежностей зменшується у відповідності до закону  $-t^{-1/2}$ .

Дифузія речовини, що поширюється по площині з точкового джерела, яке знаходиться в точці  $r = 0$ , на відстані  $r$  від джерела в момент часу  $t$  задається наступним розв'язком другого рівняння Фіка

$$C(r, t) = \frac{q}{4\pi Dt} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right). \quad (1.47)$$

У точці  $r = 0$  концентрація зменшується за законом  $C \sim t^{-1}$ .

Для дифузії речовини з аналогічного точкового джерела, яке знаходиться в об'ємі, одержано наступний розв'язок

$$C(r, t) = \frac{q}{8(\pi Dt)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right). \quad (1.48)$$

### 1.4.3 Дифузія в необмежений зразок з шару визначеної товщини

Розглянемо випадок дифузії в необмежений зразок ( $-\infty < x < +\infty$ ) з початковою концентрацією  $C(x, 0) = 0$  із шару скінченної товщини ( $-a < x < a$ ), що містить у початковий момент часу дифундуючу речовину з постійною концентрацією  $C_0$  ( $C = 0$  при  $|x| > a$ ,  $t = 0$ ). Розв'язок 2-го рівняння Фіка буде наступним [1, 5, 6]

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left( \operatorname{erf}\left(\frac{a-x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{a+x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right). \quad (1.49)$$

Графічну інтерпретацію подано на рисунку 1.10.

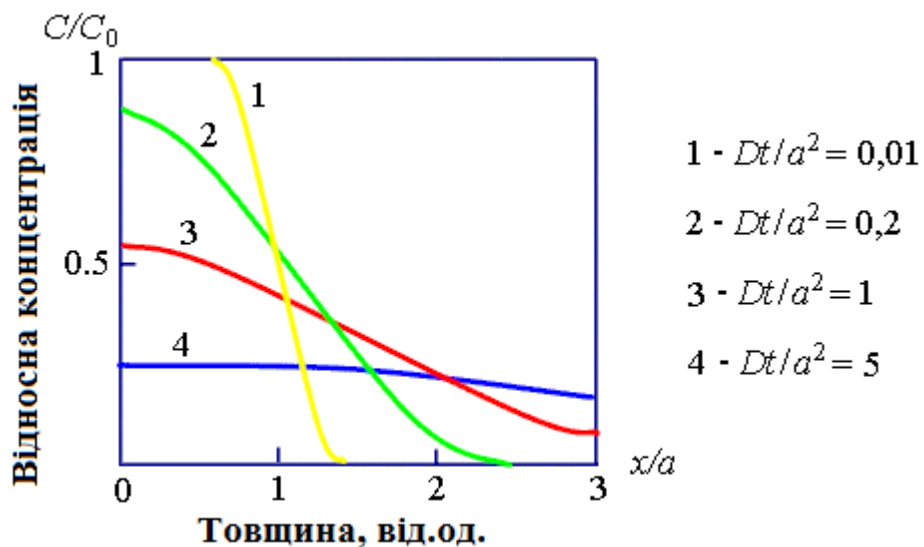


Рисунок 1.10 – Концентраційні залежності для дифузії речовини з шару скінченної товщини в необмежений зразок

#### 1.4.4 Дифузія в напівобмежений зразок з іншого напівобмеженого зразка

Дифузія у напівобмежений зразок ( $0 < x < +\infty$ ) з нульовою початковою концентрацією ( $C(x, 0) = 0$ ) з іншого напівобмеженого зразка ( $-\infty < x < 0$ ) з початковою концентрацією  $C_0$  задається наступним розв'язком 2-го рівняння Фіка [1, 5, 6]

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right). \quad (5.5)$$

Розподіл концентрації дифузанта у різні моменти часу, що моделюється розв'язком (1.50), наведено на рисунку 1.11.

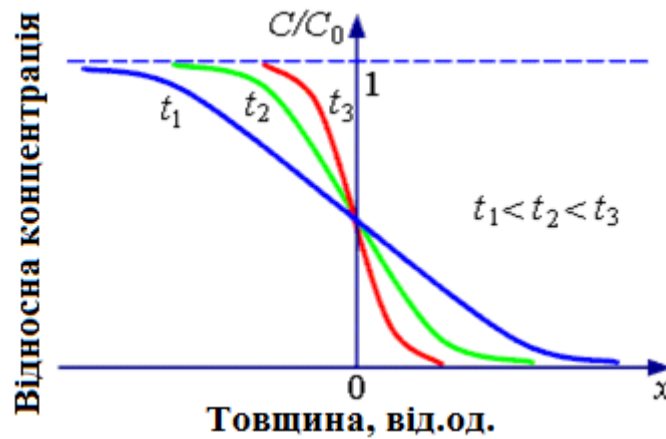


Рисунок 1.11 – Концентраційні залежності для двох напівобмежених зразків

#### 1.4.5 Дифузія в напівобмежений зразок крізь поверхню

Дифузія речовини у напівобмежений зразок ( $0 < x < +\infty$ ) з нульовою початковою концентрацією ( $C(x, 0) = 0$ ) через поверхню ( $x = 0$ ), на якій підтримується постійна концентрація  $C_0$ , що не залежить від часу, описується наступним чином [1, 5, 6]

$$C(x, t) = C_0 \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right). \quad (1.51)$$

**Зворотна задача** – дифузія з напівобмеженого зразка з початковою концентрацією речовини  $C_0$  через поверхню ( $x=0$ ) у середовище, яке не містить речовини. Процес відбувається таким чином, що на поверхні зразка підтримується нульова концентрація речовини  $C(0, t) = 0$ . Для цього випадку маємо наступний розв'язок

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (1.52)$$

Кількість речовини, яка пройшла через одиницю площі поверхні за час  $t$ , – це інтеграл за часом від потоку  $j$

$$q = \int_0^t j dt = -D \int_0^t \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} dt = \left( \frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) C_0 \sqrt{Dt} \quad (1.53)$$

Досить часто розглядається задача дифузії з напівобмеженого зразка з початковою концентрацією  $C_0$  через поверхню ( $x = 0$ ), на якій має місце масообмін, тобто реалізуються крайові умови типу  $B$

$$-\frac{\partial C}{\partial x} + hC = 0,$$

де  $h = k/D$ .

В цьому випадку розв'язок другого рівняння Фіка має наступний вигляд

$$\frac{C}{C_0} = \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \exp(hx + h^2 Dt) \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + h\sqrt{Dt} \right) \quad (1.54)$$

На поверхні концентрація змінюється у відповідності до закону

$$\frac{C(0, t)}{C_0} = \exp(h^2 Dt) \operatorname{erfc}(h\sqrt{Dt}).$$

**Зворотна задача** полягає у дифузії із середовища з постійною концентрацією у напівобмежений зразок з нульовою концентрацією при граничних умовах типу  $B$ :

$$\frac{C}{C_0} = \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) - \exp(hx + h^2 Dt) \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + h\sqrt{Dt} \right) \quad (1.55)$$

Цей розв'язок можна представити у вигляді функції таких безрозмірних параметрів, як  $x/2(Dt)^{1/2}$ ,  $h/(Dt)^{1/2}$ ,  $hx$  (рис. 1.12).

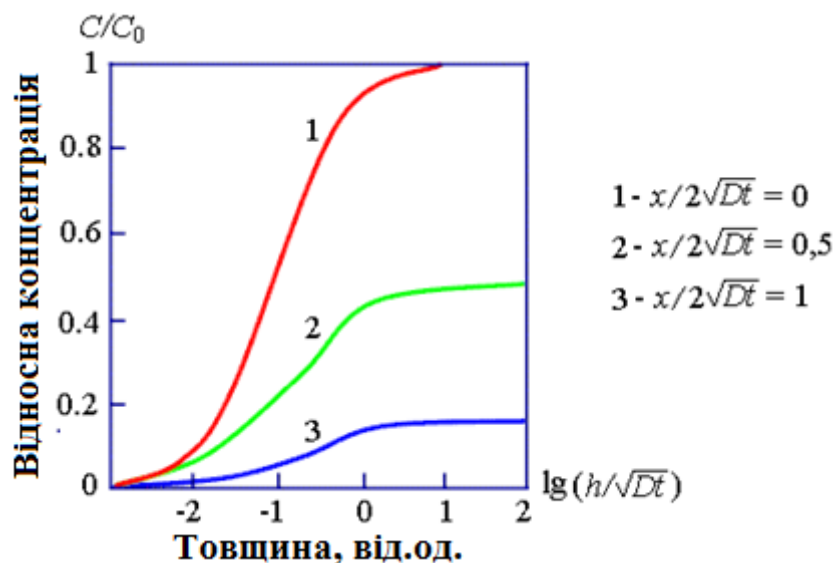


Рисунок 1.12 – Розподіл концентрації дифузанта в напівобмеженому зразку при масообміні на його поверхні. Числа над кривими відповідають значенням  $x/2(Dt)^{1/2}$

#### 1.4.6 Дифузія в пластину крізь поверхню

Дифузія у зразок кінцевих розмірів  $(0, l)$  з нульовою початковою концентрацією дифузанта і постійною його концентрацією  $(C_0)$  на кінцях відбувається за законом [1, 7]

$$\frac{C(x, t)}{C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{l^2}\right) \sin\left(\frac{(2n+1)\pi x}{l}\right) \quad (1.56)$$

На рисунку 1.13 наведено розподіл дифузанта в пластині  $(-l, l)$ . Оскільки задача симетрична, показано половину пластини  $(x > 0)$ .

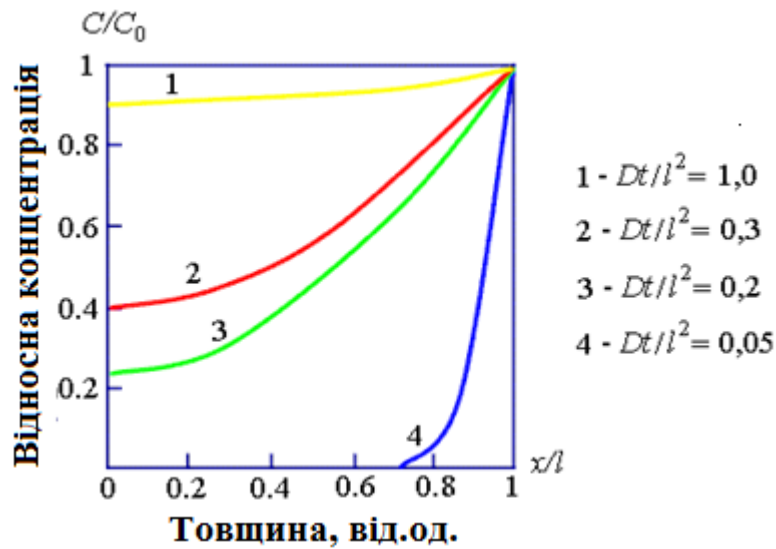


Рисунок 1.13 – Концентраційні криві для дифузії речовини крізь поверхню пластини  $(-l, l)$  з нульовою початковою концентрацією та постійною концентрацією  $(C_0)$  на кінцях

Кількість речовини, що проникла за час  $t$  через поверхню площею  $S$

$$\frac{q(l, t)}{C_0 l s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{l^2}\right) \quad (1.57)$$

Якщо  $t \geq 0.05 l^2/D$  з точністю до 1% виконується співвідношення

$$\frac{C(x, t)}{C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{l^2}\right) \sin \frac{\pi x}{l}. \quad (1.58)$$

**Зворотна задача.** У випадку, коли речовина виходить з пластини, з постійною початковою концентрацією дифузанта, через границі  $(x = 0, x = l)$ , на яких підтримується нульова концентрація, розв'язком 2-го рівняння Фіка є наступний вираз

$$C(x, t) = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{l^2}\right) \sin \frac{(2n+1)\pi x}{l}, \quad (1.59)$$

Якщо на границях  $(x \pm l)$  реалізується умова *типу В* (відбувається масообмін із середовищем з нульовою концентрацією дифундуючої речовини), то

$$\frac{C}{C_0} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2lh \cos\left(\frac{a_n x}{l}\right) \sec(a_n)}{lh(lh+1) + a_n^2} \exp\left(-\frac{a_n^2 Dt}{l^2}\right). \quad (1.60)$$

де  $a_n$  – додатні корені рівняння  $\alpha \operatorname{tg}(\alpha) = lh$ .

Якщо  $q$  – кількість речовини, котра витрачається одиницею поверхні пластини товщиною  $2l$ , при цьому початкова концентрація дорівнює  $C_0$ , а кількість речовини –  $q_0$ ,  $lh = 0,05; 1,0; 10$ , то часові залежності концентрації будуть мати вигляд кривих, що зображені на рисунку 1.14.

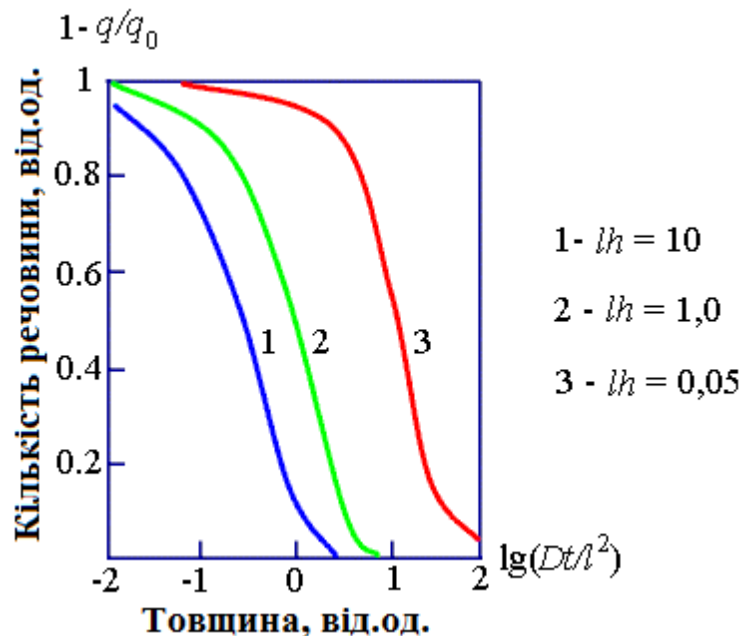


Рисунок 1.14 – Кількість речовини, що витрачається одиницею поверхні пластини товщиною  $2l$  із початковою концентрацією  $C_0$  та початковою кількістю речовини  $q_0$

### 1.4.7 Дифузія у складній пластині

Розглянемо випадок дифузії у складній пластині  $(0, l)$ , коли початкова концентрація речовини складає  $C_0$  на відрізку  $(0, a)$  і дорівнює нулю в іншій частині пластини. При цьому виконуються такі граничні умови, які мають на увазі відсутність потоку крізь границі пластини. Розв'язок 2-го рівняння Фіка має наступний вигляд [1, 5-7]

$$C(x, t) = C_0 \frac{a}{l} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2C_0}{\pi n} \sin\left(\frac{\pi n a}{l}\right) \cos\left(\frac{\pi n x}{l}\right) \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 D t}{l^2}\right) \quad (1.61)$$

Якщо  $a \ll l$ ,  $\sin\left(\frac{\pi n a}{l}\right) \approx \left(\frac{\pi n a}{l}\right)$ , то

$$C(x, t) = C_0 \frac{a}{l} \left( 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{\pi n x}{l}\right) \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 D t}{l^2}\right) \right) \quad (1.62)$$

### 1.4.8 Дифузія в кулі

Розв'язок 2-го рівняння Фіка для стаціонарної задачі ( $\partial C / \partial t = 0$ ), яка розглядає дифузію речовини в кулі радіусу  $r$  є наступним [1, 6]

$$C(r) = B + \frac{A}{r}, \quad (1.63)$$

де  $A$  і  $B$  – константи, які залежать від граничних умов задачі.

Для випадку порожнистої кулі, усередині якої ( $r=a$ ) підтримується концентрація дифузанта  $C=C_1$ , а за межами якої ( $r=b$ ) – концентрація  $C=C_2$ , розв'язок буде таким

$$C(r) = \frac{aC_1(b-r) + bC_2(r-a)}{r(b-a)} \quad (1.64)$$

У випадку, коли відбувається *відтік речовини в середовище* через зовнішню поверхню кулі  $S$ , кількість видаленої речовини дорівнює

$$q(t) = -D \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=b} St$$

$$q(t) = 4\pi Dt \frac{ab}{b-a} (C_1 - C_2) \quad (1.65)$$

При цьому  $q \sim t$ .

Розглянемо *нестационарну дифузію шляхом випаровування, яке контролюється дифузією* із кулі радіусом  $b$ . Якщо  $C(r, 0) = C_0$  і  $C(b, t) = C_1$  (на поверхні підтримується постійна концентрація), то розв'язок 2-го рівняння Фіка може бути представлений у наступному вигляді

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 + \frac{2b}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin\left(\frac{\pi n r}{b}\right) \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 D t}{b^2}\right) \quad (1.66)$$

#### 1.4.9 Дифузія в циліндрі

Дифузія (радіального типу) у циліндрі нескінченної довжини (розв'язок стаціонарної задачі) виглядає так [1, 6]

$$C(r) = A + B \ln(r) \quad (1.67)$$

У випадку порожнистого циліндру з концентрацією дифузанта на внутрішній поверхні  $C(a) = C_1$ , а на зовнішній –  $C(b) = C_2$ :

$$C(r) = \frac{C_1 \ln\left(\frac{b}{r}\right) + C_2 \ln\left(\frac{r}{a}\right)}{\ln\left(\frac{b}{a}\right)} \quad (1.68)$$

Загальний розв'язок нестационарної задачі описується формулою (1.69):

$$C(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n J_0(a_n r) \exp(-a_n^2 D t), \quad (1.69)$$

де  $J_0(\alpha_n r)$  – функція Бесселя нульового порядку.

В окремому випадку однорідного розподілу  $C(r, 0) = C_0$ ,  $C(b, t) = 0$ :

$$C(r, t) = \frac{2C_0}{b} \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-a_n^2 D t) \frac{J_0(a_n r)}{a J_1(a_n b)}, \quad (1.70)$$

де  $J_1$  – функція Бесселя першого порядку;

$\alpha_n$  – корені рівняння  $J(b, \alpha_n) = 0$ .

#### 1.4.10 Задачі

**Задача 1.** Тонку плівку радіоактивної  $\text{Cu}^*$  електролітично нанесли на поверхню мідного зразка. Після відпалу при постійній температурі протягом 20 годин зразок розділили на шари, паралельні до поверхні, та виміряли радіоактивність кожного шару. Ця величина на різній глибині становила:

|        |     |     |     |     |     |
|--------|-----|-----|-----|-----|-----|
| х, мкм | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 |
|--------|-----|-----|-----|-----|-----|

|                                               |      |      |      |      |     |
|-----------------------------------------------|------|------|------|------|-----|
| $a, \text{ імп}/(\text{хв} \cdot \text{м}^2)$ | 5012 | 3981 | 2512 | 1413 | 525 |
|-----------------------------------------------|------|------|------|------|-----|

Знайти коефіцієнт самодифузії Cu, вважаючи зразок напівобмеженим, а радіоактивність – пропорційною концентрації ізотопу.

**Розв'язання.** Перше, що потрібно зробити при розв'язанні задач цього типу – вірно обрати розв'язок 2-го рівняння Фіка. У даному випадку використовуємо розв'язок для миттєвого джерела дифузанта (1.46):

$$C(x, t) = \frac{q}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{4Dt}\right).$$

Оскільки плівка  $\text{Cu}^*$  знаходиться на поверхні, а не в об'ємі зразка, то  $x_0=0$  і розв'язок спрощується

$$C(x, t) = \frac{q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right).$$

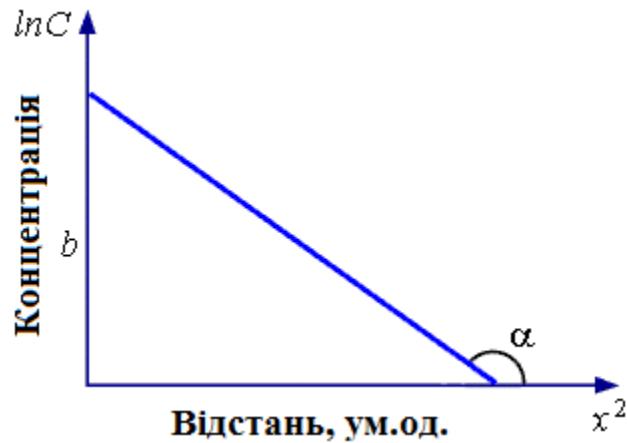
При розв'язанні дифузійних задач з експонентами, необхідно прологарифмувати рівняння

$$\ln(C(x, t)) = \ln\left(\frac{q}{\sqrt{\pi Dt}}\right) + \ln\left(\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)\right).$$

Отримуємо рівняння прямої  $y = ax' + b$ , де

$$y = \ln(C(x, t)); \quad a = -\frac{1}{4Dt}; \quad x' = x^2; \quad b = \ln\left(\frac{q}{\sqrt{\pi Dt}}\right)$$

Якщо ми побудуємо експериментальні дані у координатах  $\ln C = f(x^2)$ , то отримаємо пряму. Схематично вона показана на рисунку нижче.



Оскільки задача модельна, точки співпадуть з прямою. В реальних умовах точки були б розташовані навколо прямої. Як провести пряму у цьому випадку? Методом найменших квадратів – константи  $a$  та  $b$  знаходять із умови, що сума квадратів відхилень повинна бути мінімальною.

$$\text{Знаходимо } \operatorname{tg} \alpha = -\frac{1}{4Dt}.$$

І таким чином одержуємо шукане значення коефіцієнту дифузії

$$D = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha 4t} = 2,6 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}.$$

**Задача 2.** Речовина, яку нанесено на поверхню напівобмеженого зразка, дифундує всередину. Знайти значення  $x_0$ , при якому кривизна концентраційної залежності  $C(x)$  дорівнює нулю та співставити це значення з величиною середньоквадратичного зміщення атомів за цей час  $\langle x \rangle = (2Dt)^{1/2}$ . Оцінити частку від первинно нанесеної кількості речовини, яка продифундувала за час  $t$  на відстань, більшу за подвоєну середньоквадратичну.

Для вирішення задачі застосуємо розв'язок 2-го рівняння Фіка для миттєвого джерела дифузанта, що знаходиться на поверхні напівобмеженого зразка

$$C(x, t) = \frac{q_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

Кривизна концентраційного профілю дорівнює нулю, якщо виконується рівність

$$\left. \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right|_{x_0} = 0$$

Нам необхідно знайти значення  $x_0$ . Візьмемо першу похідну від концентрації

$$\frac{dC}{dx} = \frac{q_0}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \cdot \left(-\frac{2x}{4Dt}\right).$$

Друга похідна буде дорівнювати

$$\begin{aligned} \frac{d^2 C}{dx^2} &= \frac{q_0}{\sqrt{\pi Dt}} \left( \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \left(-\frac{2x}{4Dt}\right)^2 + \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \left(-\frac{2}{4Dt}\right) \right) = \\ &= \frac{q_0 x^2}{4D^2 t^2 \sqrt{\pi Dt}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} - \frac{q_0}{2Dt \sqrt{\pi Dt}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} = \\ &= \frac{q_0 e \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}}}{2Dt \sqrt{\pi Dt}} \left( -\frac{x^2}{2Dt} + 1 \right). \end{aligned}$$

$$\text{Знаходимо } \left. \frac{d^2 C}{dx^2} \right|_{x_0} = 0 \quad \text{тобто } x_0 = \sqrt{2Dt} = \langle x \rangle$$

Тепер необхідно визначити кількість речовини  $q'$ , що продифундувала за час  $t$  на відстань, більшу ніж  $2\langle x \rangle$ ., а після цього знайти відношення  $q'/q_0$ . Спочатку знаходимо  $q'$

$$\begin{aligned}
 q' &= \int_{2\sqrt{2Dt}}^{\infty} C(x,t)dx = q_0 - \int_0^{2\sqrt{2Dt}} C(x,t)dx = \\
 &= q_0 - \int_0^{2\sqrt{2Dt}} \left( \frac{q_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \right) dx = \\
 &= q_0 - \frac{q_0}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\sqrt{2}} \exp(-\xi^2) 2\sqrt{Dt} d\xi = \\
 &\quad \left| \xi = \frac{x}{\sqrt{4Dt}}, x = 2\xi\sqrt{Dt}, d\xi = \frac{dx}{2\sqrt{Dt}} \right| \\
 &= q_0 - \frac{q_0 2\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\sqrt{2}} \exp(-\xi^2) d\xi = \\
 &= q_0 - q_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{2}} \exp(-\xi^2) d\xi = \\
 &= q_0 - q_0 \operatorname{erf}(\sqrt{2}) = q_0(1 - \operatorname{erf}(\sqrt{2})) = q_0 \operatorname{erfc}\sqrt{2}
 \end{aligned}$$

Таким чином одержуємо шуканий результат:

$$\frac{q'}{q_0} = \frac{q_0 \operatorname{erfc}\sqrt{2}}{q_0} \approx 0,045$$

**Задача 3.** Напівобмежений зразок сплаву Fe-C містить спочатку 1% (за масою) вуглецю. Після відпалу при постійній температурі протягом 20 годин у вакуумі зразок втрачає 0,376 г вуглецю. Розрахувати коефіцієнт дифузії вуглецю та його концентрацію на глибині 100 мкм від поверхні, вважаючи

що дифузія відбувається перпендикулярно до поверхні  $S = 80 \text{ см}^2$  та концентрація вуглецю на поверхні дорівнює нулю. Густина зразка дорівнює густині чистого заліза  $\rho = 7,8 \text{ г/см}^3$ .

Скористаємось розв'язком 2-го рівняння Фіка для випадку дифузії речовини з напівобмеженого зразка через його поверхню у навколишнє середовище

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right).$$

Кількість дифузанта, що надходить у середовище за час  $t$  через одиницю поверхні, дорівнює

$$q = \int_0^t j dt = - \int_0^t D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} dt = \frac{2}{\sqrt{\pi}} C_0 \sqrt{Dt}.$$

Враховуючи густину зразка та площу поверхні, з якої відбувається десорбція вуглецю, одержуємо значення коефіцієнту дифузії вуглецю та його концентрації

$$\frac{q}{pS} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} C_0 \sqrt{Dt}; D = \frac{\frac{q^2}{S^2} \cdot \pi}{C_0^2 4tp^2};$$

$$D = \frac{\frac{0.376^2}{80^2} \cdot 3,14}{10^{-4} \cdot 4 \cdot 7,2 \cdot 10^4 \cdot 7,8^2} = 3,8 \cdot 10^{-8} (\text{см}^2/\text{с}).$$

$$C(x, t) = 1\% \operatorname{erf} \frac{0,01}{2\sqrt{3,8 \cdot 10^{-8} \cdot 7,2 \cdot 10^4}} = \operatorname{erf}(0,1) \approx 0,1\%.$$

*Контрольні питання*

1. Які найбільш розповсюджені розв'язки 2-го рівняння Фіка?

2. Що таке “функція помилок” і як вона використовується при розв'язанні дифузійних задач?
3. В чому полягає особливість стаціонарних задач. Чи задаються початкові умови в такому випадку і як виглядає 2-ге рівняння Фіка?
4. Навести розв'язок задачі дифузії в необмежений зразок з миттєвого джерела. Як змінюється розв'язок 2-го рівняння Фіка у випадку, коли джерело знаходиться на поверхні?
5. Навести розв'язок задачі дифузії в необмежений зразок з шару визначеної товщини.
6. Навести розв'язок задачі дифузії в напівобмежений зразок з іншого напівобмеженого зразка.
7. Навести розв'язок задачі дифузії в напівобмежений зразок крізь поверхню.
8. Навести розв'язок задачі дифузії в пластину крізь поверхню.
9. Навести розв'язок задачі дифузії у складній пластині.
10. Навести розв'язок задачі дифузії в кулі та в циліндрі. Розв'язки стаціонарних задач.

## **Тема 1.5 Залежність коефіцієнта дифузії від різних факторів**

### **1.5.1 Залежність коефіцієнта дифузії від температури. Формула Ареніуса**

Рівняння, яке задає залежність коефіцієнту дифузії від температури запропоновано Сванте Ареніусом і одержало назву закону Ареніуса:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії при температурі  $T$ ;

$D_0$  – передекспоненційний множник;

$E$  – енергія активації дифузії, що визначає зміну енергії, яка необхідна для стрибка атома з одного положення в інше;

$R$  – універсальна газова стала ( $R = 8,31$  Дж/моль·К).

Значення  $D_0$  та  $E$  визначаються графічно. У якості вихідних даних використовуються визначені якимось експериментальним методом значення коефіцієнту дифузії при різних температурах. Експериментальну залежність  $D(T)$  спрямляють в координатах  $\ln D$  та  $1/T$  (рисунок 1.15) та розраховують параметри  $D_0$  і  $E$

$$\ln D = \ln D_0 + \left( \frac{E}{RT} \right);$$

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E}{R}.$$

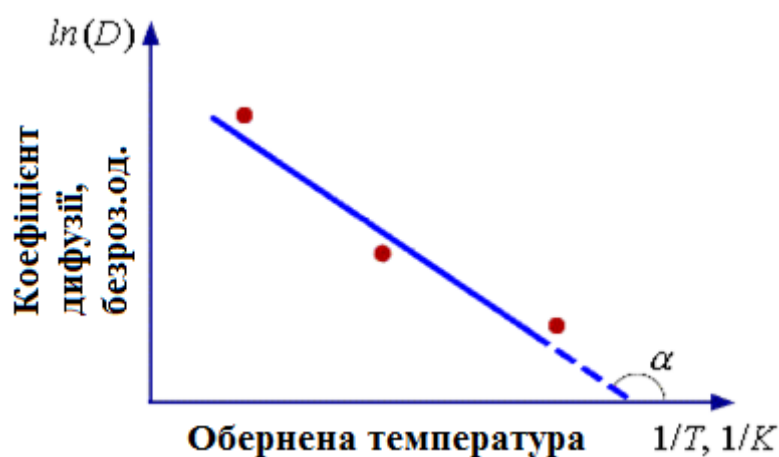


Рисунок 1.15 – Розрахунок  $D_0$  та  $E$  за експериментальними даними

Лінійну залежність  $\ln D = f(1/T)$  було підтверджено у багатьох експериментах [10]. Це свідчить, що  $D_0$  та  $E$  практично не залежать від температури.

Важливо відзначити, що ці виміри звичайно проводились за високих температур і в досить вузькому температурному інтервалі. Розширення інтервалу температур привело до численних відхилень від закону Ареніуса.

Причиною цих відхилень є насамперед накладення на об'ємну дифузію потоків по дефектних областях (шляхах прискореної дифузії чи шляхах "ко-

ротких циркуляцій", як їх називають, за аналогією із задачею електропровідності в неоднорідному зразку). Головними з них є границі зерен, потім – одиночні дислокації і більш складні дислокаційні утворення, границі фаз тощо.

Енергія активації дифузії по дефектних областях значно менше, ніж в об'ємі, тому при низьких температурах внесок відповідних дифузійних потоків стає помітним або навіть переважає. Накладення на об'ємну дифузію дифузії по дефектах приводить до помітних відхилень від закону Ареніуса в області низьких температур (рис. 1.16). Для виміру власне об'ємної дифузії залишається порівняно вузький інтервал, приблизно від  $0,7T_{пл}$  до  $T_{пл}$ , або проводити дослідження монокристалічних зразків.



Рисунок 1.16 – Залежність коефіцієнта дифузії від температури в об'ємі та по границях зерен

Незважаючи на вищесказане, слід констатувати, що для великої кількості систем, як при самодифузії, так і при дифузії в розведених розчинах, закон Ареніуса виконується, іноді в досить широкому інтервалі температур (наприклад, для домішок впровадження азоту чи вуглецю в  $Fe_{\alpha}$  – від кімнатної температури до  $700^{\circ}C$ ) з цілком задовільною точністю.

Можна, очевидно, стверджувати: якщо домінує єдиний механізм об'ємної дифузії та в досліджуваному інтервалі температур не відбувається фазових перетворень, то температурна залежність коефіцієнта дифузії підкоряється закону Ареніуса [11].

Температурна залежність коефіцієнту дифузії не враховує особливостей кристалічної будови. Цю залежність може бути застосовано для будь-якого випадку переносу (наприклад, передачі тепла).

### 1.5.2 Залежність коефіцієнту дифузії від атомного радіуса домішок

Закономірності дифузії домішок у твердих розчинах заміщення і втілення різні [12]. Залежності енергії активації різних домішок в золоті та міді від атомного діаметру домішок, наведені на рисунку 1.17, 1.18. Можна зробити висновок, що у твердих розчинах заміщення зі збільшенням атомного радіусу домішок коефіцієнт дифузії також збільшується, а енергія активації, відповідно, зменшується.

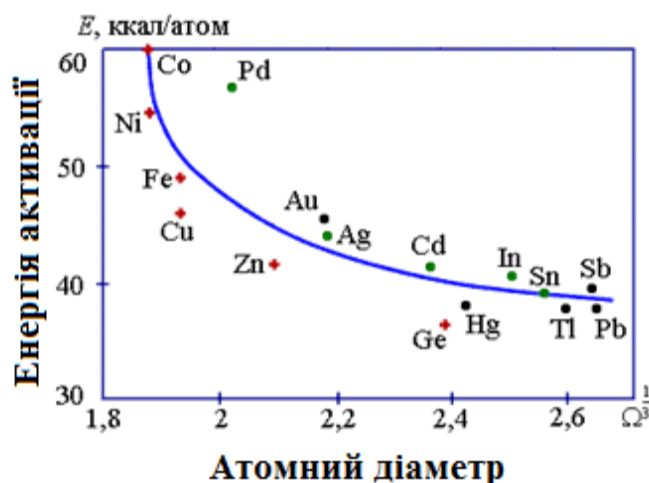


Рисунок 1.17 – Залежність енергії активації дифузії різних домішок в золоті ( $E$ ) від атомного діаметру домішок ( $\Omega$  - атомний об'єм)

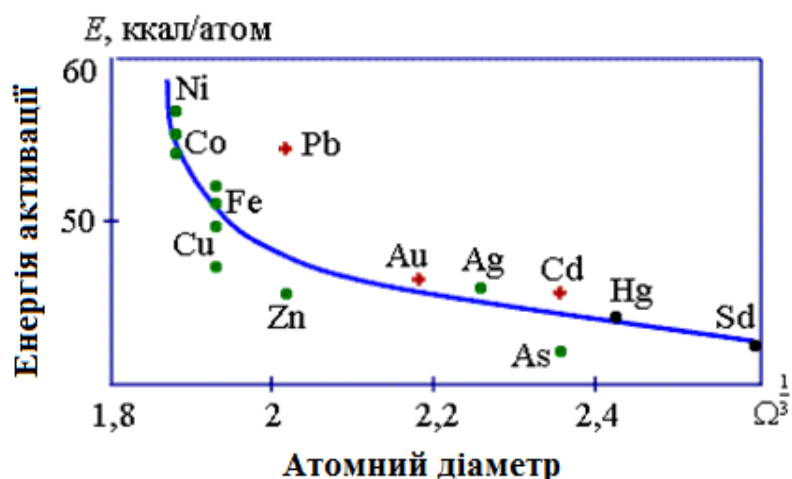


Рисунок 1.18 – Залежність енергії активації дифузії різних домішок в міді ( $E$ ) від атомного діаметру ( $\Omega$  – атомний об'єм)

У твердих розчинах втілення зі збільшенням атомного радіусу домішок енергія активації також збільшується, тобто швидкість дифузії зменшується.

Загальною закономірністю є те, що атоми втілення рухаються по міжвузловинах набагато швидше ніж атоми заміщення.

В таблиці 1.1 у якості прикладу наведено залежність енергії активації дифузії атомів втілення в  $\alpha$ -Fe від їх розміру (іонного радіусу).

Таблиця 1.1 – Зв'язок між енергією активації атомів втілення в  $\alpha$ -Fe та їх розміром

| Атом    | Радіус         |                                                     | $E$ , ккал/г-атом |
|---------|----------------|-----------------------------------------------------|-------------------|
|         | Ковалентний, Å | Іонний                                              |                   |
| Водень  | 0,28 Å         | 0,00(1 <sup>+</sup> )                               | 2,9               |
| Азот    | 0,70 Å         | 0,11(5 <sup>+</sup> )<br>0,13-0,16(3 <sup>+</sup> ) | 18,2              |
| Вуглець | 0,77 Å         | 0,15(4 <sup>+</sup> )                               | 20,1              |
| Бор     | 0,83 Å         | 0,20(3 <sup>+</sup> )                               | 20,3              |

\*у дужках вказані зарядові стани іонів.

### 1.5.3 Залежність коефіцієнту дифузії від різниці валентностей

На рисунку 1.19 наведено залежності енергій активації дифузії домішок у сріблі та міді від різниці валентностей  $\Delta Z$  між цими елементами та металом, в якому відбувається дифузія [1].

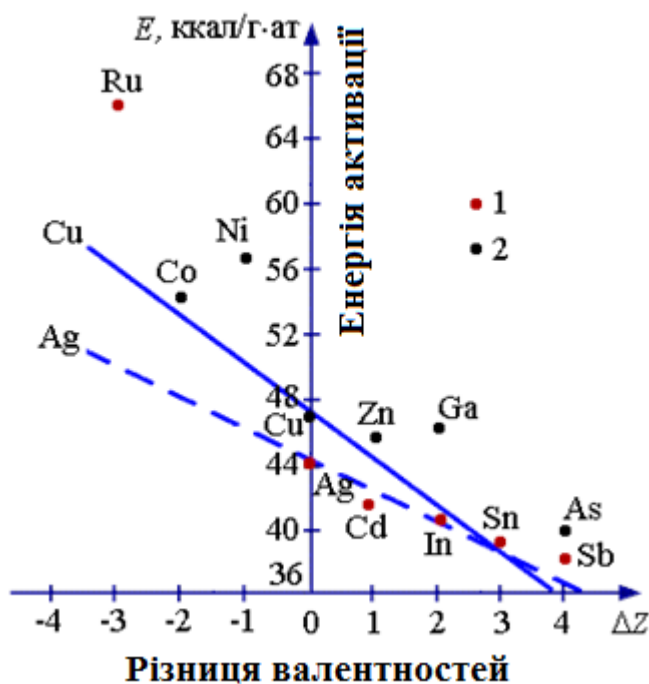


Рисунок 1.19 – Залежність енергії активації дифузії домішок у сріблі та міді від різниці валентностей

Можна бачити, що для одновалентних розчинників спостерігається лінійна залежність енергії активації домішок від різниці валентностей  $\Delta Z$ . Якщо  $\Delta Z > 0$ , то енергія активації для домішок менше за енергію активації самодифузії розчинника.

Результати експериментальних досліджень свідчать також, що метал з високою валентністю здатен розчинятися у металі з низькою валентністю у більшій кількості, ніж навпаки.

#### 1.5.4 Залежність коефіцієнту дифузії від концентрації

Коефіцієнт дифузії характеризується також концентраційною залежністю, яка визначається за експериментальними даними і є різною для різних систем [10-13]. Розглянемо експериментальні результати щодо визначення концентраційної залежності  $D(C)$  в бінарних металевих системах необмежених і обмежених твердих розчинів та простежимо деякі загальні закономірності цієї залежності.

Вперше залежність коефіцієнта дифузії від концентрації було знайдено Ж. Грубе та А. Еделє в 1932 р. (G. Grube, A. Yedele, Z. Electrochem. 1932, 38, 799). Вони встановили, що у випадку дифузії в системі Cu-Ni за температури 1025 °C значення  $D$  збільшується більш ніж у 10 разів при переході від сплавів збагачених нікелем, до сплавів з більшим (вище за 95%) вмістом міді. Аналогічну концентраційну зміну  $D$  було встановлено А. Еделє для систем Au-Ni, Au-Pd та Au-Pt. Результати для усіх чотирьох систем – Cu-Ni, Au-Ni, Au-Pd та Au-Pt – приведені на рисунку 1.20.

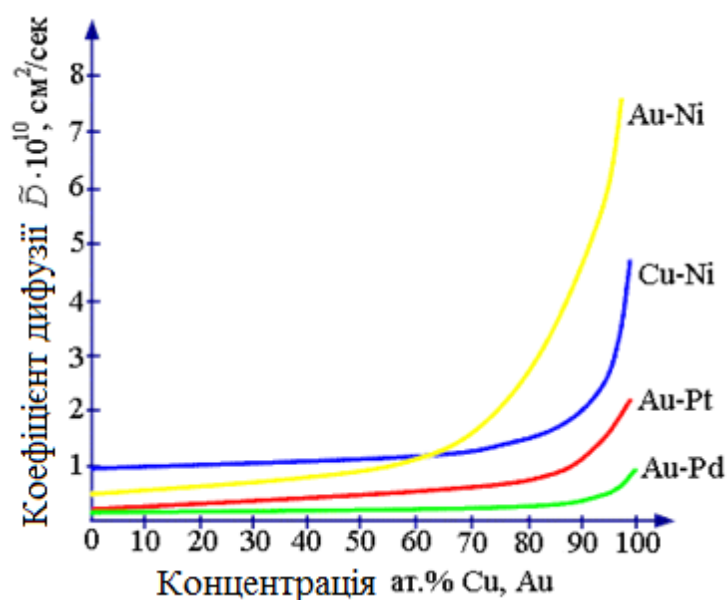


Рисунок 1.20 – Концентраційна залежність  $D$  для систем Cu-Ni, Au-Ni, Au-Pd, Au-Pt

Особливістю концентраційної залежності коефіцієнта взаємної дифузії в цих системах є те, що  $D$  збільшується зі збільшенням вмісту легкоплавкого компонента (Cu – в системі Cu-Ni, Au – в системах Au-Ni, Au-Pd, Au-Pt). Аналогічну особливість залежності  $D(C)$  було знайдено при вивченні взаємної дифузії в системі Ni-Co.

З'ясовано, що при переході від важкотопкого металу до більш легкоплавкого в системах Cu-Ni, Au-Ni з більшою різницею температур плавлення чистих металів ( $T_{\text{пл}}$  міді – 1083 °C,  $T_{\text{пл}}$  золота – 1063 °C,  $T_{\text{пл}}$  нікелю – 1452 °C) значення  $D$  збільшується майже на два порядки, а в системі Ni-Co з малою різницею температур плавлення чистих компонентів ( $T_{\text{пл}}$  нікелю – 1452 °C,  $T_{\text{пл}}$  кобальту – 1495 °C) – лише у три рази.

Система Cu-Ni, для якої Ж. Грубе і А. Еделе вперше виявили існування концентраційної залежності  $D$  пізніше багаторазово вивчалась науковцями.

Однак загальний характер зміни  $D$  був аналогічним: слабка залежність коефіцієнту дифузії від концентрації для сплавів з вмістом міді менш ніж 60 ат. % та подальше різке його зростання при збільшенні вмісту міді від 60 ат. % до 100 ат. %.

В системі Cu-Au для концентраційної залежності  $D$  характерною є наявність максимуму в області концентрацій золота (50-60) ат.%, що добре узгоджується з діаграмою плавлення системи Cu-Au, згідно якої мінімальну температуру плавлення (889 °C) мають сплави з вмістом золота 56,5 ат.% (рис. 1.21).

Таким чином, найбільш важлива особливість концентраційної зміни коефіцієнта взаємної дифузії у бінарних системах, що утворюють необмежені тверді розчини заміщення, полягає в не лінійності цієї залежності та в наявності на кривих  $D(C)$  максимумів та мінімумів.

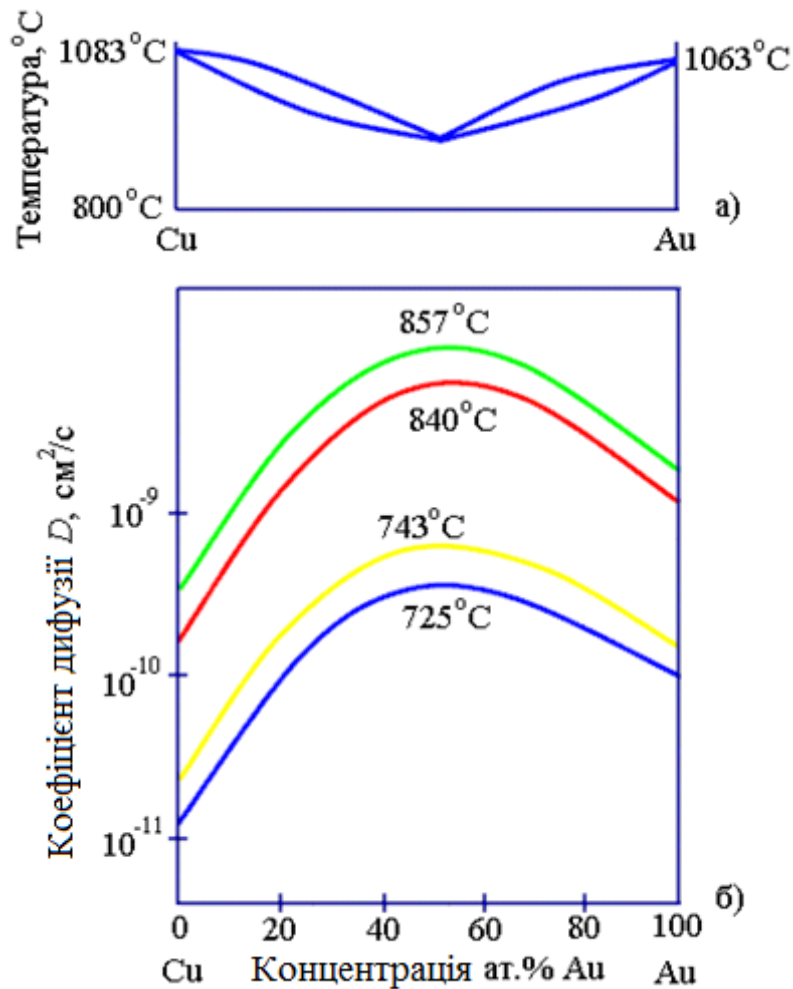


Рисунок 1.21 – Діаграма плавкості системи Cu-Au (а) та концентраційна залежність коефіцієнту дифузії (б)

Положення екстремумів на шкалі концентрацій визначається складом дифузійної пари та не залежить від температури і механізму дифузії; від температури залежить лише їх відносна величина, причому ця залежність виражена сильніше у випадку мінімумів.

Якщо для систем з необмеженою взаємною розчинністю компонентів характерні мінімуми та максимуми на кривих  $D(C)$ , то у випадку обмежених твердих розчинів залежність  $D(C)$  змінюється з концентрацією монотонно, але не завжди лінійно (рис. 1.22).

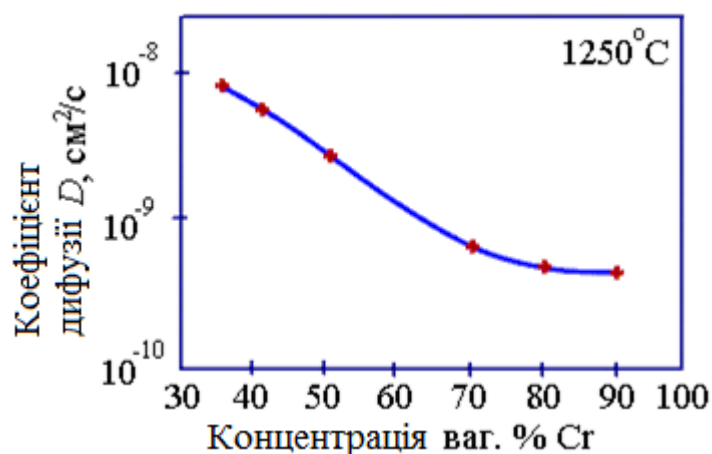


Рисунок 1.22 – Концентраційна залежність  $D$  для системи Fe-Cr

У системах з обмеженою розчинністю компонентів, як і в системах з необмеженою розчинністю, в загальному випадку відсутня пряма кореляція між ходом кривої  $D(C)$  та відповідною зміною  $T_{\text{пл}}(C)$ .

Але в системах з обмеженою розчинністю компонентів у багатьох випадках спостерігається певна закономірність, а саме: збільшенню вмісту в сплавах більш важкотопкого компоненту відповідає зменшення значень  $D$ .

### 1.5.5 Загальні кореляційні співвідношення для самодифузії

Встановлено існування кореляції між енергією активації самодифузії і теплотами плавлення і випаровування металів, а також температурами їх плавлення (табл.1.2). Як слідує з рівняння Ареніуса, ці параметри впливають також на величину коефіцієнта дифузії.

Встановлено наступні залежності:

$$E = (0,6..0,7)Q_{\text{випар}};$$

$$E = 15,2Q_{\text{пл}};$$

$$E = 18kT_{\text{пл}};$$

$$E = 35T_{\text{пл}}.$$

Таблиця 1.2 – Кореляційні співвідношення між енергією активації дифузії і характеристиками плавлення [1]

| Елемент        | Температура плавлення $T_{пл}$ , К | Теплота плавлення $L_{пл}$ , ккал/г·атом | Температура плавлення $T_{пл}$ | Теплота плавлення $L_{пл}$ | Енергія активація $E$ , ккал/г·атом |
|----------------|------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| (1)            | (2)                                | (3)                                      | (4)                            | (5)                        | (6)                                 |
| Ag             | 1235                               | 2,70                                     | 43,2                           | 41,0                       | 44,1                                |
| Al             | 933                                | 2,58                                     | 32,7                           | 39,2                       | 34,0                                |
| Ar             | 84                                 | 0,28                                     | 2,9                            | 4,2                        | 4,15                                |
| Au             | 1338                               | 3,03                                     | 46,9                           | 46,0                       | 41,7                                |
| Be             | 1560                               | 3,52                                     | 54,6                           | 53,4                       | 37,6-39,4                           |
| Cd             | 594                                | 1,49                                     | 20,8                           | 22,6                       | 18,2-19,1                           |
| Co             | 1767                               | 3,90                                     | 61,8                           | 59,2                       | 62                                  |
| Cr             | 2173                               | 5,0                                      | 76,0                           | 76,0                       | 73,2                                |
| Ca             | 1357                               | 3,12                                     | 47,5                           | 47,4                       | 47,1                                |
| Fe $_{\alpha}$ | 1811                               | 3,29                                     | 63,5                           | 50,0                       | 60                                  |
| Fe $_{\beta}$  | 1811                               | 4,3                                      | 63,5                           | 65,3                       | 64,5                                |
| Ge             | 1210                               | 8,85                                     | 42,4                           | 134                        | 68,5                                |
| In             | 430                                | 0,78                                     | 15,1                           | 11,9                       | 18,7                                |
| Li             | 454                                | 0,72                                     | 15,9                           | 10,9                       | 13,2                                |
| Mg             | 923                                | 2,14                                     | 32,3                           | 32,5                       | 32,5                                |
| Mo             | 2890                               | 6,65                                     | 100                            | 100,1                      | 92,2                                |
| Na             | 372                                | 0,62                                     | 13,0                           | 9,4                        | 10,4                                |
| Nb             | 2742                               | 6,58                                     | 96,2                           | 100                        | 105                                 |
| Ni             | 1728                               | 4,18                                     | 60,5                           | 63,5                       | 65,8                                |
| Pb             | 600                                | 1,16                                     | 21,0                           | 17,6                       | 24,2                                |
| Pd             | 1827                               | 4,0                                      | 64,0                           | 60,8                       | 63,6                                |
| Pt             | 2045                               | 4,7                                      | 71,6                           | 71,4                       | 68,2                                |
| Si             | 1688                               | 11,9                                     | 59,1                           | 181                        | 110-118                             |

Продовження таблиці 1.2

| (1)             | (2)  | (3)  | (4)   | (5)  | (6)       |
|-----------------|------|------|-------|------|-----------|
| Sn <sub>β</sub> | 505  | 1,72 | 17,7  | 26,1 | 23,3-25,5 |
| Ta              | 3270 | 7,5  | 114,5 | 114  | 110       |
| Ti <sub>β</sub> | 1941 | 4,10 | 68,0  | 62,2 | 31,2      |
| U <sub>γ</sub>  | 1406 | 3,70 | 49,2  | 56,2 | 28,5      |
| W               | 3660 | 8,42 | 128   | 128  | 120,5     |
| Zn              | 693  | 1,73 | 24,3  | 26,3 | 21,8-24,3 |

Залежність енергії активації дифузії від температури плавлення подано на рисунку 1.23 [11].

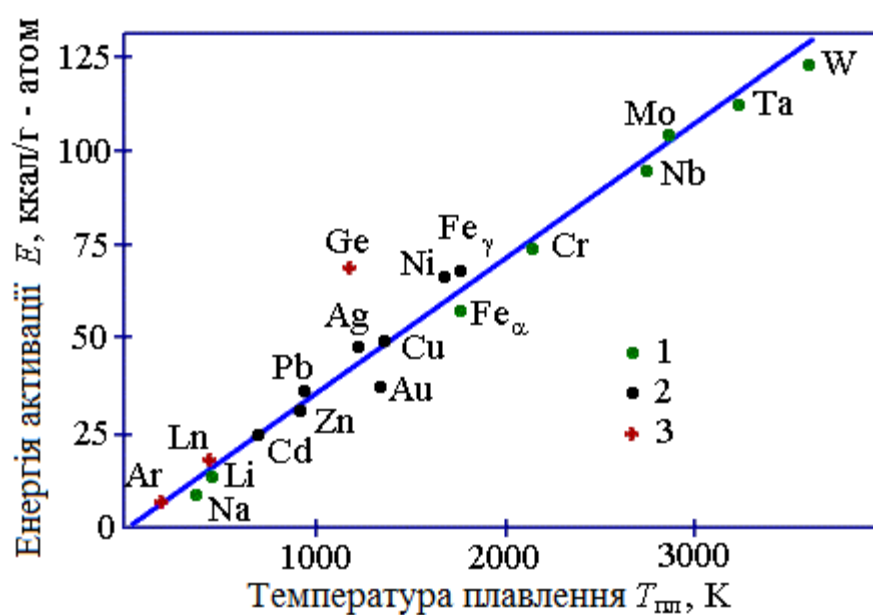


Рисунок 1.23 – Залежність енергії активації від температури плавлення: для металів, які мають ОЦК (1), ГЦК (2), а також інші типи ґраток (3)

Зі збільшенням температури плавлення енергія активації також збільшується. Можна зробити висновок, що елемент з більшою  $T_{пл}$  дифундує повільніше, ніж елемент у якого  $T_{пл}$  значно нижче.

Наприклад, розглянемо пару Cr-Cu ( $T_{пл} (Cr) = 2163 \text{ K}$ ,  $T_{пл} (Cu) = 1356 \text{ K}$ ). Експериментально підтверджено, що в цьому випадку коефіцієнт дифузії міді на декілька порядків перевищує коефіцієнт дифузії хрому.

### 1.5.6 Вплив дефектів кристалічної ґратки

Великий вплив на дифузію чинять недосконалості кристалічної будови, які сприяють дифузії. Приклади, що підтверджують прискорення процесу дифузії, обумовлене різними недосконалостями, досить численні [1, 13]. Розглянемо деякі з них:

а) величина  $E$  при самодифузії, як правило, більша за величину  $E$  для гетеродифузії, що є результатом спотворень у ґратках, які спричиняють домішкові атоми;

б) величина коефіцієнту дифузії вуглецю в  $\gamma$ -залізі тим більша, чим вища початкова його кількість в металі, тобто чим більшим є загальний вміст вуглецю в аустеніті. Чим більше викликані вуглецем спотворення у ґратці заліза, тим легше здійснюється дифузія;

в) дифузія по границях зерен і в об'ємі зерна істотно різна. Дифузія по границях зерен відбувається значно швидше внаслідок більшої концентрації на границях зерен різних дефектів;

г) наклеп, викликаний механічною пластичною деформацією чи об'ємними змінами при фазових перетвореннях, сприяє спотворенню кристалічних ґраток, що прискорює фазові перетворення. Особливо інтенсивним є збільшення дифузійної взаємодії в момент фазових перетворень.

Отже, будь-яке спотворення, чи, більш широко, будь-який спосіб підвищення енергетичного стану атомів, веде до посилення їх дифузійної рухливості. У цьому випадку атоми нібито одержують додаткову енергію для подолання енергетичних бар'єрів, для виходу з регулярного положення в кристалічних ґратках, для утворення дислокованих атомів і вакансій.

### *Контрольні питання*

1. Від яких факторів залежить коефіцієнт дифузії? Навести формулу Ареніуса.
2. Пояснити залежність коефіцієнта дифузії від температури і дати визначення енергія активації.
3. В яких випадках температурна залежність коефіцієнта дифузії відповідає закону Ареніуса? Вплив зерно граничної дифузії.
4. Навести методика розрахунку енергії активації.
5. В чому полягає відмінність залежності коефіцієнту дифузії від атомного радіусу домішок в твердих розчинах втілення та заміщення?
6. Як проявляється залежність енергії активації домішок від різниці валентностей.
7. Якими вченими вперше виявлена залежність коефіцієнта дифузії від концентрації і для яких систем?
8. Яка найбільш важлива особливість концентраційної зміни коефіцієнта взаємної дифузії в необмеженій твердих розчинах заміщення?
9. Як залежність  $D(C)$  змінюється з концентрацією у випадку обмежених твердих розчинів?
10. Які існують загальні кореляційні залежності для самодифузії. В чому полягає залежність енергії активації від температури плавлення.
11. Який вплив на дифузію чинять недосконалості кристалічної будови?

## **Тема 1.6. Методи розрахунку концентраційної залежності коефіцієнтів дифузії**

### **1.6.1. Метод Грубе-Еделє**

Для розрахунку концентраційної залежності коефіцієнту дифузії  $D(C)$  необхідно з досить високою точністю отримати експериментальні дані щодо розподілу концентрації дифузанта у зразку.

Вперше такі дослідження були проведені Ж. Грубе і А. Еделє у 1932 році для пари Cu-Ni.

На рисунку 1.25 наведено експериментальні залежності  $C(x,t)$ . З них випливає, що дифузія Ni у Cu відбувається швидше, ніж дифузія Cu у Ni.

При розрахунках коефіцієнта дифузії  $D$  вважають, що гранична площа для обох дифузійних просторів характеризується концентрацією, яка відповідає 50% співвідношенню обох компонентів.

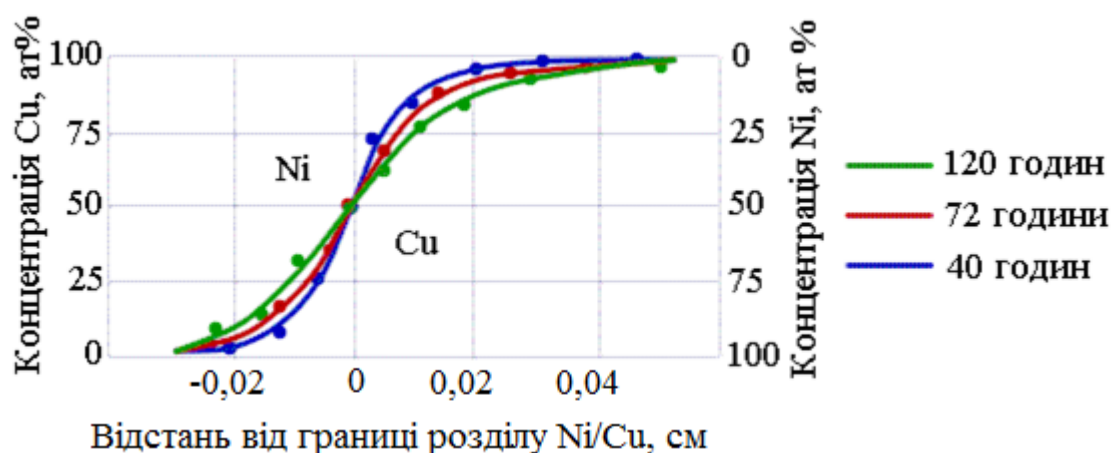


Рисунок 1.25 – Взаємна дифузія міді і нікелю при температурі 1298 К (за даними Ж. Грубе й А. Еделє)

Розраховані Ж. Грубе і А. Еделє коефіцієнти дифузії (табл. 1.3) досить помітно залежать від глибини проникнення, тобто від концентрації [14]. Для розрахунків був використаний розв'язок другого рівняння Фіка для дифузії в напівобмежений зразок з іншого напівобмеженого зразка у припущенні, що коефіцієнт дифузії не залежить від концентрації.

Таблиця 1.3 – Взаємодія міді та нікелю за даними Ж. Грубе й А. Еделс  
(1298 К, 40 год.)

| Відстань від гра-<br>ниці розділу Ni/Cu<br>$x$ , см | Концентрація Cu або Ni<br>$C$ , % | Коефіцієнт дифузії<br>$D \cdot 10^{10}$ , см <sup>2</sup> /с |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Нікель у міді                                       |                                   |                                                              |
| 0,005                                               | 30,6                              | 1,1                                                          |
| 0,010                                               | 18,7                              | 1,5                                                          |
| 0,015                                               | 11,3                              | 1,7                                                          |
| 0,020                                               | 6,9                               | 2,1                                                          |
| 0,025                                               | 4,5                               | 2,5                                                          |
| 0,030                                               | 3,5                               | 3,1                                                          |
| 0,035                                               | 2,7                               | 3,8                                                          |
| 0,040                                               | 1,9                               | 4,3                                                          |
| 0,045                                               | 1,1                               | 4,4                                                          |
| Мідь у нікелі                                       |                                   |                                                              |
| 0,005                                               | 31,0                              | 1,2                                                          |
| 0,010                                               | 14,8                              | 1,05                                                         |
| 0,015                                               | 4,8                               | 0,95                                                         |
| 0,020                                               | 1,4                               | 0,95                                                         |
| 0,025                                               | 0,2                               | 0,91                                                         |

Теоретичний концентраційний розподіл можна змоделювати наступ-  
ним чином (рис. 1.26).

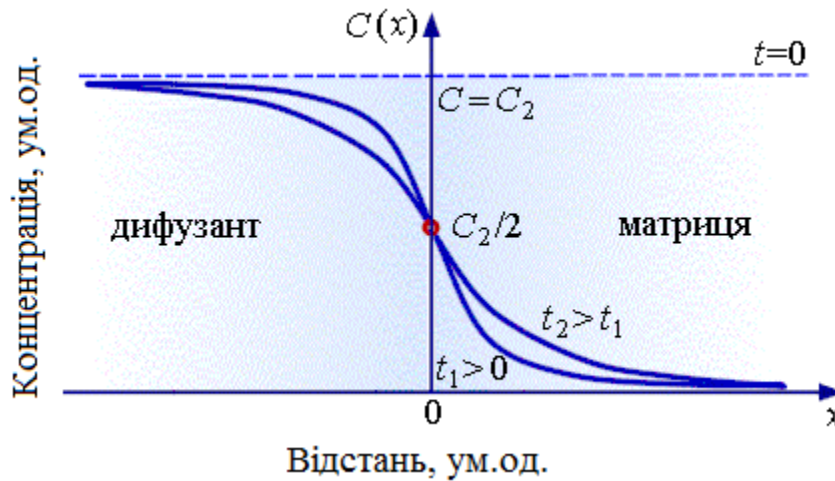


Рисунок 1.26 – Концентраційний розподіл дифузанта

В рамках такої моделі розв'язок 2-го рівняння Фіка має вигляд:

$$\frac{C(x)}{\frac{1}{2}C_2} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 1 - \operatorname{erf}z = \operatorname{erfc}z, \quad (1.71)$$

$$\operatorname{erf}z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\xi^2} d\xi. \quad (1.72)$$

Нагадаємо, що інтеграл  $A' \int_0^z e^{-\xi^2} d\xi + B$  є *функцією помилок*, для якої не існує аналітичного виразу. Константи  $A'$  і  $B'$  визначаються граничними умовами задачі.

Проміжні значення інтегралу наводяться в математичних таблицях.

*Потрібно звернути увагу* на те, що, згідно до рівняння (1.71) і рисунок 1.26, концентрація у площині  $x = 0$ , тобто  $C(0)$ , залишається незмінною протягом всього дифузійного процесу і дорівнює половині початкової концентрації дифузанта, тобто  $C(0) = C_2/2$ . Її позначають як  $C_0$ .

У такому разі співвідношення (1.71) набуває вигляду

$$\frac{C(x)}{C_0} = 1 - \operatorname{erf} z \quad (1.72)$$

або

$$\frac{C(x)}{C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (1.73)$$

Обидві гілки кривої  $C(x)$  є центрально симетричними відносно точки  $x = 0$ , в якій  $C(x) = C_0 = C_2/2$  (рис. 1.26).

Розрахунки виконують таким чином: на деякій відстані  $x_1$  від точки  $x=0$  за експериментальними даними (рис. 1.25) визначають концентрацію  $C(x_1)$ . Якщо значення  $C_0$  і  $C(x_1)$  відомі, то відоме і відношення  $C(x_1)/C_0$ .

З іншого боку, функція  $1 - \operatorname{erf}(x/2(Dt)^{1/2})$  є відомою, оскільки її значення табульовані, графік цієї функції також побудований (рис. 1.27).

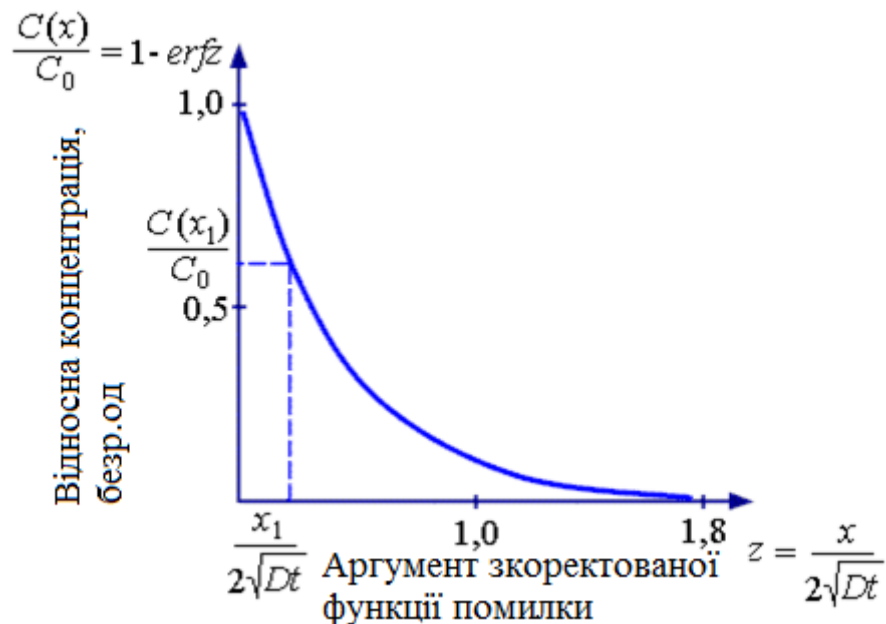


Рисунок 1.27 – Функція  $\operatorname{erfc} z$

Користуючись відомим з наукової літератури графіком згаданої функції, знаходять значення  $z_1 = x_1/2(Dt)^{1/2}$  за відомими значеннями  $x_1$ ,  $t$ , і відповідний коефіцієнт дифузії  $D_1$ . Аналогічним чином розраховують  $D_2$ ,  $D_3$  ...  $D_n$  для  $x_1$ ,  $x_2$  ...  $x_n$ . Після цього будується залежність  $D = f(C)$ .

Підкреслимо, що отримані у такий спосіб значення коефіцієнта дифузії не є дуже точними. У розрахунках Грубе і Еделс існує внутрішнє протиріччя: для визначення коефіцієнта дифузії  $D$  в залежності від  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  (іншими словами, в залежності від концентрації) використовується співвідношення (1.71) – розв'язок другого рівняння Фіка, отриманий у припущенні, що коефіцієнт дифузії від концентрації не залежить.

Наслідком першого є друге протиріччя: згідно з (1.73), обидві гілки кривої  $C(x)$  є центрально симетричними відносно точки  $x = 0$ ,  $C(x) = C_0 = C_2/2$ .

З іншого боку, з експериментальних даних (наприклад, даних по ефекту Кіркендала) випливає, що площа  $x$  з ординатою  $C(x) = C_2/2$  змінює з часом своє положення, "відходить" від початкового положення ( $x = 0$  при  $t = 0$ ).

### 1.6.2 Метод Матано-Больцмана

Метод Матано-Больцмана полягає у визначенні залежності коефіцієнту дифузії від концентрації і зазвичай застосовується до дифузійних процесів у металургійних системах (С. Matano, Japan J. Phys. 1933, 8, 109). Він є прикладом підходу до дифузійної задачі з іншого боку: замість того, щоб використовувати функцію похибок, як це виконувалось раніше, залежність  $D(C)$  розраховується безпосередньо за експериментальною кривою  $C(x)$  графічним методом.

Ідея методу Матано-Больцмана полягає в наступному:

- якщо початкові і граничні умови, які задовільняють рівнянню дифузії, можна виразити через змінну  $\eta = x/t^{1/2}$ , то отриманий розв'язок другого рівняння Фіка – єдиний і також є функцією  $\eta$ ;

- вводячи нову змінну  $\eta$ , можна виразити через неї також початкові та граничні умови задачі.

Таким чином вводиться новий параметр, який називається підстановкою Больцмана.

$$\eta = \frac{x}{\sqrt{t}}$$

Застосування підстановки Больцмана дає можливість перейти у 2-му рівнянні Фіка від двох змінних до однієї.

*Початкова умова задачі ( $t = 0$ )*

$$C(x) = 100\%, x \leq 0; C(x) = 0\%, x \geq 0. \quad (1.74)$$

При цьому початкова границя розділу знаходиться в т.  $x = 0$ .

*Граничні умови* враховують відсутність дифузійного потоку крізь зовнішні границі зразка

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) = 0 \text{ при } x = \pm\infty \quad (1.75)$$

Розглянемо 2-ге рівняння Фіка для випадку, коли коефіцієнт дифузії залежить від концентрації

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (1.76)$$

Враховуючи підстановку Больцмана, одержуємо

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{1}{2} \frac{x}{t^{\frac{3}{2}}} \frac{dC}{d\eta} = -\frac{1}{2} \frac{\eta \sqrt{t}}{t^{\frac{3}{2}}} \frac{dC}{d\eta} = -\frac{\eta}{2} \frac{1}{t} \frac{dC}{d\eta}; \quad (1.77)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{dC}{d\eta} \frac{d\eta}{dx} = \frac{q}{t^{\frac{1}{2}}} \frac{dC}{d\eta}; \quad (1.78)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) &= \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{D}{\sqrt{t}} \frac{dC}{d\eta} \right) = \frac{1}{\sqrt{t}} \left( \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{dC}{d\eta} \right) \right) = \frac{1}{\sqrt{t}} \left( \frac{d \left( D \frac{dC}{d\eta} \right)}{d\eta} \frac{d\eta}{dx} \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{1}{\sqrt{t}} \left( \frac{d}{d\eta} \left( D \frac{dC}{d\eta} \right) \right). \end{aligned} \quad (1.79)$$

Підставивши рівняння (1.77, 1.79) у співвідношення (1.76), отримуємо

$$-\frac{\eta}{2} \frac{dC}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left( D \frac{dC}{d\eta} \right). \quad (1.80)$$

Перетворення рівняння (1.76) у рівняння (1.80) було здійснено Людвігом Больцманом. Для визначення концентраційної залежності коефіцієнту дифузії це перетворення вперше було застосовано Чуджіро Матано.

Оскільки початковою умовою (1.74) точку  $x = 0$  виключено із розгляду, а початкова концентрація від відстані не залежить, то, якщо відкинути розрив у точці  $x = 0$ , *початкову умову* можна записати тільки через параметр  $\eta$

$$C=C_0, \text{ при } \eta=-\infty, \quad C=0, \text{ при } \eta=+\infty.$$

Тепер для розрахунку  $D$  у деякій площині  $x$ , для якої  $C_1 < C(x) < C_2$  (рис. 1.28), достатньо рівняння (1.80) проінтегрувати від  $C_1$  до  $C$ :

$$-\frac{1}{2} \int_{C_1}^C \eta dC = D \frac{dC}{d\eta} \Big|_{C_1}^C.$$

Концентраційний розподіл  $C(x)$  завжди відомий для деякого фіксованого моменту часу, тому, повертаючись знову до  $x$  і  $t$ , отримуємо

$$-\frac{1}{2} \int_{C_1}^C \frac{x}{\sqrt{t}} dC = \sqrt{t} D \frac{dC}{dx} \Big|_{C_1}^C, \quad (1.81)$$

Оскільки з рівняння (7.9) виходить, що  $\frac{dC}{d\eta} = \frac{\partial C}{\partial x} \sqrt{t}$ .

$$-\frac{1}{2} \int_{C_1}^C x dC = D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{C_1}^C = D \Big|_{C_1}^C. \quad (1.82)$$

Вираз (7.13) одержано за умови, що для нескінченної системи  $\partial C / \partial x = 0$  при  $C_1$ .

Враховуючи також, що  $\partial C / \partial x = 0$  при  $C = C_2$ , отримуємо

$$-\frac{1}{2t} \int_{C_1}^C x dC = 0; \quad \int_{C_1}^{C_M} x dC = - \int_{C_M}^{C_1} x dC. \quad (1.83)$$

Умовою (1.83) визначається гранична площа, котра не співпадає з вихідною границею розділу системи – так звана площа Матано.

Це – площа, через яку проходять рівні потоки речовини у протилежних напрямках.

За такої умови значення  $D(C)$  можна отримувати шляхом графічного інтегрування та диференціювання первинного концентраційного розподілу (побудованого для даного моменту часу) за допомогою співвідношення

$$D(C) = -\frac{1}{2t} \left( \frac{\partial x}{\partial C} \right) \bigg|_{C_1}^C \int_{C_1}^C x dC. \quad (1.84)$$

Поверхня Матано на рисунку 1.28 – площина  $x_M$  у рівнянні (1.83). Поверхню Матано необхідно розташувати таким чином, щоб площі заштрихованих ділянок з правого та з лівого боку від неї були рівними. При деякому значенні концентрації  $C$  величину  $D$  розраховують у відповідності з виміряною площею ділянки, що заштрихована на рисунку 1.28 у клітинку, а також у відповідності із зворотною величиною нахилу дотичної до концентраційного профілю у точці, яка відповідає певній концентрації дифузанта.

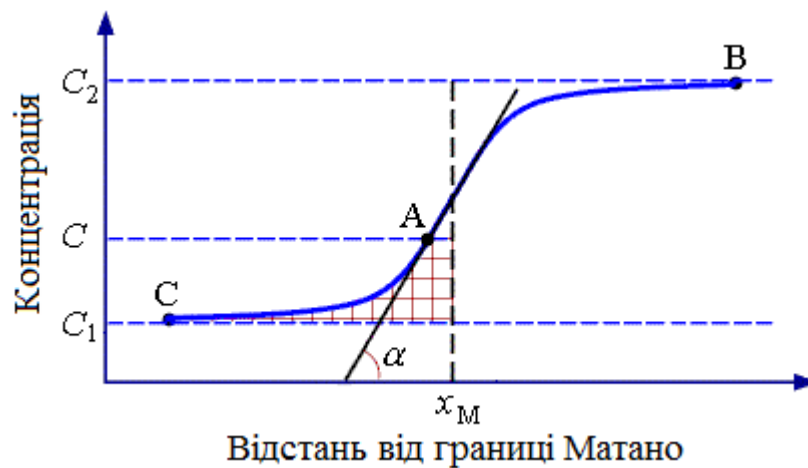


Рисунок 1.28 – Розрахунок коефіцієнтів дифузії за методом Матано (схема)

Розглянемо більш детально порядок розрахунку, який проводиться у декілька етапів:

1) знаходиться графічно похідна  $\partial x / \partial C$  у точці  $C$ , де  $C$  – деяке довільне значення концентрації;

Проводиться пряма з точки  $C$  до перетину з графіком в т. А (рис. 1.28). Через т. А проводиться дотична, тоді  $\partial x / \partial C = 1/\tan(\alpha)$ .

2) визначається положення площини Матано;

Знаходяться точки перегину на кривій (т. В та т. С) та проводяться дві горизонтальні лінії. Розраховується площа отриманої фігури (S).

$$\text{Тоді } x_M = S/(C_2 - C_1)$$

3) знаходиться  $\int_{C_1}^C x dC$  інтеграл – це площа фігури, обмеженої з однієї сторони площиною Матано, зверху концентрацією C, знизу  $C_1$  (фігура заштрихована на рисунку 1.28 в клітинку);

4) розраховується коефіцієнт дифузії для певного значення концентрації за формулою (1.84);

5) повторюється процедура розрахунку D для всіх значень концентрації і будується залежність коефіцієнту дифузії від концентрації.

Похибки визначення концентраційної залежності коефіцієнту дифузії за цим методом великі при  $C/C_0 \rightarrow 1$  і  $C/C_0 \rightarrow 0$ , оскільки площа заштрихованих у клітинку ділянок (інтеграл формули (1.84)) є досить малою, а похідна  $\partial x / \partial C$  – досить великою.

З метою зменшення похибки залежність концентрації від координати будують зазвичай по точках за методом найменших квадратів (такий засіб боротьби з похибками було вперше запропоновано Велсом у роботі: C. Wells. Atom Movements, ASM, Cleveland, 1951, 26). В даний час вважається, що метод Матано-Больцмана дає тільки орієнтовні оцінки.

### **1.6.3 Аналітичні методи розрахунку концентраційної залежності коефіцієнта дифузії**

Існують різноманітні *наближені методи* розрахунку  $D(C)$ , які базуються на аналітичній апроксимації дослідної концентраційної кривої, або хоча б тієї її частини, де метод Матано дає великі похибки.

За методом, запропонованим П. Холлом, експериментальну криву  $C(x)$  будують у координатах  $C/C_2$  від  $x$  (або від  $\eta$ ) на імовірнісній діаграмі [14], і у

багатьох випадках вона представляє собою на кінцях (тобто там, де метод Матано дає погані результати) дві прямі, так що виконується співвідношення

$$\frac{C}{C_2} = \frac{1}{2} (1 + \operatorname{erf}(u)), u = h\eta + k, \eta = \frac{x}{\sqrt{t}}. \quad (1.85)$$

Якщо концентрація збільшується зі зростанням  $x$ , то  $h > 0$ , і навпаки.

Коефіцієнт дифузії знаходять за відомими значеннями  $u, h, k$  за формулою

$$D = \frac{1}{4h^2} \left( 1 + 2k\sqrt{\pi} \exp(u^2) (1 + \operatorname{erf}(u)) \right). \quad (1.86)$$

Початок відліку – у площині Матано.

В області середніх концентрацій метод Хола не застосовується.

Ідея методу Любова-Максимова полягає у тому, щоб задати певну залежність  $D = f(C)$  з невизначеними параметрами, розв'язати рівняння дифузії з цією залежністю  $D(C)$  і побудувати розподіл концентрації  $C(x,t)$  з тими ж параметрами [15]. Значення параметрів можна оцінити, порівнюючи знайдену теоретичну залежність  $C(x,t)$  з експериментальною.

У цьому випадку важливо правильно вибрати функцію  $D = f(C)$ . Автори зробили це найбільш простим методом – вони прийняли лінійну залежність

$$D = D_0 + \alpha C. \quad (1.87)$$

Початкові та граничні умови  $\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$  рівняння мають вигляд

$$\begin{aligned} C(x, 0) &= C_{i+1}, x > 0; \\ C(x, 0) &= C_i, x < 0; \\ C(\infty, t) &= C_{i+1}, C(-\infty, t) = C_i. \end{aligned}$$

Якщо зробити  $z = \frac{x}{2\sqrt{D}t}$ , заміну де  $\tilde{D} = \frac{D(C_i)+D(C_{i+1})}{2} = D_0 + \alpha \frac{C_i+C_{i+1}}{2}$ , та ввести  $\omega(z) = \frac{2}{(C_i+C_{i+1})} \left( C - \frac{(C_i+C_{i+1})}{2} \right)$  то рівняння прийме вигляд

$$\frac{d}{dz} \left( (1 + \chi\omega) \frac{d\omega}{dz} \right) + 2z \frac{d\omega}{dz} = 0, \quad (1.88)$$

з умовою де  $\omega(\pm\infty) = \pm 1$ ,  $\chi = \frac{\alpha(C_{i+1}+C_i)}{2D}$ .

Розв'язок цього рівняння шукають у вигляді ряду по  $\chi$

$$\omega(z) = \omega_0(z) + \chi\omega_1(z) + \chi^2\omega_2(z) + \dots \quad (1.89)$$

Підставивши (1.89) в (1.88) і прирівнюючи константи при однакових ступенях  $\chi$ , можна знайти  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  а далі  $\chi$ ,  $D$ ,  $D_0$  та  $\alpha$ .

Метод простий, але дає лінійну залежність  $D(C)$ , у зв'язку з чим в (1.89) треба обмежуватися 2 членами. Оцінки показують, що метод дає задовільні результати, якщо  $D$  змінюється не більш ніж вдвічі.

Якщо  $C$  змінюється суттєво, використовують наближення Вагнера:

$$D = D_m \exp \left( \chi \left( C - \frac{C_1 + C_2}{2} \right) \right),$$

$$\chi = \frac{d \ln D}{dC} \approx \ln \frac{\frac{D_2}{D_1}}{C_2 - C_1}. \quad (1.90)$$

Вважається, що найбільш фізичною є апроксимація залежності коефіцієнту дифузії від концентрації ступеневими функціями:

$$\begin{aligned} D_{ik}(C_k) &= D_{ik} C_k^{\alpha i}, \\ D_{11}(C_1) &= D_{11} C_1^{\alpha 1}, \\ D_{12}(C_1) &= D_{12} C_z^{\alpha 2}, \\ &\dots \end{aligned} \quad (1.91)$$

де  $D_{ik}$  – парціальні коефіцієнти дифузії.

*Контрольні питання*

1. Які існують методи розрахунку концентраційної залежності коефіцієнтів дифузії? Які переваги та недоліки графічних методів?
2. На чому ґрунтується метод Грубе-Еделє і які його недоліки?
3. Що таке “площина Матано”? Який порядок розрахунку за методом Матано-Больцмана?
4. Навести приклади аналітичних методів розрахунку концентраційної залежності коефіцієнтів дифузії (методи Хола, Любова-Максимова, Вагнера).

### **Тема 1.7 Радіометричні та рентгенівські методи дослідження дифузійних процесів**

Для визначення коефіцієнту дифузії необхідно отримати одну з груп експериментальних даних:

- 1) розподіл концентрації дифузанта по глибині при даній температурі –  $C(x, t)$  або у випадку варіювання температури –  $C(x, t, T)$ ;
- 2) кількість речовини, яка продифундувала в зразок товщиною  $L$  для різних температур і тривалостей обробки  $q(L, t, T)$ ;
- 3) глибину проникнення дифузанта  $x = 2 (Dt)^{1/2}$ .

Існує дві класифікації експериментальних методів дослідження.

Згідно першої класифікації, експериментальні методи поділяються на:

- прямі (методи визначення концентраційного розподілу) – вагові, хімічні, радіометричні, рентгеноспектральний аналіз і інші спектральні методи;
- непрямі (опосередковані) – металографія (визначення глибини проникнення елементу), мікродюрометрія (вимірювання мікротвердості), магнітний метод, резистометрія, визначення періоду кристалічної ґратки.

Відповідно до другої класифікації, експериментальні методи поділяються на

- руйнівні (спектральні методи, метод зняття шарів і т.і.);
- неруйнівні (магнітний, вимірювання електроопору тощо).

### 1.7.1 Радіоактивність. Ізотопи та ізобари

Загальною ознакою радіометричних методів є використання різних властивостей ядер ізотопів. Радіоактивні ізотопи знайшли широке застосування для визначення коефіцієнтів само- і гетеродифузії у металах і сплавах, як в об'ємі, так і уздовж поверхні границь і дислокацій. Вони використовуються для побудови як концентраційних кривих, так і кінетичних.

Радіоактивність – здатність атомів до перетворення, що супроводжується випромінюванням. На процес такого перетворення не можна вплинути ззовні. Його називають *радіоактивним розпадом*.

При радіоактивному розпаді існує випромінювання трьох видів:

- $\alpha$ -випромінювання являє собою  $\alpha$ -частинки, тобто ядра гелію. Швидкість, з якою вони вилітають, складає  $10^7$  м/с. З випускненням  $\alpha$ -частинок розпадаються ядра з великим масовим числом;
- $\beta^-$ -випромінювання – електрони, що мають швидкість від  $10^8$  м/с; випромінюються ядрами з відносним надлишком нейтронів;
- $\beta^+$ -випромінювання – це позитрони, тобто частинки, що відрізняються від електронів тільки знаком заряду; випромінюються ядрами з відносним надлишком протонів;
- $\gamma$ -випромінювання – це електромагнітне випромінювання з  $\lambda = 10^{-12}$  м і частотою  $10^{20}$  Гц. Випускнення  $\gamma$ -квантів супроводжує  $\alpha$ - чи  $\beta$ -ядерний розпад.

Можливість застосування радіоактивних ізотопів для дифузійних досліджень істотно залежить від періоду напіврозпаду  $t_{1/2}$  речовини і типу випромінювання (табл. 1.4).

Період напіврозпаду – час, впродовж дії якого розпадається половина здатних до розпаду ядер.

Час  $t_{1/2}$  не повинен бути малий відносно тривалості експерименту, а тип випромінювання повинен визначати вибір граничних умов і відповідного розв'язку дифузійної задачі.

Для прикладу порівняння властивостей деяких радіоактивних ізотопів наведено у таблиці 1.4.

Таблиця 1.4 – Характеристика деяких радіоактивних ізотопів, що використовуються при дослідженні дифузії

| Атом-<br>ний<br>номер<br>$Z$ | Ізотоп<br>$A$     | Період на-<br>піврозраду<br>$t_{1/2}$ | Тип<br>випромінювання      | Енергія випромі-<br>нювання, МеВ |
|------------------------------|-------------------|---------------------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| 13                           | $^{26}\text{Al}$  | $7,4 \cdot 10^5$<br>років             | $\beta^-, \gamma$          | 1,17; 1,81                       |
| 22                           | $^{51}\text{Ti}$  | 72 доби                               | $\beta^-, \gamma$          | 0,45; 1,0                        |
| 24                           | $^{51}\text{Cr}$  | 27,8 діб                              | $\gamma$                   | 0,321                            |
| 26                           | $^{59}\text{Fe}$  | 45 діб                                | $\beta^-, \gamma$          | 0,26; 1,10                       |
| 28                           | $^{63}\text{Fe}$  | 300 років                             | $\beta$                    | 0,05                             |
| 29                           | $^{64}\text{Ni}$  | 12,8 годин                            | $\beta^-, \beta^+, \gamma$ | 0,57; 0,65; 1,35                 |
| 47                           | $^{110}\text{Ag}$ | 280 діб                               | $\gamma$                   | 0,88                             |
| 92                           | $^{232}\text{U}$  | 70 років                              | $\alpha$                   | 5,31                             |

Для нанесення шару радіоактивного ізотопу на поверхню зразка можна використовувати електрохімічний спосіб чи випаровування у вакуумі.

Для дослідження гетеродифузії у сплавах найбільш коректним є метод введення ізотопу до розплаву.

### 1.7.2 Метод зняття шарів

Цей метод є різновидом радіометричних методів. Незважаючи на те, що ці методи почали розроблятися з 1920-х років, вони залишаються актуальними і до цієї пори [9].

Розглянемо дифузійну систему, яка складається з 2-х компонентів. В процесі дифузії речовини по товщині зразка формується деякий розподіл її концентрації. Метод полягає в тому, що з поверхні поступово видаляють шар за шаром і після видалення експериментально визначають концентрацію дифузанта на поверхні. Існує дві проблеми: як знімати шар та яким методом вимірювати залежність  $C(x, t)$ .

Ці проблеми вирішуються в залежності від товщини досліджуваної дифузійної системи. Якщо це масивний зразок, то шари знімаються механічним шляхом. Якщо розміри дифузійних шарів порядку мікрметрів, то шари знімаються електрополіруванням. Для тонких (товщиною до 200 нм) плівок використовується іонне травлення.

Друга проблема вирішується наступним шляхом. Якщо дифундуючий компонент радіоактивний, то на поверхні зразка після видалення шарів вимірюється його радіоактивність, яка пропорційна концентрації.

Після цього будується концентраційна залежність і розраховуються коефіцієнти дифузії. Приймається, що активність шару  $I(x) \cong C(x, t, T)$ .

В найпростішому випадку застосовується розв'язок 2-го рівняння Фіка для миттєвого джерела дифузанта

$$I(x) = \frac{q}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right); \quad (1.94)$$

$$\ln I(x) = \text{const} - \frac{x^2}{4Dt}. \quad (1.95)$$

Побудувавши графічну залежність в координатах  $\ln I(x) = f(x^2)$  (рис. 1.29), визначають коефіцієнт дифузії.



Рисунок 1.29 – Визначення коефіцієнту дифузії із залежності  $\ln I(x) = f(x^2)$

### 1.7.3 Абсорбційний метод

Абсорбційний метод заснований на вимірюванні змін концентрації з часом при фіксованій координаті, тобто на побудові кінетичних кривих.

Метод застосовують до вивчення дифузії радіоактивних ізотопів. Розглянемо систему "дифузанти-матриця" (рис. 1.30).

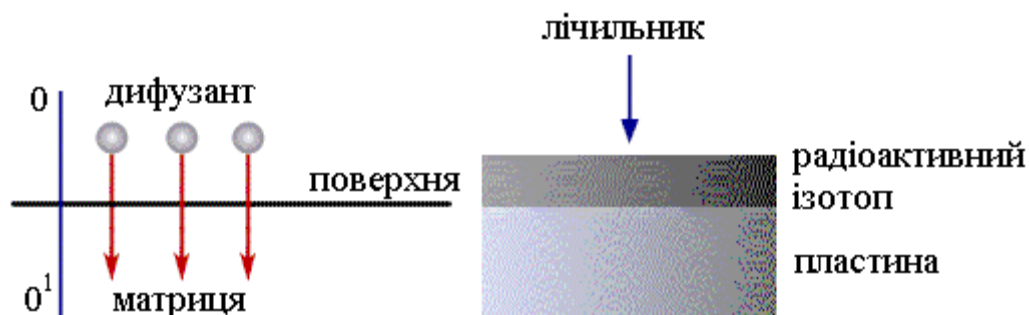


Рисунок 1.30 – Сутність абсорбційного методу

Розташувавши на поверхні відповідний лічильник, реєструють  $I(x)$  інтенсивність випромінювання радіоактивного ізопаду. Величина ослаблення його випромінювання із часом пропорційна відстані атому від поверхні розділу "дифузанти-матриця", тобто його дифузійному шляху.

Будемо вважати, що  $dI$  – інтенсивність випромінювання атомів ізопаду, які знаходяться в шарі товщиною  $dx$

$$dI = KC(x, t, T) \exp(-\mu x) dx, \quad (1.96)$$

де  $\mu$  – коефіцієнт поглинання випромінювання ізоотопу в матеріалі зразка.

З цієї формули визначають дифузійний шлях атомів ізоотопу. Якщо за  $C(x, t, T)$  взяти розв'язок рівняння Фіка для миттєвого джерела дифузанта і підставити у (1.96), а потім проінтегрувати по товщині зразка  $0 < x < L$ , то отримаємо

$$\frac{I_1}{I_0} = \exp(\mu^2 Dt) (1 - \operatorname{erf}(\mu \sqrt{Dt})). \quad (1.97)$$

З цієї залежності за експериментальними даними ( $I_1/I_0$ ) можна визначити коефіцієнт дифузії.

#### 1.7.4 Авторадіографічний метод

Авторадіографічний метод також застосовується для дослідження дифузії радіоактивних ізоотопів [12]. Зразок перетинається площиною  $OO^1$  (рис. 1.30), на якій розміщується фоточутливий шар, що реагує на наявність певної кількості дифундуючих атомів (можна використовувати рентгенівську плівку). Аналізуючи густину почорніння фоточутливого шару на плівці, визначають (з урахуванням відповідних коефіцієнтів пропорційності) концентрацію елемента, будують його концентраційний профіль і розраховують дифузійний шлях дифундуючих атомів.

На відміну від методу зняття шарів (коли зразок багаторазово зрізають перпендикулярно до напрямку дифузії, тобто паралельно поверхні), в методі авторадіографії використовують продольний зріз, до якого прикріплюють плівку. Потім її проявляють і фотометрують вздовж напрямку дифузії. Отримують криву почорніння від глибини.

### 1.7.5 Рентгеноструктурний аналіз. Дифракція рентгенівських променів. Формула Вульфа-Брега

Сутність рентгеноструктурного аналізу: рентгенівський промінь з певною довжиною хвилі падає на зразок і відбивається від сімейства паралельних кристалічних площин, тобто здійснюється дифракція рентгенівського променя на кристалічній ґратці (рис. 1.31).

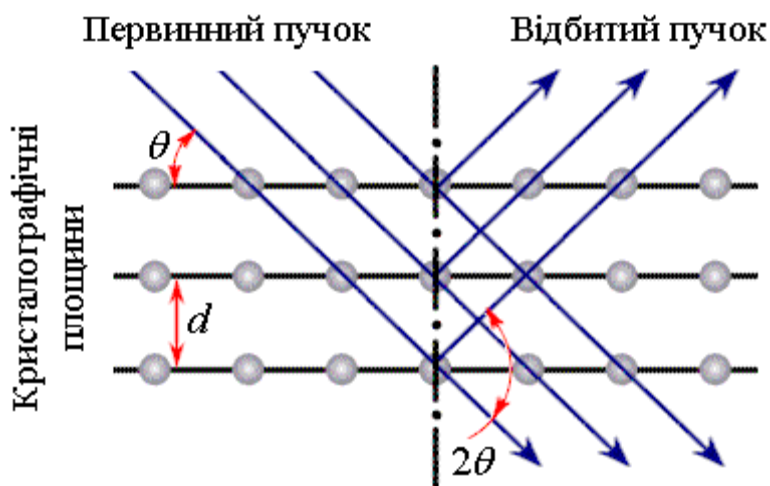


Рисунок 1.31 – Сутність рентгеноструктурного аналізу та вигляд дебаєграм і дифрактограм

Дифраговані промені відбиваються під кутами  $\theta$  по відношенню до первинного пучка і набір кутів залежить від кристалічної будови досліджуваного зразка.

Інтенсивність рентгенівського випромінювання вимірюється або при фіксованих положеннях лічильника, або при переміщенні його з обраною дослідником кутовою швидкістю.

Відбиття рентгенівських променів від кристалічних площин буде відбуватися тільки при певному значенні кута падіння  $\theta$ , пов'язаного з довжиною хвилі опромінення  $\lambda$  і міжплощинною відстанню  $d$  законом Вульфа-Брега:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1.98)$$

Зв'язок параметра ґратки (в найпростішому випадку кубічного кристалу) з кутом дифракції задається формулою

$$\sin \theta = \lambda \frac{(\sum_i h_i^2)^{\frac{1}{2}}}{2a}, \quad (1.99)$$

де  $h_i$  – індекси Міллера.

Таким чином, кут дифракції  $\theta$  є мірою складу сплава, а інтенсивність на куті  $\theta$ , що віднесена до інтенсивності на інших кутах смуги, є мірою місцезнаходження цього складу в дифузійній зоні.

Розглянемо деякі класичні методики рентгенівських досліджень [16], хоча останнім часом для дослідження дифузійних процесів усе більшого застосовування набуває синхротронне випромінювання [17].

Нехай зразок складається з атомів сорту В. Такий зразок дає дифракційний максимум ( $\theta_B$ ), положення якого визначається формулою Вульфа-Бреґа. Нехай тепер на підкладку В нанесли покриття з атомів сорту А. Дифракційна картина від такого зразка зміниться – з'явиться пік на куті  $\theta_A$ , а інтенсивність піку на куті  $\theta_B$  зменшиться внаслідок того, що первинний і відбитий промені повинні пройти крізь шар А. Після дифузійного відпалу замість двох піків, які відповідають параметрам ґратки  $a_A$  і  $a_B$ , маємо "смугу інтенсивності" (рис. 1.32).

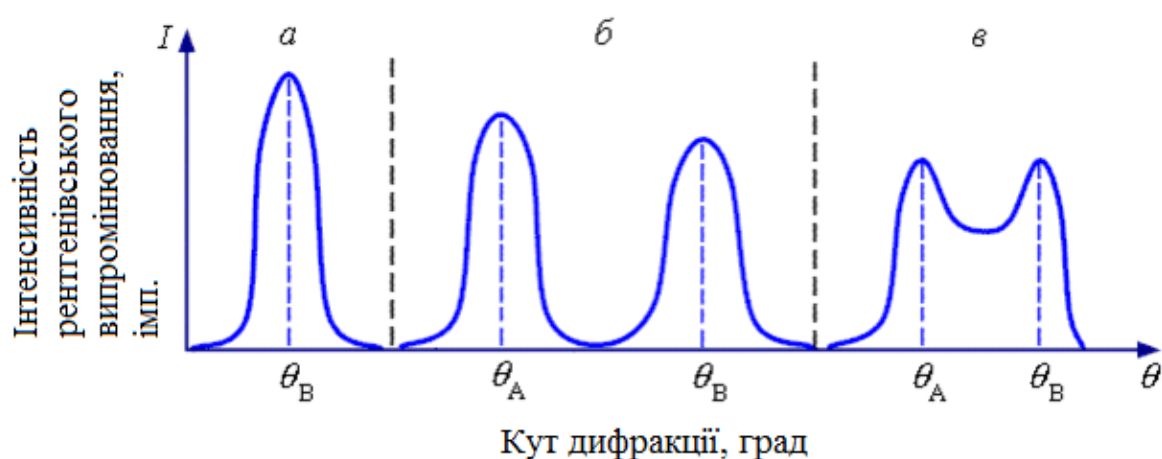
Відомо, що в лінійному наближенні параметр ґратки пов'язаний з концентрацією у бінарній системі формулою Вегарда

$$a = a_A + C(a_B - a_A). \quad (1.100)$$

Наприклад, у бінарній системі Pt-Ni концентрацію нікелю  $C_{Ni}$  у твердому розчині, що утворився після дифузійного відпалу, можна визначити наступним чином

$$C_{Ni} = \frac{a_{Pt-Ni} - a_{Pt}}{a_{Ni} - a_{Pt}},$$

де  $a$  – параметр ґратки Ni, Pt та твердого розчину Pt-Ni.



а – чистий компонент В; б – система А-В у вихідному стані; в – система А-В після термічної обробки

Рисунок 1.32 – Схематичне зображення перетворення дифракційної картини

Рентгенівськими методами можна вивчати дифузійні зони глибиною порядку  $1/\mu$  (1...20 мкм), де  $\mu$  – лінійний коефіцієнт поглинання рентгенівських променів.

### 1.7.6 Метод Рудмана

В 1960 р. Рудман запропонував методику [16], яка базується на умові, що інтенсивність опромінення  $I(\theta_C)$  дифрагованого даним складом  $C$  на куті  $\theta_C$  пропорційна числу елементарних комірок  $N(C)$  з цим складом  $C$ :

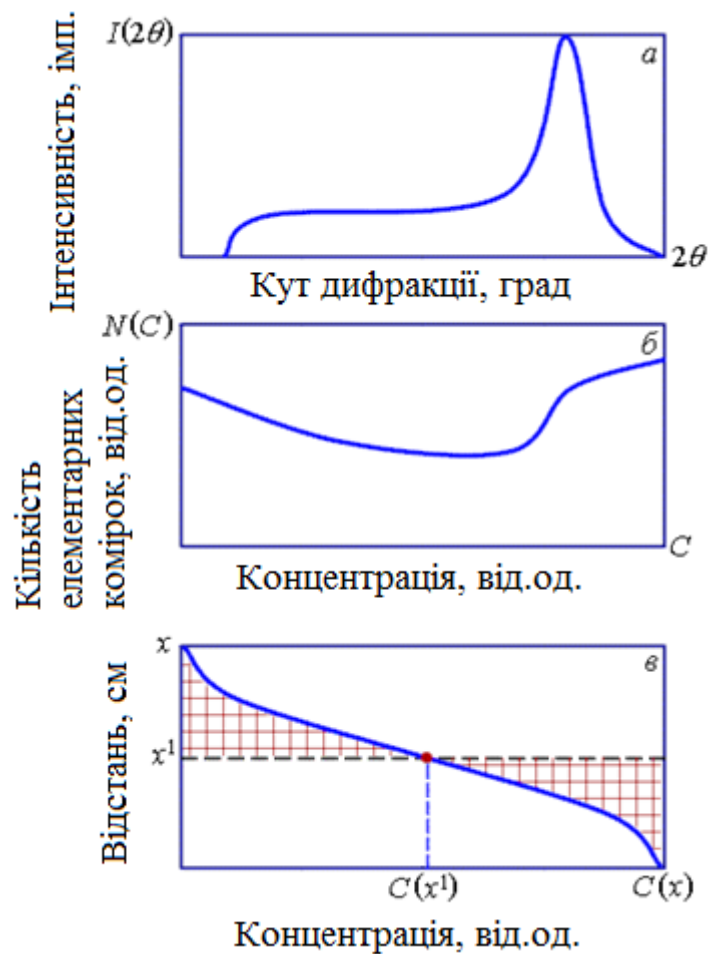
$$N(C) = kQ(\theta_C)I(\theta_C), \quad (1.101)$$

де  $k = \text{const}$ ,  $Q(\theta_C)$  – вираз, який включає всі залежні від  $\theta_C$  величини.

Таким чином ефективна глибина проникнення визначається як:

$$x(C) = \frac{\int_0^C N(C) dC}{\int_0^1 N(C) dC}. \quad (1.102)$$

Профіль інтенсивності (рис. 1.33, а) перетворюється в графік  $N(C) = f(C)$  (рис. 1.33, б), потім за формулою (1.102) будується графік  $C = f(x)$  (рис. 1.33, в).



а – експериментальні дані, б – залежність кількості елементарних комірок від  $C$ , в – концентраційна залежність  $C = f(x)$

Рисунок 1.33 – Розрахунок ефективної глибини проникнення за методом Рудмана

Зазвичай гетеродифузія визначається залежністю глибини проникнення від концентрації. Можна визначити "ступінь дифузії" як відношення кількості атомів, які перетинають за деякий час площину Матано, до сумарної кількості атомів, які перетнуть цю границю до того моменту, коли буде досягнуто повну однорідність зразка.

Кількість атомів  $M_t$ , що перетинають площину Матано за деякий час  $t$ , може бути розрахована з рисунка 1.33 як:

$$M_t = \int_{C(x^1)}^1 x dC = \int_{C(x^1)}^0 x dC,$$

де  $C(x^1)$  – склад на границі Матано.

*Переваги методу Рудмана:*

- 1) математичний апарат;
- 2) можливість роботи як з плоскою геометрією зразків, так і у випадках порошкових зразків;
- 3) можливість визначення механізму дифузії за енергією активації.

*Недоліки:*

- 1) не враховується залежність коефіцієнту поглинання рентгенівського випромінювання від концентрації;
- 2) ефективна глибина проникнення  $x(C)$  не характеризує істинного розподілу концентрації;
- 3) не визначається залежність коефіцієнту дифузії від концентрації.

### 1.7.7 Метод Пінеса

У 1956 р. Б.Я. Пінес запропонував рентгенівський метод вивчення дифузії [16]. Він використав типовий зразок – металічний масивний диск з напиленим покриттям товщиною (1-15) мкм. При виведенні формул припускалося, що дифузія у напрямку перпендикулярному поверхні зразка є одномірною і за обраних температур відпалу переважає об'ємний механізм дифузії.

В основу метода покладено вираз:

$$dI(\theta) = \alpha I_0 q(\theta) e^{-\mu k x} dx, \quad (1.103)$$

де  $dI(\theta)$  – інтенсивність випромінювання, яке відбите шаром речовини товщиною  $dx$  на глибині  $x$ ;

$q(\theta)$  – множник, який містить всі величини залежні від  $\theta$ ;

$\alpha$  – добуток відомих констант;

$k$  – коефіцієнт шляху рентгенівського променя;

$\mu$  – лінійний коефіцієнт поглинання випромінювання.

Коефіцієнт шляху рентгенівського променя в зразку

$$k = \frac{1}{\sin \beta} + \frac{1}{\sin(2\theta - \beta)}, \quad (1.104)$$

де  $\beta$  – кут нахилу первинного рентгенівського променя до поверхні,

$\theta$  – кут Вульфа-Брега.

Спочатку величини  $q$ ,  $\mu$ ,  $k$  вважаються постійними для всього зразка. Тоді інтегрування (1.103) від  $x = 0$  до  $x = \infty$  дає інтенсивність відбиття рентгенівського випромінювання від нескінченно товстого шару для сплаву з концентрацією  $C$

$$I_{\infty} = \alpha I_0 q(\mu k)^{-1} \quad (1.105)$$

Аналогічно інтегруючи (1.103) від  $x = 0$  до  $x = x$ , отримаємо інтенсивність відбиття рентгенівського випромінювання від матеріалу, який знаходиться над  $x$

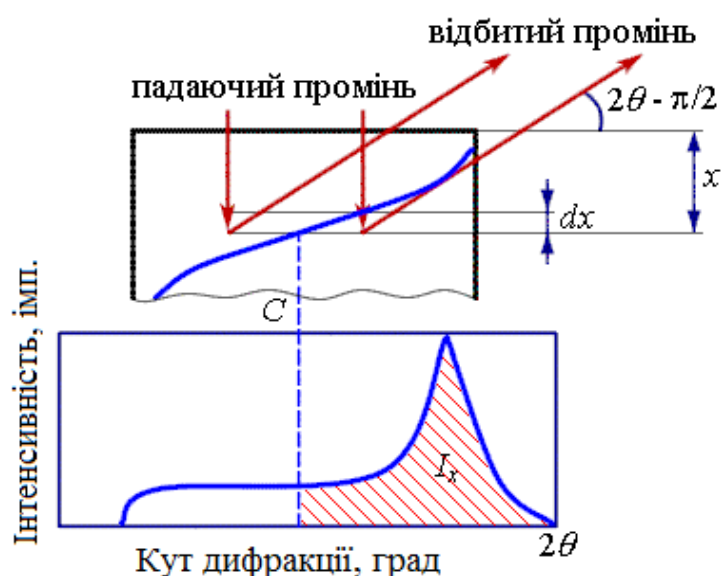
$$I_x = \alpha I_0 q \frac{(1 - \exp(-\mu k x))}{\mu k} \quad (1.106)$$

Уточнено залежність  $q$ ,  $\mu$ ,  $k$  від концентрації, отримано рівняння, які пов'язують  $x$  та  $C$ , і які можуть бути розв'язані методом послідовних наближень.

Глибина  $x$ , яка відповідає складу  $C$ , визначається наступним чином

$$x(C) = -\frac{1}{\mu k} \ln \frac{I_x}{I_\infty} \quad (1.107)$$

За формулою (1.107) розраховують залежність відношення інтенсивностей від кута  $\beta$  при різній товщині дифузійного шару. З (1.107) може бути встановлений розподіл концентрації дифузанта  $C = C(x)$ . Шляхом диференціювання цього рівняння отримують  $dC/dx$ ; підставляють цей градієнт у друге рівняння Фіка і розв'язують його числовими методами. Таким чином отримують концентраційну залежність ефективного коефіцієнту гетеродифузії (рис. 1.34).



### Рисунок 1.34 – Метод Пінеса

При розрахунках глибини проникнення за формулою (9.16) значення  $I_x$  береться пропорційним площі під кривою між кінцем смуги, що відповідає складу на поверхні, і кутом  $2\theta$  – положенням, що відповідає складу на глибині  $x$  (рис. 1.34) ( $I_\infty \sim$  загальна площа під кривою).

Значення  $I$  вимірюється для кожного окремого складу і з використанням наближених значень  $\mu$ ,  $k$  розраховується  $x$ .

*Переваги методу:*

- 1) дозволяє отримувати криву істинного розподілення концентрації дифузанта в зразку;
- 2) визначається коефіцієнт дифузії і його залежність від концентрації;
- 3) враховується коефіцієнт лінійного поглинання рентгенівського випромінювання.

*Недоліки:*

- 1) може бути використаний для вивчення тільки одновірної об'ємної дифузії у напрямку перпендикулярному до поверхні;
- 2) потребує застосування еталонів.

#### 1.7.8 Метод Фогельсона

Цей метод запропоновано Р.Л. Фогельсоном у 1968 році [18].

Якщо зразок, який складається з компонентів А та В, з'єднаних по площині в початковий момент часу, піддати дифузійному відпалу, то в результаті взаємної дифузії з обох боків від границі розділу з'являться сплави на основі вихідних компонентів.

Для дослідження дифузії в системі А-В проводяться рентгенівські дослідження з боку компоненту В до та після дифузії. Якщо товщину шару В обрано такою, що рентгенівський промінь проникає у нього на всю глибину,

то в результаті дифузії форма та інтенсивність дифракційної лінії від компонента В зміниться, її максимальна інтенсивність зменшиться і з одного краю вона буде розмитою.

Розіб'ємо уявно зразок на тонкі шари, в межах яких концентрація дифундууючої речовини мало змінюється. Тоді кожен шар на рентгенограмі дасть дифракційну лінію, форма якої близька до форми лінії чистого металу. Інтенсивність дифракційного максимуму визначається товщиною шару та його відстанню від поверхні зразка, а кутове положення залежить від параметру ґратки сплава, тобто і від концентрації дифундууючої речовини у шарі.

Отримана від всього зразка дифракційна лінія після дифузії являє собою суперпозицію ліній від всіх шарів (рис. 1.35). Її максимальна інтенсивність дорівнює

$$I_{max} = \sum_n I_n(y_0), \quad (1.108)$$

де  $I_n(y_0)$  – інтенсивність лінії  $n$ -го шару в точці  $y_0$ ,

$y_0$  – координата максимуму результуючої лінії.

Сумування ведеться за всіма шарами. Очевидно, що  $I_{max}$  залежить від величини коефіцієнта дифузії ( $D$ ) компонента А в В та часу дифузії ( $t$ ).

Розіб'ємо зразок на шари, в межах яких концентрація дифундууючого компонента змінюється на одну й ту ж малу величину  $\Delta C$ . Тоді, знаючи розподіл концентрації у зразку, можна знайти товщину і положення цих шарів.

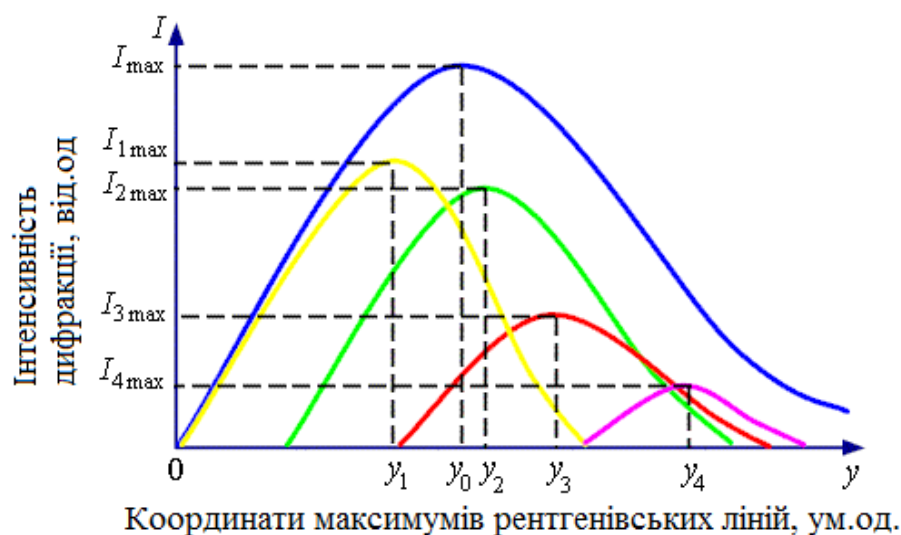


Рисунок 1.35 – Обробка за методом Фогельсона рентгенівських даних

Розподіл концентрації для заданих значень  $D$  і  $t$  можна знайти наступним чином. Як видно з рисунку 1.35, практичний внесок в  $I_{max}$  дають всього декілька шарів, склад яких мало відрізняється від чистого компоненту. Таким чином,  $I_{max}$  буде визначатися лише розподілом концентрації дифундуючої речовини в області малих концентрацій. В цьому випадку рівняння дифузії приймає простий вигляд

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (1.109)$$

де  $D_0$  – значення коефіцієнту дифузії при  $C \rightarrow 0$ , тобто коефіцієнт дифузії компонента А в чистому розчиннику В.

Розв'язок рівняння Фіка для цього випадку має вигляд:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left( \operatorname{erf} \left( 2n - \frac{x - d_1}{d_1 + d_2} \right) \lambda - \operatorname{erf} \left( 2n - \frac{x + d_2}{d_1 + d_2} \right) \right), \quad (1.110)$$

де  $\lambda = \frac{d_1 + d_2}{2\sqrt{D_0 t}}$ ,

$d_1, d_2$  – товщина А та В,

$C_0$  – початкова концентрація дифундуючого компоненту.

Нехай концентрація розподілена таким чином, як представлено на рисунку 1.36.

В даному випадку початок координат збігається із зовнішньою стороною компоненту В,  $d_0$  – координата площини розділу,  $x_1...x_n$  – абсциси точок з ординатами  $C_1...C_n$  (рис. 1.37).

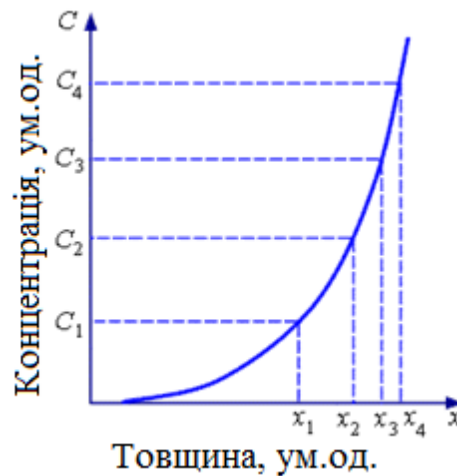


Рисунок 1.36 – Розподіл концентрації дифундуючої речовини

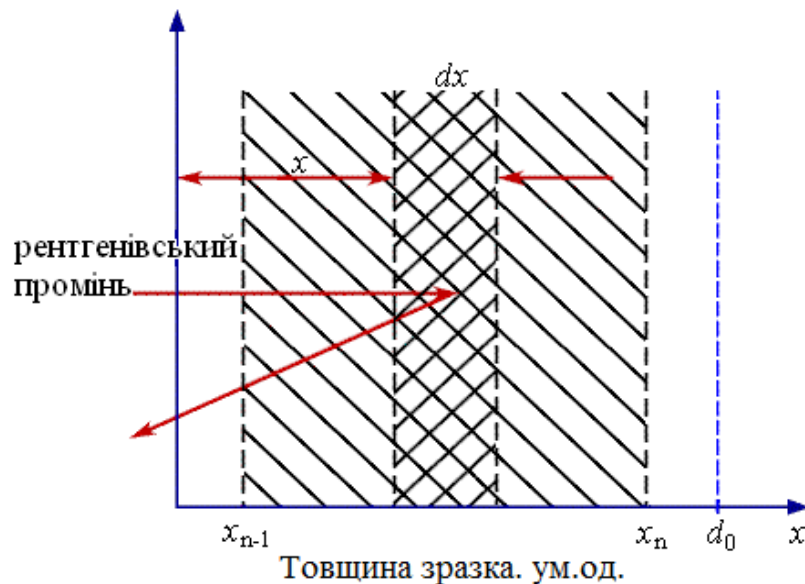


Рисунок 1.37 – Схема відбиття рентгенівських променів від зразка

Згідно до нашого вибору –  $C_1 = C_2 - C_1 = C_n - C_{n-1} = \Delta C$ . Товщина першого шару дорівнює  $x_1$ , другого шару:  $x_2 - x_1$ ,  $n$ -го шару:  $x_n - x_{n-1}$ .

Концентрацію дифузанта в шарі можна прийняти рівною середній величині, тобто концентрація в  $n$ -му шарі буде дорівнювати

$$\frac{C_{n-1} + C_n}{2} = \left(n - \frac{1}{2}\right) \Delta C, n = 1, 2, 3 \dots \quad (1.111)$$

Вважатимемо, що функція, яка описує розподіл інтенсивності рентгеновського випромінювання від  $n$ -го шару, не залежить від  $n$  і має вигляд

$$f(y) = \frac{1}{1 + ay^2},$$

де  $a = 2/\beta$ ,

$\beta$  – напівширина лінії, яку визначено за відбиттям від чистого компоненту.

Сумуванням цих функцій по  $n$  знайдемо вираз для розподілу інтенсивності рентгенівської лінії після дифузії в будь якій точці з координатою  $y$

$$I(y) = \frac{I_{max}^0}{1 - e^{-\mu k d_0}} \sum_n \frac{e^{-\mu k x_{n-1}} - e^{-\mu k x_n}}{1 + a(y - y_n)^2}, \quad (1.112)$$

де  $I_{max}^0$  – максимальна інтенсивність лінії від чистого компоненту,

$y_n$  – положення максимуму лінії, яке залежить від концентрації речовини у шарі та може бути розраховано за відомою залежністю параметру ґратки твердого розчину від концентрації.

Оскільки максимум цієї лінії знаходиться недалеко від максимуму лінії чистого металу розчинника, то для знаходження  $I_{max}$  достатньо знайти величину  $I(y)$  за формулою (1.112) у невеликому інтервалі значень  $y$ .

Ці розрахунки проведено для ряду значень  $(Dt)^{1/2}$ , протабульованих як функції від  $I_{max}/I_{max}^0$  (рис. 1.38). Таким чином, якщо розрахувати відношення експериментально отриманих значень  $I_{max}$  та  $I_{max}^0$ , за відомим  $t$  можна визначити коефіцієнти дифузії за цими графіками [17].

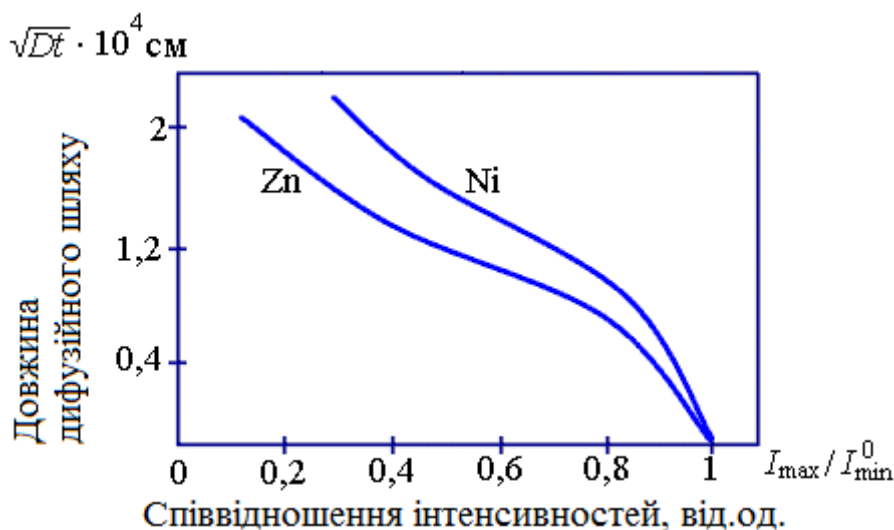


Рисунок 1.38 – Розрахункові дані для систем Cu-Ni та Cu-Zn, де Cu – метал-розчинник; Ni, Zn – дифундуючі елементи

### Порядок розрахунку:

1) задаються певні значення  $D$  і  $t$  та за формулою (9.19) моделюється профіль концентрації  $C = f(x)$ ;

2) вибирається деякий інтервал розбиття, наприклад  $\Delta C = 0,005 \%$ , та визначаються координати  $x_1, x_2 \dots x_n$  для яких концентрація змінюється на одну й ту ж саму величину  $\Delta C$ ;

3) для відомого значення  $(Dt)^{1/2}$  моделюється  $I(y)$  за рівнянням (9.21), тобто у рівняння підставляються знайдені  $x_1, x_2 \dots x_n$  для деякого довільного інтервалу  $y$ . Значення  $y_n$  розраховуються за експериментальними даними із залежності параметру ґратки від концентрації і, відповідно, від  $\Delta x$

$$\sin y = \frac{\lambda}{2d}, d = f(C).$$

4) За теоретичними даними визначається відношення  $I_{max}/I_{max}^0$  для певних значень  $(Dt)^{1/2}$  і порівнюється з експериментальним значенням  $I_{max}/I_{max}^0$ . Таким чином одержується коефіцієнт дифузії.

*Переваги методу Фогельсона:*

- 1) дозволяє вивчати процеси дифузії при малих концентраціях;
- 2) після проведення попередніх розрахунків має дуже простий алгоритм використання.

*Недоліки:*

- 1) не дозволяє визначити повністю концентраційну залежність (тобто працює в області малих концентрацій) і залежність коефіцієнту дифузії від концентрації;
- 2) використовується тільки для одномірної об'ємної дифузії в тонких шарах.

*Контрольні питання*

1. Які існують класифікації експериментальних методів дослідження дифузійних процесів?
2. Чим відрізняються ізотопи та ізобари. Що таке радіоактивність? Дати визначення періоду напіврозпаду.
3. Яке існує випромінювання при радіоактивному розпаді?
4. Навести характеристику радіометричних методів дослідження. В чому полягає принципова різниця між абсорбційним та авторадіографічним методами?
5. Сутність методу зняття шарів. Його переваги та недоліки.

6. Сутність рентгеноструктурного аналізу. В чому полягає явище дифракції рентгенівських променів на кристалічній ґратці?
7. Навести закон Вульфа-Бреґа, пояснити його використання для розрахунків.
8. В чому полягають методики рентгеноструктурних досліджень дифузійних процесів.
9. Яким чином параметр ґратки пов'язаний з концентрацією в бінарній системі? Формула Вегарда.
10. Дифузійні зони якої товщини визначаються рентгенівськими методами?
11. Охарактеризуйте метод Рудмана. Що таке ефективна глибина проникнення дифузанта?
12. Особливості методу Пінеса. Як використовується коефіцієнт шляху рентгенівських променів в зразку?
13. В чому переваги методу Фогельсона. Як його застосовують на практиці?

## **Тема 1.8 Спектральні методи, моделювання концентраційних розподілень**

В залежності від засобу одержання інформації про поверхню матеріалу методи аналізу розділяють на емісійні, в яких використовується емісія різних частинок з поверхні в результаті впливу температури, електричного поля тощо, та зондуючі, що засновані на емісії частинок чи випромінювань в результаті впливу на досліджувану поверхню зондуючого потоку частинок (електронів, позитронів, іонів) або електромагнітного випромінювання [19]. У даному розділі ми розглянемо зондуючі методи, що дозволяють визначати хімічний склад поверхні, а також аналізувати профілі концентрації. Задача

визначення атомного складу як функції глибини вирішується двома шляхами (рис. 1.39).

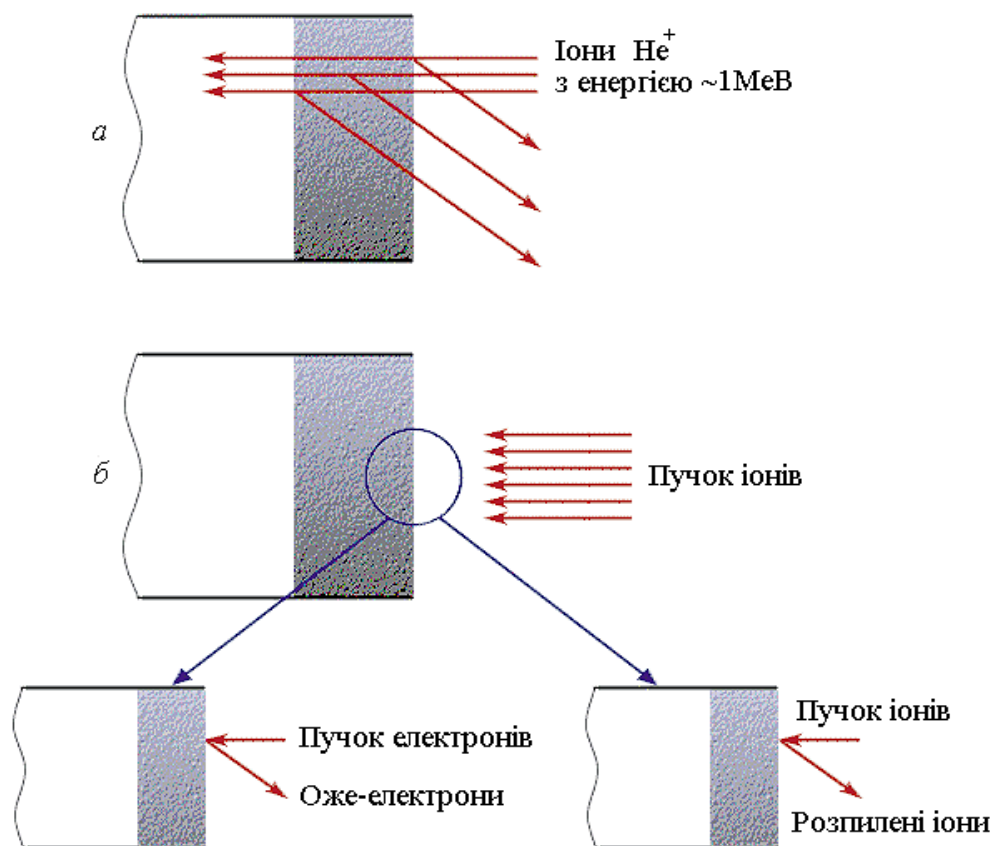


Рисунок 1.39 – Способи визначення профіля концентрації

В першому випадку використовують пучок частинок з високою енергією, зазвичай іонів  $\text{He}^+$ , з енергією, що вимірюється мегаелектронвольтами. Інформацію про профіль одержують вимірюванням втрат енергії частинок на їх траєкторіях вглиб зразка або назовні. Найкращою ілюстрацією цього методу є метод РЗР – резерфордівського зворотного розсіювання (рис. 1.39, а).

Інший підхід складається з поступового видалення матеріалу з поверхні зразка травленням за допомогою пучка часток, як правило іонів  $\text{Ar}^+$ , з енергією, що вимірюється кілоелектронвольтами (рис. 1.39, б).

При цьому можуть застосовуватись або *методи аналізу поверхні*, такі як ЕОС – електронна Оже-спектроскопія, або *методи аналізу розпилених частинок*, наприклад, МСВН – мас-спектрометрія вторинних іонів.

Перший клас методів дає інформацію про поверхню, що розпилюється, а другий – про матеріал, який видаляється з поверхні.

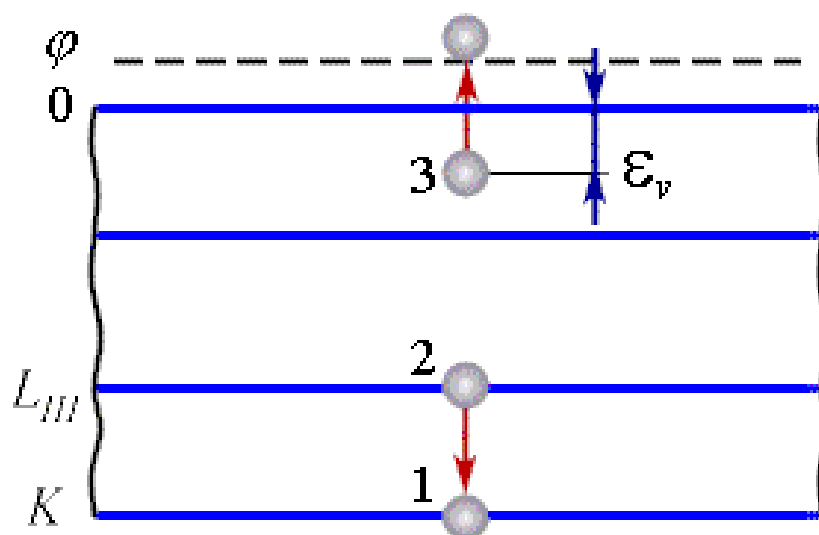
Сутність спектральних методів аналізу твердих тіл досить докладно розглянуто в монографії [19].

### **1.8.1 Електронна Оже-спектроскопія (ЕОС)**

Метод засновано на ефекті, встановленому французьким дослідником Пьером Оже. Вимірюється енергія і кількість Оже-електронів, які виникають при бомбардуванні поверхні твердих тіл пучком електронів [20].

Вихід Оже-електронів є наслідком іонізації внутрішніх атомних оболонок. При бомбардуванні поверхні металу електронами з енергією, яка є достатньою для іонізації однієї з внутрішніх оболонок атому, утворюється первинна вакансія. Вона миттєво заповнюється електроном із зовнішньої оболонки атому. В результаті утворюється вторинна вакансія. Надлишок енергії передається електрону зовнішньої оболонки атому. Цей електрон емітується в вакуум (рис. 1.40) і реєструється як Оже-електрон.

Імовірність виходу Оже-електронів залежить від порядкового номеру атомів досліджуваного матеріалу  $Z$ . З підвищенням  $Z$  імовірність оже-переходу зменшується. Так для легких елементів вона складає приблизно 95 %, а при  $Z > 70$  не перевищує 10 %.



Рисинук 1.40 – Схематичне зображення Оже-переходу

Оскільки Оже-електрони мають малу середню довжину вільного пробігу, то ЕОС дає інформацію про поверхневу область, товщиною в  $2 \dots 4$  атомних моношара.

Оже-переходи у відповідності з положенням первинної та вторинної вакансій позначаються наступним чином. Першою заповнюється первинно іонізована оболонка, потім оболонка з якої відбувся перехід і наприкінці оболонка з якої відбулася емісія електрону в вакуум.

Наприклад, перехід на вакансію  $K$ -оболонки електрону з  $L_{III}$ -оболонки і наступна емісія електрону з валентної зони  $V$  позначається  $KL_{III}V$ .

Енергія, що звільнюється при утворенні первинної вакансії, може передаватися не тільки електронам валентної зони, а також і електронам, що знаходяться на оболонці, з якої відбулося заповнення первинної вакансії. В цьому випадку Оже-перехід позначається як  $KLL$ ,  $LMM \dots$

Якщо два з трьох електронів, що прийняли участь в Оже-переході, знаходяться у валентній зоні, а один – на  $K$ -оболонці, то такий перехід позначають –  $KVV$ .

Енергія Оже-електрону визначається за формулою:

$$E_a = E_k - E_{L_{III}} - E_V,$$

де  $E_k - E_{L_{III}}$  – енергія, що звільнюється при заповненні вакансії на  $K$ -оболонці електроном  $L_{III}$ - оболонки;

$E_V$  – енергія зв'язку електрона у валентній зоні.

Спектри Оже-електронів зареєстровані для всіх елементів періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва за винятком водню та гелію, які не утворюють Оже-електронів. Значення енергій Оже-електронів для різних елементів наведено в "Атласі Оже-спектрів хімічних елементів та їх сполук".

Оже-електрони на кривій енергорозподілу вторинних електронів проявляються у вигляді невеликих Оже-піків при фіксованих значеннях енергії (рис. 1.41).

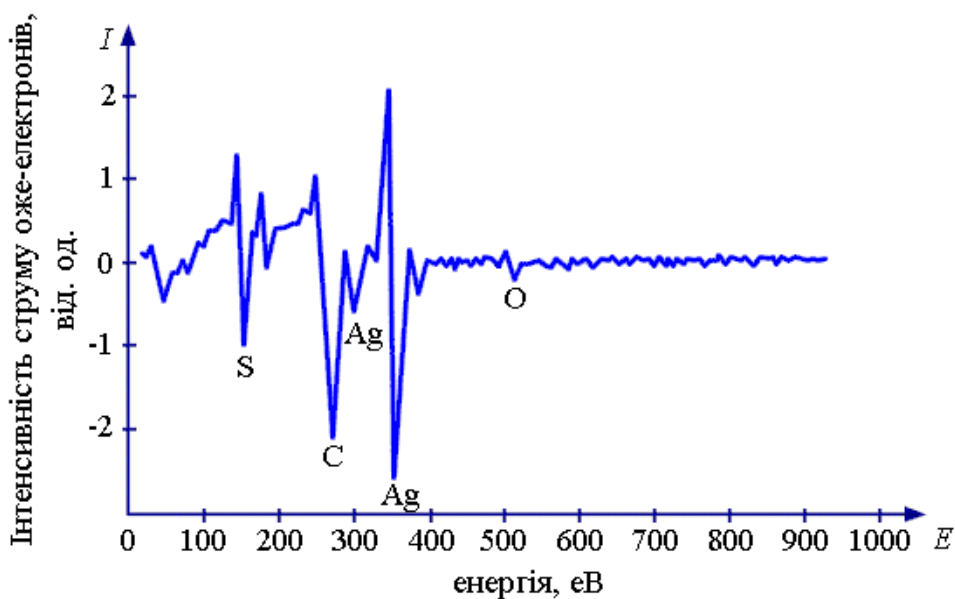


Рисунок 1.41 – Оже-спектр поверхні зразка Ag без іонного травлення

Важливою особливістю ЕОС є чутливість Оже-переходу до хімічної природи взаємодії компонентів досліджуваного зразка на його поверхні або в приповерхневій області. Ця взаємодія відображається на спектрах Оже-еле-

ктронів у вигляді, так званого, “хімічного зсуву”. Наприклад, такий зсув значень енергії Оже-електронів при окисленні матеріалу може досягати декількох електронвольт.

Абсолютна чутливість методу складає приблизно  $10^{-14}$  г, відносна за домішками об'ємного походження –  $10^{-3}$  %.

Для отримання інформації про розподіл елементів в приповерхневій області до 200 нм реєструють спектри Оже-електронів по мірі видалення поверхневих шарів за допомогою іонного бомбардування. Знаючи швидкість розпилення та зміну амплітуди Оже-піків, характерних для тих або інших елементів, можна побудувати графік розподілення концентрації цих елементів за товщиною зразка. Для таких досліджень зазвичай використовують пучки іонізованих інертних газів з енергією в декілька сотен електронвольт.

За допомогою ЕОС можна проводити не тільки якісний, але й кількісний аналіз хімічного складу поверхні. Кількісний аналіз потребує встановлення взаємозв'язку інтенсивності струму Оже-електронів даного елемента з його концентрацією.

Методи кількісного хімічного аналізу поділяються на дві групи: розрахункові та емпіричні. Перша група базується на використанні рівнянь, що пов'язують струм Оже-електронів з концентрацією і різними фізичними факторами. При цьому вводиться фактор елементної чутливості, що характеризує інтенсивність виходу Оже-електронів даного елемента у порівнянні з еталоном (Ag).

Наприклад, концентрація  $i$ -елементу визначається наступним чином

$$C_i = \frac{\frac{I_i}{S_i}}{\sum_j \frac{I_j}{S_j}}, \quad (1.115)$$

де  $I$  – інтенсивність струму Оже-електронів,

$S$  – фактор елементної чутливості,

$j$  – кількість всіх елементів, зареєстрованих на поверхні.

До другої групи відносяться методи, що базуються на порівнянні амплітуди Оже-піків досліджуваного елемента і зовнішнього стандарту, тобто та на побудові градуйованих кривих.

Найпростіший оже-спектромер складається з надвисоковакуумної камери, в якій розташовані: зразок, електронна гармата, енергоаналізатор і система реєстрації (вакуум  $10^{-8}$  Па). Принцип дії визначається типом застосованого *енергоаналізатора*. Широке розповсюдження отримав *циліндричний дзеркальний енергоаналізатор*, який базується на застосуванні енергетичного фільтру з вузькою смугою пропускання, завдяки якому до колектору потрапляють електрони з енергією  $(E_a - \delta E) \leq E \leq (E_a + \delta E)$ .

Доля вторинних електронів в загальному потоці емітованих електронів мала.

Розподільна здатність методу дорівнює 1 %. Це означає, що при енергії вторинних електронів 100 еВ можна зареєструвати 2 піки, якщо відповідні їм енергії електронів розрізняються не менш, ніж на 1 еВ.

### 1.8.2 Мас-спектрометрія вторинних іонів (МСВІ)

Цей метод базується на вимірюванні характеристик вторинних іонів атомів, що входять до складу досліджуваного матеріалу, який бомбардується пучком первинних іонів з енергією (1-20) еВ [21].

Первинний додатній або від'ємний іон при взаємодії з поверхнею твердого тіла проникає в глибину твердого тіла. В результаті багаторазових зіткнень з атомами іон втрачає енергію, нейтралізується і може або імплантуватися в ґратку, або в результаті розсіювання вилетіти у вакуум. При цьому частина атомів, що знаходяться поблизу поверхні, отримують енергію, яка перевищує енергію міжатомного зв'язку в ґратці, і при русі в напрямку поверхні можуть залишати її, що призводить до емісії вторинних іонів.

Вторинна іонна емісія виникає, якщо енергія первинних іонів перевищує деяке порогове значення, що залежить від типу первинного іона і матеріалу зразка. Наприклад, при бомбардуванні іонами  $\text{Ar}^+$  порогове значення енергії для Мо – 80 еВ, для Та – 60 еВ.

В загальному випадку мас-спектральний склад вторинних іонів містить іони різних типів: одноатомні іони основного металу, іони багатоатомних кластерів, іони атомів домішок в об'ємі і на поверхні, іони хімічних сполук, в т.ч. сполук основного матеріалу з киснем, воднем, вуглецем, та іншими домішками.

На рисунку 1.42 наведено для прикладу спектр вторинних іонів, вибитих з поверхні срібла, обробленої перед цим розбавленою азотною кислотою.

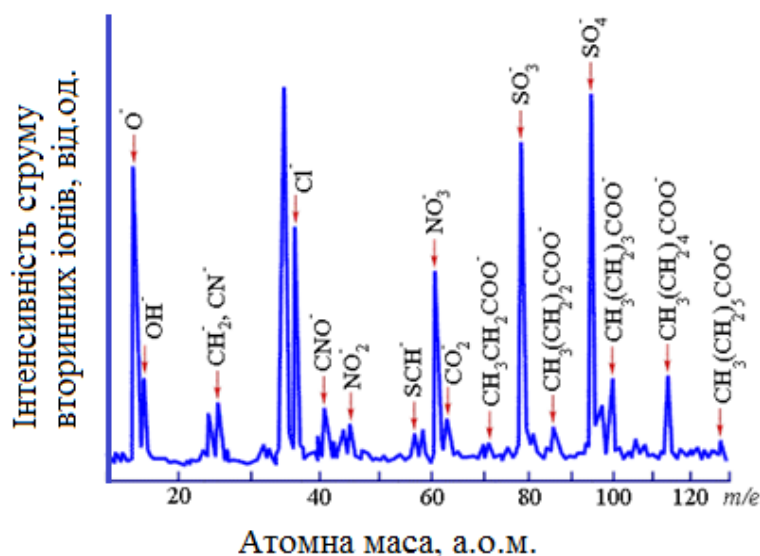


Рисунок 1.42 – Мас-спектр від'ємних вторинних іонів, вибитих з поверхні срібла

В порівнянні з іншими методами аналізу поверхні у діапазоні моношарів, зокрема, з електронною оже-спектроскопією, статичний метод (без іонного травлення) мас-спектрометрії вторинних іонів має наступні переваги: високу роздільну здатність за масою; можливість розділення ізотопів; можливість виявлення концентрації домішок в межах перших моношарів; низьку межу виявлення (менш  $10^{-15}$  або менш ніж  $10^{-3}$  моношару); можливість виявлення водню та його сполук, а також інших хімічних сполук.

Динамічний метод МСВІ дозволяє аналізувати хімічний склад поверхні, а також проводити пошаровий аналіз і будувати концентраційні залежності (рис. 1.43).

Суттєвою особливістю метода є можливість аналізу різних ізотопів хімічного елементу, оскільки експериментально фіксується залежність інтенсивності струму вторинних іонів від атомної маси (рис. 1.42).

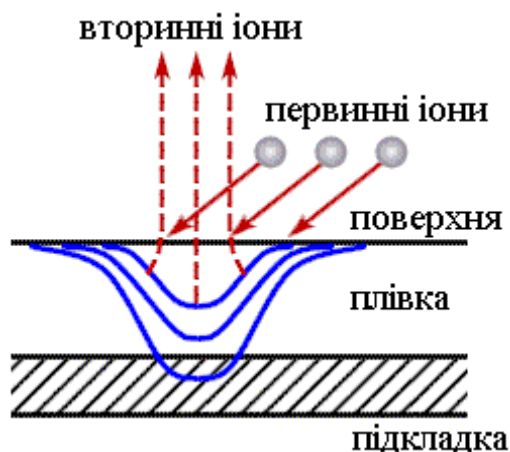


Рисунок 1.43 – Розпилення матеріалу плівки в процесі іонного бомбардування (динамічний метод МСВІ)

### 1.8.3 Метод резерфордівського зворотного розсіювання (РЗР)

Цей метод базується на явищі зворотного розсіювання пучка первинних швидких іонів  $^4\text{He}$  ( $E = (0,1-1) \text{ MeV}$ ) при взаємодії його з твердим тілом. Вимірюючи енергрозподіл цих розсіяних іонів, можна отримати їх енергетичний спектр (рис. 1.44).

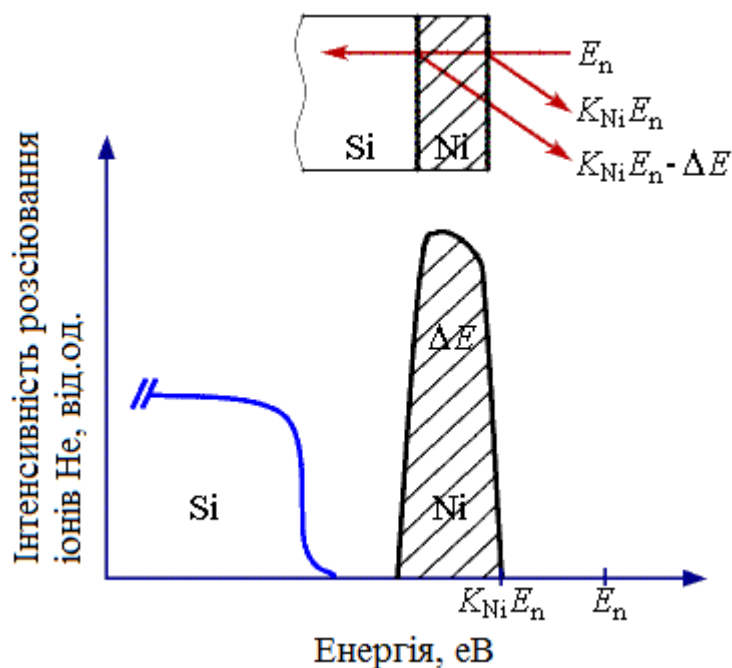


Рисунок 1.44 – Спектр зворотного розсіювання іонів  ${}^4\text{He}$  з енергією  $E_n$ , що падають на плівку Ni на Si

Зворотне розсіювання відбувається в результаті кулонівського відштовхування ядер, коли енергія первинного іона перевищує певне граничне значення.

В енергетичному спектрі розсіяних атомами досліджуваного матеріалу іонів, міститься інформація про масу атома, з яким пройшло зіткнення. Залежність енергії зворотно розсіяних іонів від маси атома лежить в основі хімічного аналізу поверхневих шарів за допомогою РЗР.

Зокрема, метод РЗР дозволяє визначити товщину тонких плівок. Розсіяні на зовнішній поверхні плівки іони мають максимальну енергію  $E_{\text{max}}$ , а на підкладці –  $E_{\text{min}}$  (рис. 1.45).

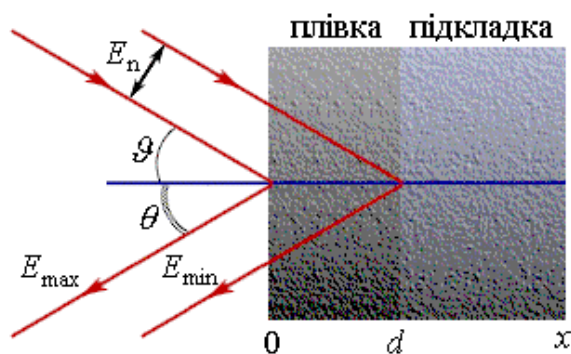


Рисунок 1.45 – Визначення товщини тонкої плівки за методом РЗР

Якщо ефективна гальмівна здатність  $S$  речовини плівки відома для іонів з первинною енергією  $E_n$ , то вимірявши  $\Delta E$ , можна визначити товщину плівки  $d$ .

Енергія розсіяної частинки

$$E = k^2 E_n,$$

$$k = \left( \frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right)^2,$$

де  $k$  – кінематичний коефіцієнт,

$M_1$  – маса первинного іону,

$M_2$  – маса частинки мішені.

Товщина плівки  $d$  визначається з залежності

$$\Delta E = E_{max} - E_{min} = d \left( \frac{S(E_n) k^2}{\cos \theta} + \frac{S(E)}{\cos \theta} \right).$$

За енергетичними спектрами можна виявити поверхневі домішки з чутливістю  $10^{13}$ - $10^{14}$  ат/см<sup>2</sup>.

#### 1.8.4 Метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС)

Методи фотоелектронної спектроскопії (ФЕС) полягають в отриманні фотоелектронних спектрів, (рис. 1.46, а) тобто енергорозподілу фотоелектронів, що емітуються твердими тілами при впливі монохроматичного електромагнітного опромінення [19].

В залежності від енергії опромінювання розрізняють *рентгенівську фотоелектронну спектроскопію* (РФЕС –  $h\nu = (1,2...1,5)$  кеВ) та *ультрафіолетову електронну спектроскопію* (УФЕС –  $h\nu = (10...40)$  кеВ).

В методі РФЕС енергія рентгенівського опромінення, що діє на тверде тіло, витрачається на збудження електронів його атомів і надання їм кінетичної енергії, достатньої для подолання поверхневого потенціального бар'єру. В цьому процесі приймають участь як електрони внутрішніх оболонок атомів, так і валентні електрони.

Електрон в твердому тілі, який має початкову енергію  $E_i$ , в результаті поглинання фотону з енергією  $h\nu$  набуває кінцеву енергію  $E_f$ . Якщо  $E_f$  перевищує вакуумний рівень  $E_\infty$ , то у електронів є можливість вилетіти з твердого тіла до вакууму. Аналізатор енергії електронів вимірює енергію  $E_f$  фотоелектрона по відношенню до рівня Фермі  $E_F$  твердого тіла. Згідно до закону збереження енергії –  $E_f = E_i + h\nu$ . Таким чином можна визначити положення енергетичного рівня  $E_i$ , з якого вилітає фотоелектрон.

В залежності від енергії фотонів, що використовуються в експерименті, досліджуються або валентні електрони, або електрони внутрішніх оболонок атомів. В УФЕС одержують переважно спектри валентних електронів.

В методі РФЕС енергія збудження достатньо висока щоб спричинити іонізацію внутрішніх електронних оболонок, тому додатково до спектрів валентної зони можна отримати інформацію про остові електрони.

Важливе значення має інформація про енергію зв'язку  $E_B$  (вимірюється завжди відносно рівня Фермі) електрону остова, що належить певному атому в сплаві.

Різниця енергій зв'язку:

$$\Delta E_B = E_B^c - E_B^e, \quad (1.116)$$

де  $E_B^c, E_B^e$  – енергії зв'язку електрону остова з атомом в сплаві і у відповідному чистому металі, називається зсувом енергії зв'язку або хімічним зсувом.

Зсув енергії зв'язку порядку 1eV можна визначити з високою точністю шляхом порівняння спектрів рівнів остова для сплаву і для чистого металу (рис. 1.46, б).

За допомогою РФЕС можна також отримати інформацію про елементний склад поверхні зразка в межах глибини вильоту фотоелектронів. Така можливість обумовлена тим, що енергія зв'язку електронів остову являє собою індивідуальну характеристику кожного елементу.

РФЕС як метод хімічного аналізу забезпечує відносну чутливість близько 1 %, абсолютну  $10^{-6}$  -  $10^{-7}$ , та точність (5...10) %.

Пошаровий аналіз в РФЕС здійснюється за допомогою послідовного розпилення поверхні іонним пучком.

Узагальнені відомості щодо спектральних методів дослідження наведені в таблиці 1.5.

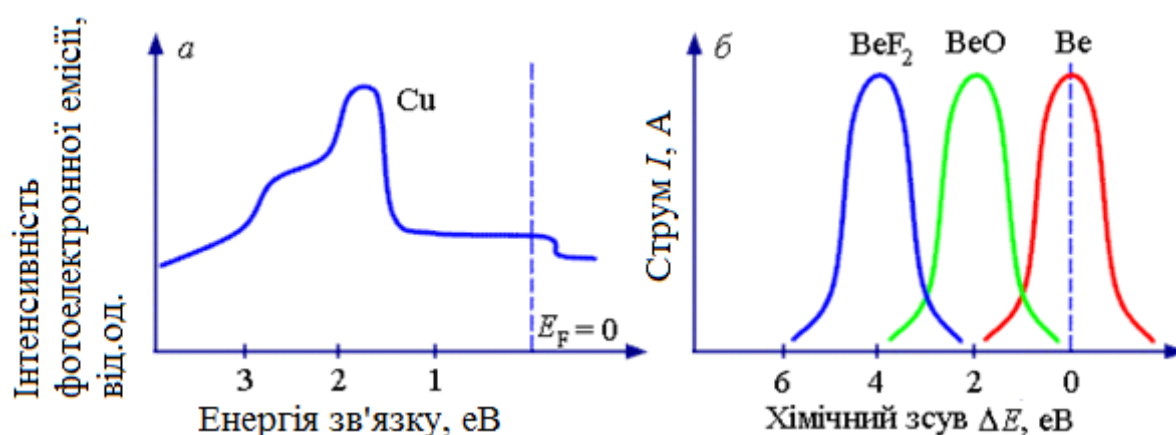


Рисунок 1.46 – Вигляд РФЕС-спектру для міді (а); хімічний зсув в енергії зв'язку 1s-електронів берилію у сполуках (б)

Таблиця 1.5 – Класифікація спектральних методів аналізу матеріалів

| Назва методу                                         | Явище або процес, що лежать в основі методу                               | Первинні частинки або випромінювання                                                             | Частинки, що реєструються |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| EOC<br>Auger Electron Spectroscopy<br>AES            | Емісія оже-електронів                                                     | Електрони,<br>$E = (3-10) \text{ кеВ}$                                                           | Оже-електрони матеріалу   |
| MCBI<br>Secondary Ion Mass Spectrometry<br>SIMS      | Емісія іонів матеріалу під дією первинних іонів                           | Первинні іони,<br>$E = (1-20) \text{ кеВ}$                                                       | Вторинні іони             |
| РФЕС<br>X-ray Photoelectron Spectroscopy<br>XPS      | Виникнення зовнішнього фотоефекту під дією рентгенівського випромінювання | Монохроматичне електромагнітне випромінювання<br>$h\nu = (1,2-1,5) \text{ кеВ}$ (енергія фотона) | Електрони матеріалу       |
| РЗР<br>Rutherford Backscattering Spectroscopy<br>RBS | Розсіювання первинних легких іонів високих енергій                        | Первинні іони<br>$E = (0,1-1) \text{ МеВ}$                                                       | Розсіянні первинні іони   |

### 1.8.5 Метод Хола-Морабіто «серединного градієнту»

Цей графічний метод [23] дозволяє проводити швидку оцінку коефіцієнтів об'ємної дифузії, зокрема, у тонкоплівкових системах, із врахуванням початкової дифузії компонентів (до термообробки).

При одержанні тонких металевих плівок у вакуумі спостерігається ефект конденсаційно-стимульованої дифузії, який призводить до взаємної дифузії компонентів ще до проведення термічної обробки. Для прикладу на рисунку 1.47 наведено експериментальні дані для тонкоплівкової системи  $\text{Ag}(100\text{нм})\backslash\text{Ti}(100\text{нм})\backslash\text{підкладка}$ .

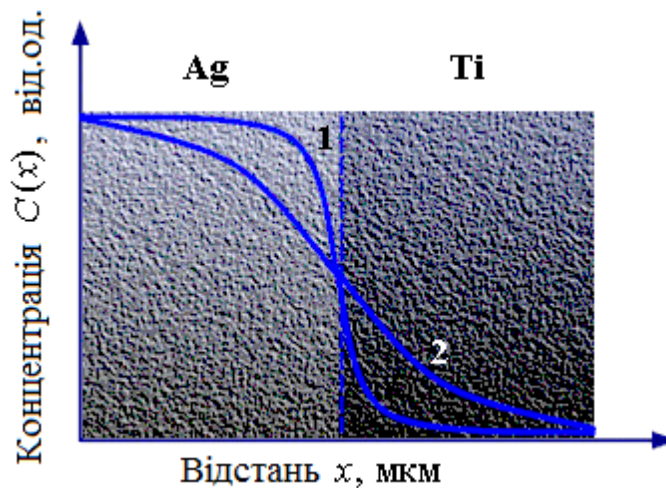


Рисунок 1.47 – Концентраційний розподіл Ag в тонкоплівковій системі Ti-Ag у вихідному стані (1) та після термічної обробки (2)

Метод Хола-Морабіто призначено для розрахунку коефіцієнтів об'ємної дифузії поблизу границі розділу шарів. Якщо врахувати, що на початкових стадіях  $t \geq \sqrt{Dt}$  дифузії то концентраційний розподіл у деякій області на границі розділу шарів описується співвідношенням

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (1.117)$$

де  $C_0$  – концентрація дифузанта на границі розділу шарів до початку дифузійного відпалу.

При цьому градієнт концентрації у площині розділу  $x = 0$  дорівнює

$$G = \left. \frac{d\bar{C}}{dx} \right|_{x=0} = -\frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \quad (1.118)$$

Необхідно враховувати, що виміряний в експерименті дифузійний профіль включає не тільки внесок від дифузії, що вивчається, а й від початкової дифузії (до термообробки).

Якщо кожен окремо з цих внесків описується функцією розподілу похибки чи близькою до неї, то ці внески у “розмиття” концентраційного профілю, виражені через відповідні до них градієнти, підпорядковуються принципу суперпозиції:

$$G^{-2} = G_T^{-2} - G_0^{-2} \text{ для } t \neq 0$$

Приймаючи до уваги рівняння (8.1), маємо

$$G^{-2} = 4\pi Dt = G_T^{-2} - G_0^{-2}$$

звідки можна визначити коефіцієнт дифузії

$$D = \frac{(G_0/G_T)^2}{4\pi G_0^2 t}; G = (x_{0.9} - x_{0.1})^{-1} \quad (1.119)$$

Значення  $G_0$  та  $G_T$  можна отримати з експериментальних концентраційних кривих, побудованих на імовірнісній діаграмі (рис. 1.48).

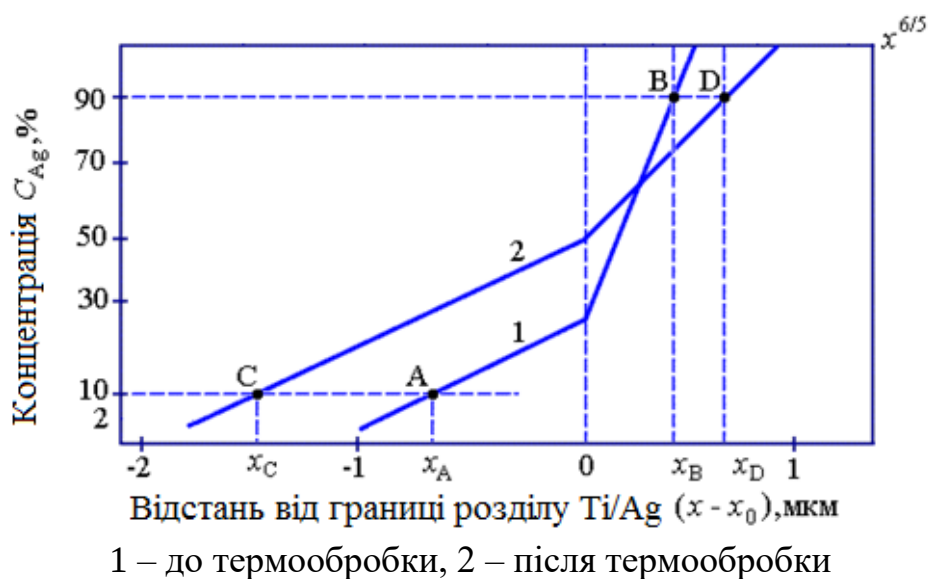


Рисунок 1.48 – Концентраційний розподіл у представленні на імовірнісній діаграмі

У представленні на імовірнісній діаграмі градієнт  $G$  до даної концентраційної кривої у точці перетину з границею Матано дорівнює зворотній величині різниці відстаней між координатами точок, що відповідають відносній концентрації 0,9 та 0,1:

$$G_0 = \frac{1}{x_B - x_A}, G_1 = \frac{1}{x_D - x_C}$$

Таким чином послідовність розрахунку коефіцієнту об'ємної дифузії наступна. Експериментальні концентраційні профілі для дифузійної системи у вихідному стані і після відпалу при певній температурі  $T$  перебудовуються на імовірнісній діаграмі. Визначаються відповідні градієнти  $G_0$  та  $G_T$  і за формулою (8.3) розраховується значення коефіцієнту дифузії при температурі  $T$ .

Для визначення параметрів зернограничної дифузії використовується модель Уінла-Фішера [24]. Розрахунок виконується на лінійних ділянках концентраційних кривих в координатах  $\ln C = f(x^{6/5})$  для малих значень  $C$  та великих значень  $x$ .

Потрійний добуток коефіцієнта зернограничної дифузії ( $D_{3\Gamma}$ ), ширини границі зерна ( $\sigma$ ) та коефіцієнту сегрегації розчиненого компонента ( $K$ ) розраховується за формулою:

$$K\sigma D_{3\Gamma} = 0,661 \left( \frac{\partial \ln C}{\partial x^{6/5}} \right)^{-5/3} \left( \frac{4D}{t} \right)^{1/2},$$

де  $D$  – коефіцієнт об'ємної дифузії, визначений за методом Хола-Морабіто.

Значення  $\partial \ln C / \partial x^{6/5}$  визначається як  $\operatorname{tg} \alpha$  за графіком  $\ln C = f(x^{6/5})$ .

### 1.8.6 Моделювання концентраційних розподілень

Одержати концентраційний профіль для розрахунку коефіцієнта дифузії можна "методом моделювання" [25].

Для цього необхідно використати аналітичний розв'язок другого рівняння Фіка для відповідних граничних і початкових умов і розрахувати величину експериментально досліджуваної фізичної властивості (яка залежить від розподілу концентрації, обумовленого цим розв'язком) для різних значень коефіцієнтів дифузії.

Коефіцієнти дифузії, при використанні яких розрахована й виміряна фізичні величини збігаються, підставляються в аналітичний розв'язок, за яким і будується розподіл концентрації по товщині зразка.

Таким чином, під "методом моделювання" розуміється:

- вибір адекватної моделі розподілу концентрації речовини по товщині зразка (рис. 1.49);
- використання аналітичного розв'язку другого рівняння Фіка, за допомогою якого можна будувати концентраційні профілі при різних значеннях коефіцієнтів дифузії;
- побудова функції, що описує залежність вимірюваної фізичної величини від розподілу концентрації речовини по товщині;
- визначення коефіцієнту дифузії за системою трансцендентних рівнянь (1.120).

*Перевага методу моделювання* полягає в тому, що цей метод є неруйнівним і дозволяє побудувати концентраційні профілі на всіх етапах дифузії.

Будемо вважати, що мається  $f^E$  – експериментально виміряне значення деякої властивості багатошарового зразка, за товщиною якого в напрямку  $x$  існує певний розподіл концентрації

$$C = C(x, t, D_{ik}), i = 1, 2, \dots, n, k = 1, 2, \dots, n,$$

де  $n$  – кількість шарів у багатошаровій системі,

$t$  – час дифузії,

$D_{ki}$  – парціальні коефіцієнти дифузії в  $i$ -му шарі речовини, яка в початковий момент часу знаходиться в  $k$ -му шарі (рис. 1.49).

Нехай також –  $f^T(C(x, t, D_{ki}))$  деяка функція, що описує фізичну величину, яка реєструється експериментально (це можуть бути дані рентгенографічного, резонансного, оптичного, електронографічного, резистометричного й інших досліджень).

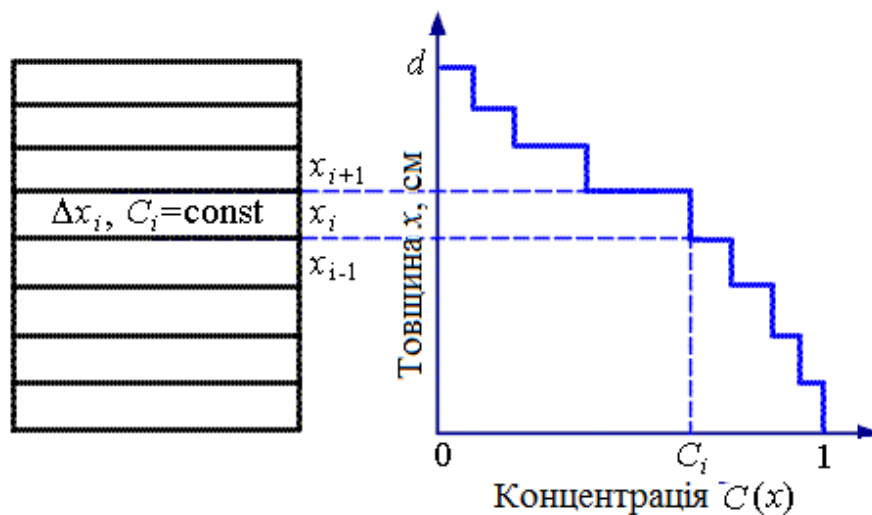


Рисунок 1.49 – Умовне розбиття зразка товщиною  $d$  на плоскопаралельні шари з квазіпостійною концентрацією  $C = \text{const}$  усередині кожного шару

$\Delta x_i$

У якості  $f^T$  при моделюванні концентраційного профілю за даними методу феромагнітного резонансу (ФМР) приймається напівширина лінії ФМР, при використанні рентгенографічних і електронографічних даних – кутовий розподіл інтенсивності дифрагованих променів, при використанні резистометричних даних – електроопір.

Метод моделювання полягає в тому, щоб, змодельовавши  $l$  раз значення функції  $f^T$  (за різних значень часу і температури) і одержавши стільки ж раз

експериментально значення  $f^E$ , знайти  $l$  невідомих параметрів дифузії із системи трансцендентних рівнянь:

[illegible]

У процесі розв'язання системи з використанням комп'ютерної техніки підбираються такі  $D_{ki}$ , для яких теоретичні значення величини  $f_m^T(C(x, t, D_{ki}))$ , дорівнювали б експериментально отриманим –  $f_m^E$ .

Однозначність розв'язання такої задачі обумовлено тим, що відтворюються апріорно відомі типи концентраційних розподілів.

За значеннями  $f^E$ , зафіксованими у процесі дифузійного відпалу, і відповідними  $f^T$  можна розрахувати також середній за часом відпалу коефіцієнт дифузії:

$$\overline{D} = \frac{(\sum_{i=1}^m D_i \Delta t_i)}{\sum_{i=1}^m \Delta t_i}$$

Оскільки різні фізичні властивості по-різному залежать від розподілу концентрацій, то вигляд функції  $f^T(C(x, t, D_{ki}))$  залежить від того, яка властивість вимірюється, а також від моделі процесу дифузії, прийнятої дослідником.

У найпростішому випадку  $f^T(C(x, t, D_{ki}))$  визначається підсумовуванням внесків від елементарних плоскопаралельних шарів, на які умовно розбивається зразок, із квазіпостійною концентрацією усередині кожного з них (рис. 1.49).

Аналітичний вираз для концентраційного розподілу  $C(x, t, D_{ki})$  вибирається дослідником в залежності від початкових і граничних умов, умов сполучення, а також в залежності від моделі дифузійної задачі.

Експериментальне визначення концентраційних розподілів в шарах різної товщини і широкому діапазоні концентрацій елементів може бути здійснене за допомогою спектральних методів. У цьому випадку процедура методу моделювання значно спрощується. Визначення параметрів дифузії проводиться шляхом порівнювання теоретичних концентраційних розподілів, отриманих при різних значеннях коефіцієнтів дифузії, з експериментально встановленими.

Методом комп'ютерного "перебору" досягається найкращий збіг розрахункової й експериментальної кривих з врахуванням фактору вірогідності. Наприклад, фактор вірогідності може бути заданий у такий спосіб

$$R = \sum_i \frac{1}{C_{min}} (C_E - C_T)^2 ,$$

де  $C_E$ ,  $C_T$  – експериментальні і теоретичні значення концентрації,

$C_{min}$  – мінімальна концентрація, що експериментально спостерігається.

Оптимізація значень розрахункових змінних проводиться шляхом "сіткових пошуків" за умови, що фактор вірогідності є квадратичною функцією коефіцієнту дифузії біля деякого мінімального значення  $R_{min}$ .

На рисунку 1.50 показано експериментальний ( $T = 573$  К,  $\tau = 900$  с) і теоретичні профілі концентрації за різних значень коефіцієнтів дифузії для системи Cu-Ni з товщинами шарів порядку 100 нм, наведені також значення R-фактору, що відповідають різним комбінаціям коефіцієнту самодифузії міді ( $D_{11}$ ) і парціального коефіцієнту дифузії ( $D_{12}$ ) міді в нікель [26].

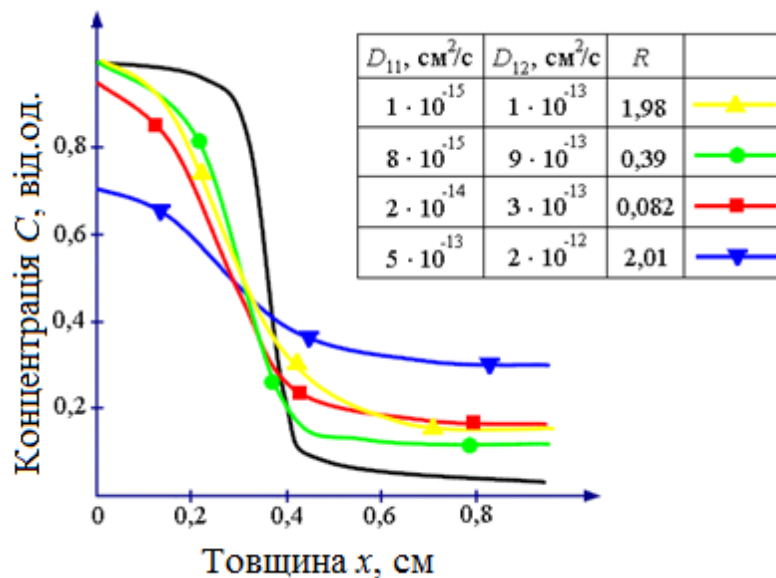


Рисунок 1.50 – Моделювання профілів концентрації в системі Cu-Ni

#### Контрольні питання

1. Дати характеристику спектральних методів. В чому полягає визначення атомного складу як функції глибини?
2. Дати характеристику методу електронної оже-спектроскопії: аналіз хімічного складу поверхні та пошарове профілювання. Яка інформаційна глибина методу?
3. Як залежить імовірність виходу оже-електронів від порядкового номеру атомів досліджуваного матеріалу?
4. Для яких елементів періодичної системи елементів Д.І.Менделєєва зареєстровані спектри оже-електронів?
5. Чи спостерігається чутливість оже-переходу до хімічної природи взаємодії аналізуємих елементів на поверхні?
6. Визначити абсолютну та відносну чутливість методу ЕОС. Що таке розподільна здатність?
7. В чому полягає методика пошарового профілювання.
8. Охарактеризуйте методи кількісного хімічного аналізу. Що таке фактор елементної чутливості?
9. Загальні принципи аналізу хімічного складу твердих тіл методом

мас-спектрометрії вторинних іонів. Яка чутливість цього методу?

10. В чому полягають переваги та особливості методу МСВІ?

11. Охарактеризуйте метод резерфордівського зворотного розсіяння (РЗР).

12. Як визначається товщина тонких плівок методом РЗР?

13. В чому полягає суть методу рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС)?

14. Чим відрізняється рентгенівська фотоелектронна спектроскопія від ультрафіолетової електронної спектроскопії?

15. Що таке енергія зв'язку та хімічний зсув? Як визначається наявність хімічних сполук методом РФС?

16. Яка існує класифікація спектральних методів аналізу матеріалів? Проведіть порівняльний аналіз.

17. Метод "серединного градієнту" Хола-Морабіто. Як враховується початкова дифузія компонентів (до термообробки)?

18. Як визначається градієнт концентрації у площині розділу двох компонентів графічним методом?

19. Що таке ймовірнісна діаграма і з якою метою вона використовується при розрахунках.

20. Методика визначення параметрів зернограничної дифузії.

21. Дані яких спектральних методів можуть бути використані для розрахунку коефіцієнтів дифузії за цим методом?

22. Непрямі методи моделювання концентраційних розподілень. Фактор вірогідності.

23. Що розуміється під "методом моделювання"? Які переваги цього методу у порівнянні з експериментальними?

## **РОЗДІЛ 2 ЗЕРНОГРАНИЧНА, ПОВЕРХНЕВА ТА РЕАКЦІЙНА ДИФУЗІЯ**

У цьому розділі систематизовано методи розрахунку параметрів зернограничної, реактивної та поверхневої дифузії за даними сучасних експериментальних методів дослідження. При розгляді атомної теорії дифузії, насамперед висвітлюються такі питання, як механізми дифузії в металах, вплив дефектів кристалічної ґратки на швидкість дифузії, рівноважна концентрація вакансій та їх джерела, основи теорії випадкових блукань.

### **Тема 2.1 Поверхнева дифузія**

#### **2.1.1 Поверхнева само- та гетеродифузія**

Реальні метали і сплави містять не тільки точкові дефекти. Вони характеризуються і наявністю протяжних дефектів кристалічної будови, до яких в першу чергу відноситься поверхня.

Поверхневу дифузію розглядають в двох аспектах: як самодифузію адсорбованих атомів на чистій металевій поверхні і як гетеродифузію в приповерхневому шарі реальних металів і сплавів [27]. У відповідності з уявленнями, які були сформульовані Я.І. Френкелем і розвинуті в подальшому іншими дослідниками, поверхня металу на атомарному рівні характеризується рельєфом, який моделюється набором терас, сходинок та зламів на них. З'являються вони тому, що з підвищенням температури ступінь безладу в кристалі зростає.

В об'ємі кристалу цей безлад проявляється в утворенні вакансій та міжвузлових атомів, а на поверхні – в формуванні атомного рельєфу. Він виникає завдяки тому, що окремі атоми при низькій температурі перестрибують на поверхню у стан адсорбції. Це стан, при якому атом, що не оточений сусідніми атомами, знаходиться на атомно-гладкій ділянці поверхні. Іншому атому, який знаходився поруч з першим, перейти у цей стан значно легше.

У цьому процесі, який визначається термічними флуктуаціями, формується рельєф поверхні та утворюються поодинокі адсорбовані атоми.

**Густина адсорбованих атомів** (адатомів) на рівноважній поверхні кристалу визначається відношенням

$$n_a = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_A}{kT}\right),$$

де  $\Delta E_A$  – енергія утворення адатому, тобто енергія необхідна для переходу атома з положення адсорбції на сходинці в положення адсорбції на атомно-гладкій ділянці поверхні (терасі),

$$n_0 \cong \frac{1}{a^2} \text{ – поверхнева густина атомів,}$$

$a$  – міжатомна відстань.

Потік адатомів для випадку самодифузії по поверхні кристалу визначається градієнтом їх концентрації

$$D_n = \left(\frac{\partial^2 n_a}{\partial x^2}\right) = \frac{\partial(n_a + n_c)}{\partial t},$$

де  $n_c$  – число атомів, що утворили сходинку,

$D_n$  – коефіцієнт поверхневої дифузії.

### 2.1.2 Механізми поверхневої дифузії

**Самодифузія** на поверхні металу здійснюється за механізмом "перекоти-поле" (англ. – rolling stone).

Адати котяться по поверхні як кульки, переміщуючись в елементарному акті на відстань, яка набагато разів перевищує міжатомну відстань.

В цьому випадку коефіцієнт поверхневої самодифузії визначається так

$$D_n = D_0^n \exp\left(-\frac{E_n}{RT}\right),$$

де  $E_n$  – енергія активації поверхневої дифузії.

Якщо шорсткість поверхні металу відрізняється від рівноважної за даної температури, то поверхнева самодифузія приводить до згладжування рельєфу за рахунок направленого переміщення сходинок та зламів на них. В ролі адатомів можуть бути атоми не тільки даного кристалу, а й іншого матеріалу. У випадку поверхневої гетеродифузії рух домішкових атомів за механізмом "перекоти-поле" ускладнюється, оскільки енергія адсорбції велика. Тоді відбувається твердофазне розтікання домішки за, так званим, механізмом "розгортаючогося килима". Його суть полягає у наступному. Нехай на деякій ділянці поверхні кристалу В розташований багатоатомний шар речовини А. При цьому спорідненість атомів А до речовини В настільки велика, що торкнувшись поверхні В, атом А практично втрачає рухомість. Атоми А дифундують по поверхні шару А, скочуються на поверхню кристалу В та "приклеюються" до неї (рис. 2.1). Таким чином речовина А розповсюджується по поверхні кристалу В за рахунок поверхневої самодифузії атомів А по речовині А. Вздовж поверхні В нічого не рухається, але вона покривається моноатомним шаром речовини А. Поверхнева енергія при цьому зменшується.

Зараз розділ науки, який займається фізикою поверхневих явищ, набув самостійного значення. Важко назвати який-небудь розділ природничих наук, який в тій чи іншій мірі не торкався б питань, пов'язаних з поверхневими явищами. Всі успіхи сучасної мікро- та наноелектроніки базуються на фундаментальних дослідженнях фізики поверхні твердого тіла. Такі найважливіші сучасні технології, як молекулярна епітаксія, іонне легування, лазерна обробка матеріалів тісно пов'язані з фізико-хімічними процесами на поверхні твердого тіла [28].

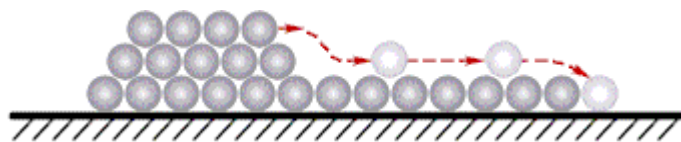


Рисунок 2.1 – Механізм дифузійного розповсюдження речовини А по поверхні підкладинки з речовини В ("розгортаючийся килим")

В більшості випадків концентрація атомів в поверхневих фазах завжди суттєво менша, ніж в об'ємі матеріалів, що потребує кардинального підвищення чутливості методів структурного і елементного аналізу. В нинішній час до досліджень поверхні твердих тіл залучений весь потужний арсенал сучасних фізичних методів.

### 2.1.3 Ефект Ребіндера

**Ефект Ребіндера** полягає у полегшенні деформації та руйнування кристалу у випадку, коли він оточений "поверхнево активною" речовиною, що здатна зменшувати поверхневу енергію кристалу. Ефект встановлений видатним радянським вченим-академіком П.А. Ребіндером.

Саме в силу цієї здатності "поверхнево активна" речовина швидко дифундує по поверхнях кристалу в усті тріщини, що розвивається, ці поверхні в той момент, коли вони виникають, є ювенільно чистими, вони ще не забруднені домішками, поглинутими з атмосфери. На них існує багато активних центрів, що "жадібно притягують" речовину, яка дифундує по поверхні.

Таким чином, спостерігається **тісний взаємозв'язок двох процесів**: розвиток тріщини супроводжується появою чистих поверхонь, а дифундуюча по цих поверхнях "поверхнево активна" речовина, знижуючи поверхневу енергію, сприяє полегшеному розкриттю мікротріщинок.

У цьому взаємозв'язку процесів і проявляється роль поверхневої дифузії в ефекті Ребіндера.

### 2.1.4 Метод поверхневого накопичення

Повідомлення про дослідження дифузії за допомогою методу поверхневого накопичення з використанням електронної оже-спектроскопії (ЕОС) з'являються у науковій літературі з 1973 року.

Задача визначення параметрів масопереносу в тонкоплівкових системах зазвичай вирішується шляхом експериментальної побудови профілю розподілу дифундуючих елементів по товщині зразка і обробки його на основі певної моделі дифузії. Найбільш часто з цією метою використовують спектральні методи – МСВІ та ЕОС. Проте заслуговує уваги і більш простий метод, який базується на вимірюванні безпосередньо кількості речовини, яка накопичується на вільній (стоковій) поверхні плівки в процесі дифузійного відпалу.

Оскільки такі методи, як ЕОС, дозволяють виявляти дуже малу кількість елементів на поверхні (менше моношару), для досліджень методом "поверхневого накопичення" достатньо порівняно невеликого переносу маси.

Таким чином, даний метод дозволяє проводити вимірювання при менших концентраціях дифузанта і за більш низьких температур, ніж метод побудови профілю концентрації.

Методика експерименту при дослідженні поверхневого накопичення речовини полягає у наступному. Безпосередньо в камері оже-спектрометру і в процесі ізотермічної витримки вимірюється інтенсивність струму оже-електронів елементу, що дифундує з "нижнього" шару через "верхній" шар і виходить на вільну поверхню. Ця інтенсивність пропорційна концентрації дифузанта на поверхні двошарової системи. Тобто в процесі експерименту вимірюється поверхнева концентрація  $C_s$ . В якості прикладу на рисунку 2.2 наведено результати, отримані при дослідженні тонкоплівкової двошарової системи Pt-Ni методом поверхневого накопичення [29].

Зразок можна відпалювати або в вакуумній камері, або поза неї. Перший спосіб має наступні переваги: 1) під час всього процесу відпалу можна контролювати хімічний склад поверхневого шару, 2) при досягненні температури відпалу можна швидко видалити забруднення з поверхні шляхом іонного розпилення.

Ці переваги дуже суттєві, оскільки важливу роль при визначенні коефіцієнтів дифузії відіграють умови на поверхні і вихідний склад поверхневого шару. Користуючись мультиплексною системою, можна одночасно реєструвати сигнали від декількох елементів, що дозволяє виявляти в процесі експерименту ступінь забруднення поверхні і інші ефекти, пов'язані з домішками.

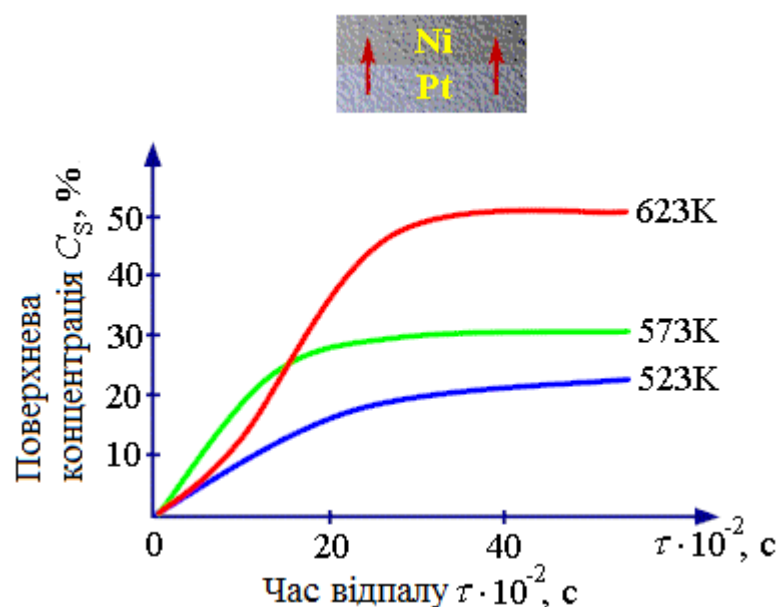


Рисунок 2.2 – Експериментальні залежності поверхневої концентрації Pt, що дифундує крізь шар Ni за різних температур відпалу (система Ni(100 нм)/Pt(100 нм)/SiO<sub>2</sub>)

Для знаходження поверхневої концентрації дифундуючого компонента використовується розв'язок рівняння дифузії в рамках моделі, запропонованої Ж. Хвангом і Ж. Балуфі [30], в якій розглядається проникнення дифузанта з "нижнього" шару по границях зерен "верхнього" з наступним більш прис-

кореним розповсюдженням його по поверхні. При цьому вважається, що товщина шару, в якому відбувається накопичення дифузанта, набагато менше товщини матеріалу і може бути порівняна з товщиною границь між зернами.

Розглянемо більш докладно математичний метод для обробки вимірювань за кінетикою накопичення, запропонований Хвангом і Балуфі.

Досліджується дифузія за набором рівновіддалених границь зерен в тонкоплівковій системі. Вважається, що об'ємна дифузія "заморожена", і масо-перенос дифузанта відбувається тільки по границях зерен без відведення в оточуючий об'єм.

Геометрію тонкоплівкової системи наведено на рисунку 2.3. Початок координат розміщується в точці перетину границь зерен ( $\Gamma_3$ ) із акумулюючою поверхнею. Горизонтальна поверхня із дифузійним джерелом проходить при  $y = -l$ , де  $l$  – товщина плівки. В силу симетрії дифузійна задача вирішується лише для області  $0 \leq x \leq L/2$ .

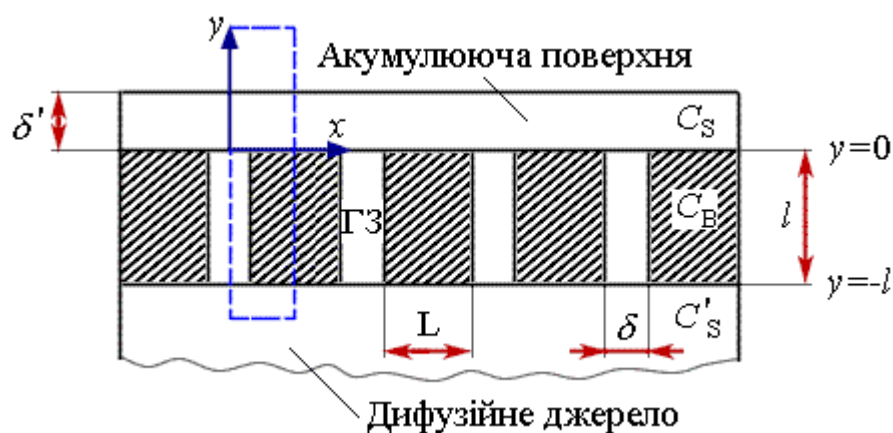


Рисунок 2.3 – Геометрія тонкоплівкової системи з паралельними границями, що розглядалась в моделі Хванга-Балуфі

Рівняння дифузії по границях зерен і на стоковій поверхні мають вигляд, відповідно

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_B}{\partial \mathcal{T}} &= D_B \frac{\partial^2 C_B(y, t)}{\partial y^2} \quad -l \leq y \leq 0; \\ \frac{\partial C_S}{\partial \mathcal{T}} &= D_S \frac{\partial^2 C_S(y, t)}{\partial y^2} \quad 0 \leq x \leq \frac{L}{2};\end{aligned}\tag{2.1}$$

Початкова умова:

$$C_B = C_S = 0 \quad \text{при } t = 0\tag{2.2}$$

Граничні умови в початку координат:

$$C_B = K' C_S;$$

$$\left. \frac{\delta}{2} D_B \frac{\partial C_B}{\partial y} \right|_{y=-1} = \left. \delta D_S \frac{\partial C_S}{\partial x} \right|_{x=0}.\tag{2.3}$$

Всередині зерна на стоковій поверхні (при  $x = L/2$ ) –  $\partial C_S / \partial x = 0$ .

Розв'язок знайдено у вигляді

$$1 - C_S = \exp\left(-\frac{K' \delta}{2 \delta'} \cdot \frac{l}{L} \cdot \frac{\overline{D}_b t}{l^2}\right),\tag{2.4}$$

де  $\overline{D}_b$  – коефіцієнт зернограничної дифузії компоненту;

$t$  – час відпалу зразка;

$l$  – товщина шару матеріала, в якому досліджується дифузія;

$L$  – розмір зерна;

$\delta'$  – товщина шару накопичення, який аналізується;

$\delta$  – ширина границі зерна;

$K' = C_B / C_S$ , де  $C_B$  – концентрація дифузанта в досліджуваному шарі;

$C_S$  – концентрація дифузанта на стоковій поверхні.

### 2.1.5 Розрахунок коефіцієнтів дифузії

Таким чином, для методу поверхневого накопичення середня поверхнева концентрація дифундуючого компоненту може бути визначена з рівняння (2.4). Цей вираз можна подати у вигляді:

$$\ln(1 - C_s) = -\frac{AD_b t}{l^2}, \quad (2.5)$$

де  $A = \frac{K'\delta l}{2\delta'L}$ .

Величина  $D_b$  визначається з графічної залежності  $\ln(1-C_s) = f(t)$  з точністю до постійного множника  $A$  (рис. 2.4).

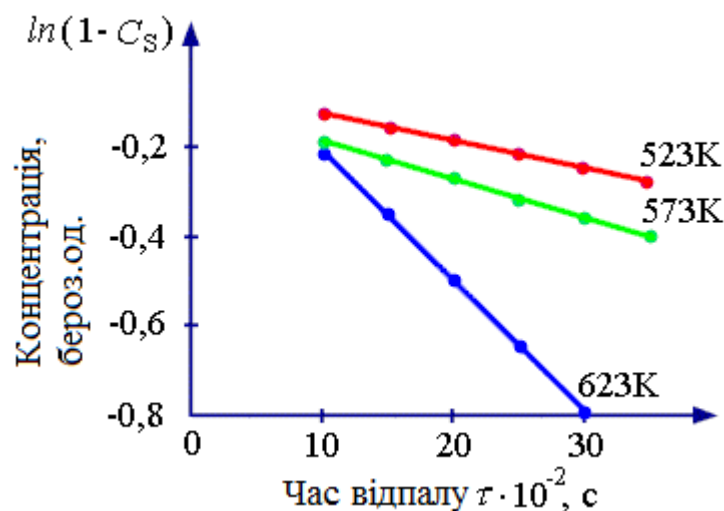


Рисунок 2.4 – Залежність  $\ln(1-C_s) = f(t)$ , побудована за експериментальними даними, наведеними на рисунку 2.2

### 2.1.6 Розрахунок коефіцієнтів поверхневої дифузії за даними МСВІ

Оригінальний варіант застосування методу мас-спектрометрії вторинних іонів для вивчення поверхневої дифузії розроблений під керівництвом Я.М. Фогеля. Запропонований метод визначення коефіцієнту поверхневої дифузії полягає у спостереженні за ходом кривої  $I_i^+(\tau)$  ( $I_i^+$  – інтенсивність

струму вторинних іонів,  $\tau$  – час дифузії) для вторинних іонів, які відповідають атомам  $i$ -тої речовини, яка дифундує по поверхні [31].

**Методика експерименту полягає у наступному.** На частину поверхні підкладинки А наноситься випаровуванням у вакуумі плівка речовини В. При відпалі підкладинки А до досить високої температури атоми речовини В дифундують по поверхні підкладинки. Дифузію цих атомів можна експериментально дослідити, якщо нагріту поверхню підкладинки бомбардувати пучком первинних іонів на деякій відстані  $l$  від границі нанесеної плівки. Оскільки струм  $I^+_B$  вторинних іонів, які відповідають атомам речовини В пропорційний концентрації  $C(t)$  цих атомів, можна одержати інформацію про зміну концентрації атомів речовини В у досліджуваному місці на підкладинці А в залежності від часу дифузії.

Розглянемо більш докладно методику експерименту для визначення коефіцієнта поверхневої дифузії для пари металів, що не розчиняються один в одному: молібден (підкладинка) – мідь (дифундуюча речовина). На частину молібденової стрічки, що має кімнатну температуру, напиляється шар міді товщиною, наприклад, 50 нм. У цей час інша частина стрічки захищається шторкою. За допомогою системи шторок і заслонок досягається таке положення, при якому границя нанесеної плівки знаходиться на певній відстані  $(1 \pm 0,01 \text{ мм})$  від місця падіння пучка первинних іонів, що має діаметр 0,2 мм.

Після нанесення мідної плівки підкладинка бомбардується пучком первинних іонів  $\text{Ar}^+$  з енергією 4 кеВ і щільністю струму  $10^{-8} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ . Одночасно через молібденову стрічку пропускається електричний струм, і вона нагрівається до заданої температури.

Основним джерелом інформації в експерименті є залежності  $I^+_i(\tau)$  для вторинних іонів  $\text{Cu}^+$ , які отримані при постійній температурі системи "плівка – підкладинка". Оскільки струм вторинних іонів є пропорційним поверхневій концентрації атомів міді, які дифундують, то характер залежності  $I^+_{\text{Cu}}(\tau)$  відзеркалює зміну концентрації атомів міді з часом у тому місці, де на поверхню молібдену падає пучок первинних іонів.

Зазвичай сигнал від іонів  $\text{Cu}^+$  з'являється через якийсь час після того, як система "плівка – підкладка" нагрівається до температури, за якої проводиться експеримент. Надалі струм іонів  $\text{Cu}^+$  монотонно збільшується і через деякий час припиняє помітно змінюватися.

Вираз для концентрації  $C(l, t)$  атомів, які дифундують по поверхні підкладки, у місці, що знаходиться на відстані  $x=l$  від границі плівки, можна одержати інтегруванням другого рівняння Фіка. Інтегруючи це рівняння з врахуванням кінцевого розміру області  $a$  (ширини первинного пучка), де вимірюється концентрація атомів міді, одержуємо наступне рівняння

$$\int_{-a}^{+a} C(x, \tau) dx = \frac{1}{4\lambda\sqrt{\pi}} \left( -2\lambda\sqrt{\pi} + \frac{\exp(-(1-\lambda)^2\zeta^2)}{2(1-\lambda)^2\zeta^3} - \frac{\exp(-(1+\lambda)^2\zeta^2)}{2(1+\lambda)^2\zeta^3} \right) + \frac{1}{2} \quad (2.6)$$

$$\approx \frac{1}{8\zeta^3\lambda\sqrt{\pi}} \left( \frac{\exp(-(1-\lambda)^2\zeta^2)}{2(1-\lambda)^2\zeta^3} \right)$$

де  $\lambda = \frac{a}{l}, \zeta = \frac{1}{2\sqrt{D\tau}}$

Приймаючи  $I_i^+(\tau) \sim C(x, \tau)$ , одержуємо

$$I_i^+(\tau) \approx \frac{\exp(-(1-\lambda)^2\zeta^2)}{8\pi\lambda(1-\lambda)^2\zeta^3} \quad (2.7)$$

Припустивши, що на самому початку експериментальної залежності  $I_i^+(\tau)$  зміна концентрації атомів міді підкоряється закону Фіка, можна визначити відношення ординат для двох моментів часу –  $\tau_1$  і  $\tau_2$

$$\frac{I_i^+(\tau_1)}{I_i^+(\tau_2)} = \sqrt[3]{\frac{\tau_1}{\tau_2}} \exp \left( \frac{(1-\lambda)^2 l^2}{4D} \left( \frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1} \right) \right) \quad (2.8)$$

Звідки одержуємо вираз для коефіцієнту поверхневої дифузії

$$D = \frac{(1 - \lambda)^2 l^2}{4} \left( \frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1} \right) \frac{1}{\ln \left( \frac{I_i^+(\tau_1)}{I_i^+(\tau_2)} \sqrt{\frac{\tau_1}{\tau_2}} \right)} \quad (2.9)$$

Коефіцієнт дифузії атомів міді по поверхні молібдену, розрахований за експериментальними даними (рис. 2.5) з використанням формули (2.9), становить  $2,4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$  при  $500^\circ\text{C}$  [31].

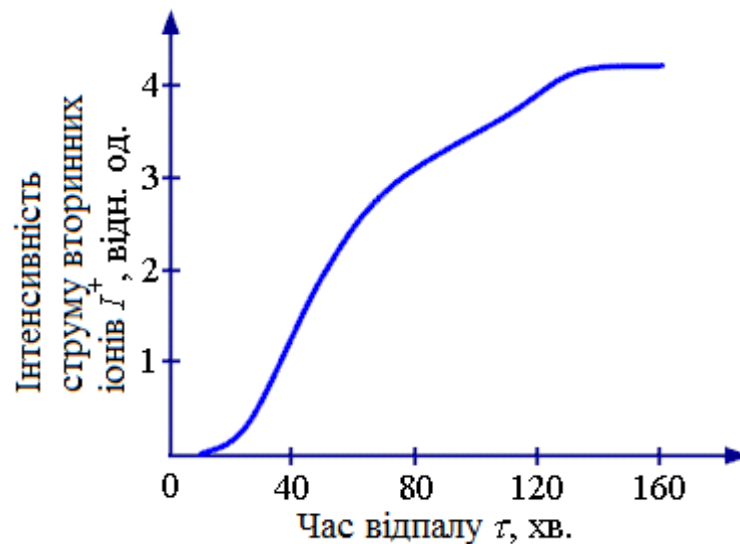


Рисунок 2.5 – Експериментальна залежність  $I_{\text{Cu}}^+(\tau)$  для системи Мо-Си при  $500^\circ\text{C}$

#### Контрольні питання

1. Охарактеризувати самодифузію адсорбованих атомів на чистій металевій поверхні.
2. Чим гетеродифузія відрізняється від самодифузії в приповерхневому шарі реальних металів і сплавів?
3. Як визначається густина адсорбованих атомів?
4. Які ви знаєте механізми поверхневої дифузії, поясніть їх особливості.

5. В чому полягає ефект Ребіндера, як його можна використати?
6. Які переваги методу поверхневого накопичення в порівнянні з шаровим аналізом?
7. Поясніть методику експерименту при дослідженні поверхневого накопичення речовини.
8. Чи дозволяє метод поверхневого накопичення виявляти в процесі експерименту ступінь забруднення поверхні домішками?
9. Яке основне припущення в моделі Хванга-Балуфі дозволяє використовувати її при дослідженні поверхневого накопичення?
10. Як поставити початково-крайову задачу для аналізу результатів методу поверхневого накопичення?
11. Як провести розрахунок коефіцієнтів поверхневої дифузії за даними МСВІ? Поясніть метод Фогеля.
12. В чому полягає методика експерименту при дослідженні поверхневої дифузії?

## **Тема 2.2 Дифузія по границях зерен. Модель Фішера**

Питання, що розглядалися у попередніх розділах стосувалися дифузії у однорідних середовищах, тобто вважалось, що швидкість дифузії у довільній точці системи однакова.

Такий підхід справедливий для масивних зразків, в яких великі зерна, і доля речовини в границях зерен складає  $< 5\%$ . Тому дифузією по границях зерен можна знехтувати. Зі зменшенням розміру зерна зростає доля границь зерен в об'ємі зразка.

Розмір зерна в тонкій плівці товщиною (1-3) мкм одного порядку з товщиною плівки. В такому випадку доля границь зерен складає (10-20) %, і неможливо знехтувати зернограничною дифузією. У нанокристалічних матеріалах (НКМ) розмір зерна  $< 100$  нм і доля речовини в міжкристалітному стані складає  $> 50\%$ , тому дифузія по границях зерен грає особливу роль. Тонкі плівки і нанокристали повинні розглядатися як неоднорідне середовище.

Границя зерен визначається як перехідна область між двома однофазними кристалами (або зернами) з різною орієнтацією, які знаходяться в контакті один з одним. Склад зерен по обидві сторони границі може співпадати, а може й не співпадати.

Процес масопереносу в результаті випадкових стрибків атомів на границях зерен в полікристалічному матеріалі називають зернограничною дифузією.

Границі зерен – це двомірні дефекти, при цьому ширина границі не перевищує декількох міжатомних відстаней (5-10) Å. Вони оточені досконалими кристалітами. Тому границі зерен є більш легкими шляхами для дифузії, ніж навколишній об'єм. Енергія активації процесу дифузії по границях зерен істотно менша, ніж в об'ємі, а перенос атомів відбувається на декілька порядків швидше, ніж в об'ємі кристалу.

Як і у випадку об'ємної, зернограничну дифузію можна розділити на самодифузію і гетеродифузію в залежності від типу дифундуючих атомів (власних або домішкових).

Припускається, що на границях зерен діють ті ж самі закони, що й в об'ємі. Коефіцієнт зернограничної дифузії позначається –  $D_g$  (англ. – *boundary*).

### 2.2.1 Модель ізольованої границі Фішера

Систематичний кількісний аналіз дифузійних експериментів, які проводились з 1927 р. (П. Клаузінг вперше зробив припущення про зернограничну дифузію торію у вольфрам – дротики з вольфраму покривались шаром торію), став можливим після появи першої теоретичної роботи, присвяченої теоретичному дослідженню зернограничної дифузії, яка була опублікована Ж. Фішером в 1951 р. [32].

В моделі ізольованої границі Фішера припускається, що границя зерен являє собою напівнескінченний ізотропний шар однакової товщини  $\delta$  з

великим коефіцієнтом дифузії  $D_e$ , замкнений у напівнескінченний кристал з низьким коефіцієнтом дифузії  $D_g$ . При цьому границя зерен перпендикулярна до поверхні, на яку було нанесено дифузант.

Ж. Фішер практично розглянув дифузію в бікристалі, оскільки зерна в його моделі настільки великі, що дифузійні потоки від сусідніх зерен не перекриваються між собою.

Нехай вісь  $y$  перпендикулярна зернограничному шару, а вісь  $z$  – перпендикулярна до вільної поверхні. При дифузійному відпалі атоми дифундують як уздовж границі, так і в об'єм зерен (рис. 2.6). Вважається, що  $D_g \ll D_e$  і тому дифузант проникає по границі зерен глибше, ніж де-небудь в інших місцях. Саме тому починається об'ємна дифузія речовини з двох "стінок" границі зерен в оточуючі кристали. Таким чином, загальна кількість дифузанта в кристалі визначається двома внесками: дифузією безпосередньо із джерела і дифузією з границі зерен.

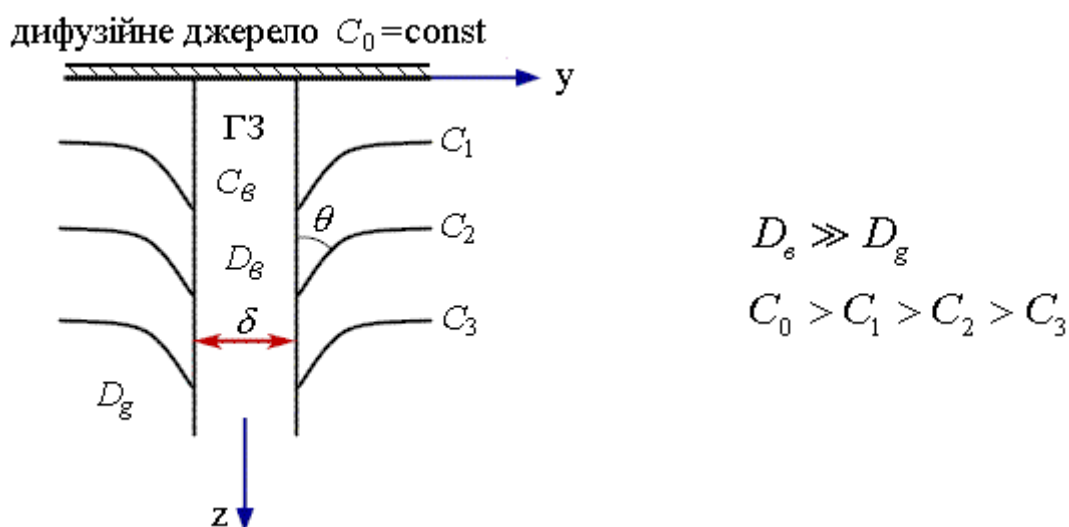


Рисунок 2.6 – Типові ізоконцентраційні контури, які описуються наближеним розв'язком Фішера для дифузії з джерела постійної концентрації

Оскільки  $D_g \ll D_\delta$ , прямий внесок дифузії з поверхні зменшується з відстанню значно швидше, ніж зернограничний внесок. Це означає, що на віддаленні від поверхні дифузанти попадає в об'єм практично тільки з границі зерен.

Рівняння дифузії для такої системи може бути одержано з урахуванням наступних припущень:

1) границя зерен – напівнескінченний ізотропний шар однакової товщини та однорідний за своїми властивостями;

2) закони дифузії виконуються як в кристалі, так і в зернограничному шарі;

3)  $D_g \ll D_\delta$ , коефіцієнти  $D_g$  та  $D_\delta$  є ізотропними і не залежать від концентрації, координат та часу;

4) потік дифузанту безперервний на поверхні розділу границі зерен і кристалу, тобто концентрація дифузанту і потік (які визначаються першим рівнянням Фіка) безперервні на  $y = \pm \delta/2$ ;

5) товщина границі зерен настільки мала, що зміною концентрації поперек границі у напрямку  $y$  можливо знехтувати, тобто концентрація постійна у перетині ( $\delta$ ) границі на даній глибині  $y$ .

Застосовуючи другий закон Фіка до дифузії по границях зерен і в об'ємі, отримаємо:

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = D_b \left( \frac{\partial^2 C_b}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_b}{\partial z^2} \right) \quad |y| \leq \frac{\delta}{2}; \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = D_g \left( \frac{\partial^2 C_g}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_g}{\partial z^2} \right) \quad |y| \geq \frac{\delta}{2}. \quad (2.7)$$

де  $C_b$  – концентрація дифузанту в границі зерен,

$C_g$  – концентрація в об'ємі зерен.

Початкова умова:  $C(y, z, 0) = 0$ .

Припущення щодо безперервності дифузанта на поверхні розділу між зернограничним шаром і кристалом дозволяє сформулювати умови сполучення наступним чином:

$$C_b \left( \pm \frac{\delta}{2}, z, t \right) = C_g \left( \pm \frac{\delta}{2}, z, t \right),$$

$$D_b \frac{\partial C_b}{\partial y} \bigg|_{y = \pm \frac{\delta}{2}} = D_g \frac{\partial C_g}{\partial y} \bigg|_{y = \pm \frac{\delta}{2}}$$

Граничні умови:  $C(y, 0, t) = C_0$ ;  $C(y, \infty, 0) = 0$ .

Розв'язки такої початково-крайової задачі мають наступний вигляд.

#### **Концентрація у зернограничному шарі**

$$D_b = D_0 \exp \left( - \frac{2^{\frac{1}{2}} D_g^{\frac{1}{4}} z}{(\pi t)^{\frac{1}{4}} (\delta D_b)^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (2.8)$$

#### **Концентрація в об'ємі за межами зернограничного шару**

$$D_g = D_0 \exp \left( - \frac{2^{\frac{1}{2}} D_g^{\frac{1}{4}} z}{(\pi t)^{\frac{1}{4}} (\delta D_b)^{\frac{1}{2}}} \right) \operatorname{erfc} \left( \frac{\left( y - \frac{\delta}{2} \right)}{2 (D_g t)^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (2.9)$$

Розрахунок величини  $\delta D_\epsilon$  можна провести за допомогою формули

$$\delta D_b = 2 \left( \frac{D_g}{t} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left( - \frac{\delta \ln C}{\delta z} \right)^{-2} \pi^{-\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

Крім того, при використанні методу авторадіографії можна визначити кут  $\theta$  (рис. 2.6) при вершині ізоконцентраційного контуру і таким чином розрахувати  $\delta D_e$

$$\delta D_b = 2(\pi t)^{\frac{1}{2}} D_g^{\frac{3}{2}} \operatorname{ctg}^2 \theta$$

На практиці не вдається розділити  $D_e$  і  $\delta$ . Було проведено експерименти Аткінсоном і Тейлором по дифузії нікелю в оксиді NiO і зроблено висновок, що  $\delta = 7 \text{ \AA}$ . В подальшому у багатьох роботах значення  $\delta$  приймалось від  $5 \text{ \AA}$  до  $10 \text{ \AA}$ . Вважається, що це наближення задовільне [32, 33].

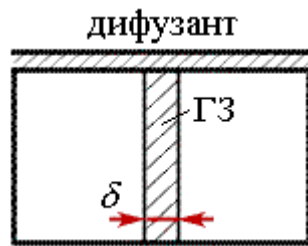
На даний час уявлення розширюються і йде суперечка про те, чи можливо вважати границю зерен тонким прошарком товщиною  $\delta$  чи це більш широка область, в якій дифузія розвивається за іншими законами.

Розв'язок Фішера базується на множині математичних наближень і не є точним. Точний розв'язок тієї ж задачі, тобто для моделі однорідного шару на границі зерен, було одержано Уїплом в 1954 р. з використанням перетворень Фур'є для невичерпного джерела дифузанта. В роботі Т. Судзуокі в 1961 р. розглянуто ту ж саму задачу для дифузії із "миттєвого" джерела – нескінченно тонкого шару на поверхні.

Подальший розвиток математичної теорії дифузії проводився для полікристалів.

### 2.2.2 Розвиток математичної теорії зернограничної дифузії

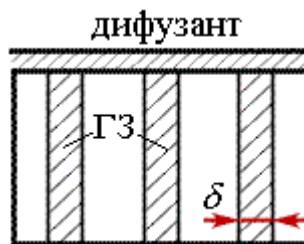
**Модель ізольованої границі Фішера** було докладно розглянуто в підрозділі 2.2.1.



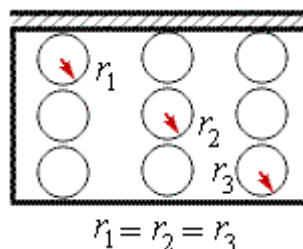
ГЗ – границя зерен;

$\delta$  – ширина границі зерен

**Модель Судзуокі.** Розглядається ряд рівновіддалених ідеальних границь для зразка з одновісно орієнтованими стовбчастими зернами. Границі зерен однакової товщини і перпендикулярні до поверхні.



**Модель сферичних зерен Б. Бокштейна.**



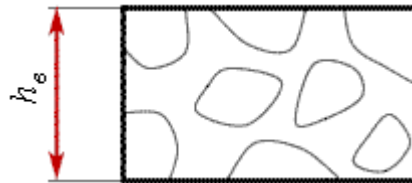
$r$  – радіус зерен

Ця модель відрізняється від попередніх основними умовами, які лежать в її основі. Вони більш близькі до реальності і приймають до уваги кривизну границь зерен в реальних об'єктах, а також існування рівноважного розподілу концентрації дифузанта між границями зерен і об'ємом.

В даній моделі вважається, що матриця в якій проходить дифузія, представляє собою полікристал із щільноупакованих сферичних зерен. Приймається також, що реальна густина упаковки буде вищою за ідеальну, оскільки форма зерен відрізняється від сферичної. Крім того враховується, що границя зерна є окремою фазою, яка має власні термодинамічні та кінетичні характеристики. Величина  $\delta$  описує деяку середню товщину зернограничного шару,

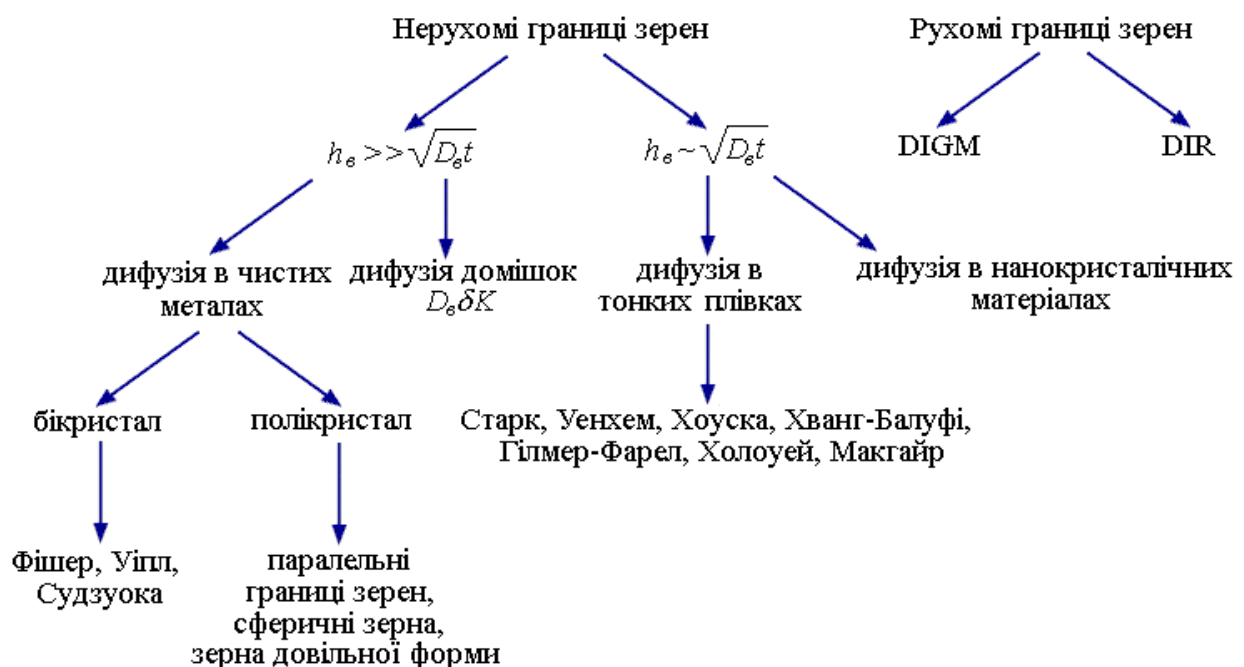
в якому проходить прискорена дифузія, і дифузанти розподілені між двома фазами: зернограничною та об'ємною. Як кінцевий результат отримано розв'язки, що дозволяють розраховувати концентрацію дифузанта в границях зерен та в об'ємі кристалу.

### Модель реального полікристалу Н. Левіна і К. Маккалума.



Розглянуто випадково орієнтовані зерна і випадковий розподіл зерен за розмірами. У цьому випадку  $h_g$  – товщина дифузійної зони набагато більша за глибину проникнення дифузанта  $(D_g t)^{-1/2}$ .

Нижче подано схему, яка ілюструє, напрямки розвитку математичної теорії зернограничної дифузії.



**Дифузія домішок** – в цьому випадку дифузантом являється домішка, а не радіоактивний ізотоп; можна застосовувати моделі для чистих металів, але

використовувати  $D_6\delta K$  тобто потрібно враховувати вплив сегрегації домішок на границях зерен. Першу спробу врахувати ефекти сегрегації в математичному аналізі зернограничної дифузії зроблено Б.С. Бокштейном, І.А. Магідсоном і І.Л. Світловим в 1958 р.

Припускається, що на границі зерен відбувається сегрегація домішок, що уповільнює дифузію. Вводиться **коефіцієнт сегрегації розчиненого компоненту** –  $K = C_6/C_g$ , який характеризує співвідношення концентрацій домішок на границі і всередині зерна.

### 2.2.3 Особливості дифузійних процесів в тонких плівках

У випадку дифузії в тонких плівках товщина дифузійної зони порівняна з глибиною проникнення атомів, які дифундують, і процеси, що відбуваються на поверхні протилежній джерелу дифузанта, чинять вплив на швидкість дифузії [25].

Розглянемо деякі фактори, що визначають на розвиток дифузійних процесів у тонкоплівкових системах:

- 1) низька термічна стабільність може бути причиною необерненої дифузії при відносно низьких температурах (до 0,3 температури плавлення);
- 2) всі елементи об'єму плівки знаходяться поблизу як від вільної поверхні, так і від різноманітних внутрішніх поверхонь розділу;
- 3) висока густина коротких шляхів низькотемпературної дифузії, таких як границі зерен і дислокації;
- 4) в площині плівки діють значні напруги;
- 5) високий вміст неконтрольованих домішок;
- 6) існування метастабільних і розупорядкованих фаз.

Чим пояснюється експериментально виявлена аномально висока швидкість дифузії в тонких плівках при низьких температурах? Існує термін “defectenhanced diffusion” – *дифузія прискорена дефектами* [34].

При температурах від  $(0,3-0,7) T_{пл}$  границі зерен переходять у нерівноважний стан за рахунок поглинання граткових дислокацій. Такі границі є надто недосконалими і оточені дислокаційною бахромою. В цьому випадку спостерігається стрибкоподібна зміна швидкості дифузійного процесу. При подальшому підвищенні температури структура границь повертається у початковий стан.

#### 2.2.4 Дифузійно-індукована міграція границь зерен (DIGM)

Дифузійно-індукована гранична міграція вперше спостерігалася і пояснювалася в роботі Ф. Ден-Бредера в 1972 р. на прикладі системи "хром-вольфрам". Термін **DIGM** описує міграцію границь зерен в чистому металі або в твердому розчині під впливом дифузії розчиненої речовини, атоми якої рухаються по границях зерен (рис. 2.7).

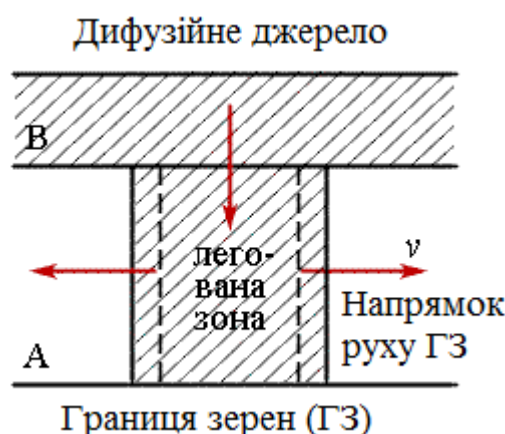


Рисунок 2.7 – Схематичне зображення руху границі зерен в результаті DIGM

Відповідно область за границею, яка мігрує, збагачується чи збіднюється цією розчиненою речовиною, що призводить до утворення легованої зони в першому випадку або збідненої зони в другому.

Міграція границь зерен може відбуватися в одному з двох напрямків. Як і в інших твердофазних реакціях, основний процес DIGM являє собою хімічну дифузію речовини вздовж границі, яка мігрує. Роль об'ємної дифузії в DIGM зневажливо мала оскільки це явище спостерігається при низьких температурах.

Таким чином, боковий перенос (тобто в перпендикулярному до границі напрямку) відбувається в результаті міграції границі, а не об'ємної дифузії.

Експериментально було показано, що дифузія по рухомих границях відбувається приблизно з такою ж швидкістю, що і по нерухомих. Рушійною силою є відмінність величини вільної енергії поперек границі зерна в одній та двокomпонентних системах. Теоретичний аналіз DIGM проведено Д. Парді і М. Хілертом.

На сьогоднішній день немає закінченого математичного апарату для опису DIGM.

Розглянемо деякі моделі, що були запропоновані для опису явища DIGM.

*Р. Балуфі* запропонував модель, яка заснована на припущенні, що різниця коефіцієнтів зернограничної дифузії сприяє виникненню потоку вакансій, які викликають переповзання зернограничних дислокацій, що в свою чергу зміщують границю.

*М. Хілерт* запропонував механізм, згідно якого міграція границь зерен здійснюється за рахунок енергії деформації, що викликана різницею розмірів атомів дифузанта і метала-основи.

У моделі *С. Чакі* – рушійні сили DIGM ідентифікуються як вільна міжфазна енергія і вільна енергія зміщення при переважній ролі останньої. Швидкість міграції залежить від концентрації розчиненої речовини.

У моделі *Х. Йяна* DIGM – сукупність послідовних стрибків окремих атомів або малих атомних груп (без участі зернограничних дислокацій), що забезпечує поступове переростання одного кристала в інший.

### **Умови реалізації DIGM:**

- процес відбувається в інтервалі температур, коли об'ємна дифузія несуттєва, а зерногранична розвивається достатньо інтенсивно;
- коефіцієнти зернограничної дифузії основного металу і розчинених атомів відрізняються не менш ніж на порядок величини;
- границі зерен сильно дезорієнтовані.

В процесі DIGM може здійснюватися перебудова границь: зернограничний дифузійний потік може призводити до міграції границі, створюючи для неї додаткову рушійну силу або збільшуючи рухомість границі.

### **2.2.5 Дифузійно-індукована рекристалізація зерен (DIR)**

В області дифузійної зони, де напруги досягають істотних величин, релаксація дифузійних напружень здійснюється шляхом рекристалізації, тобто виникнення і зростання нових зерен.

Процес дифузійно-індукованої рекристалізації (DIR) залежить від вихідних властивостей металу і умов розвитку дифузії. Для монокристалів Ж. Каном і А. Котрелом запропоновано механізм зародження центрів рекристалізації, який ґрунтується на переважному зростанні одного з субзерен деформованої області кристалу. Оскільки при дифузії спостерігається генерація дислокацій і перерозподіл їх до полігональних стінок, то існують всі умови для реалізації такого механізму.

Явище DIR визначає інтенсивну дифузію домішок по мігруючих границях, внаслідок чого на поверхні металу-основи виникають збагачені домішками нові зерна. Бек запропонував модель, згідно якої більші осередки одного із двох межуючих зерен поглинають більш дрібні осередки шляхом міграції ділянки границі.

## 2.2.6 Загальні закономірності

В результаті багатьох теоретичних і експериментальних робіт розуміння явища зернограничної дифузії досягло достатньо високого рівня, однак, деякі запитання залишаються досі без відповіді. Зокрема, вплив домішок, сегрегацій, структури границь на зернограничну дифузію на атомному рівні.

**Основні результати, одержані при дослідженні зернограничної дифузії в полікристалах, зводяться до наступного [1]:**

1) в умовах, коли зерногранична дифузія проявляється в експериментах, відношення  $D_\delta/D_g$  перевищує  $10^5$ . Це пояснюється тим, що границі зерен займають дуже малу частку об'єму і для прояву зернограничної дифузії відношення  $D_\delta/D_g$  повинно перевищувати  $d/\delta$  ( $d$  – розмір зерен,  $\delta$  – ширина границь зерен), тобто для  $d = 0,5$  мм –  $D_\delta/D_g > 10^5$  ( $d = 0,5$  нм);

2) енергія активації зернограничної дифузії  $E_\delta$  значно менша за енергію активації об'ємної дифузії  $E_g$ ;

3) відношення  $E_\delta/E_g$  коливається для різноманітних розчинників і дифундуючих елементів в межах  $0,35 \dots 0,7$  і декілька зростає для розчинників з ОЦК ґраткою ( $0,55 \dots 0,7$ ) у порівнянні з ГЦК ( $0,35 \dots 0,55$ ) та з підвищенням температури плавлення розчинника;

4) Достатньо добре встановлено, що зерногранична дифузія відбувається шляхом вакансійного механізму.

Деякі результати для само- та гетеродифузії по границях зерен приведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Енергії активації об'ємної  $E_g$  та зернограничної дифузії  $E_b$

| Розчинник             | Дифундуючий елемент | $E_b$ | $E_g$ | $E_b/E_g$ |
|-----------------------|---------------------|-------|-------|-----------|
| Ag (ГЦК)              | Ag                  | 20,5  | 44,1  | 0,47      |
| Ni (ГЦК)              | Ni                  | 26,0  | 65,8  | 0,40      |
| Fe <sub>α</sub> (ГЦК) | Fe                  | 38    | 67,9  | 0,56      |
| Cr (ОЦК)              | Cr                  | 46,0  | 73,2  | 0,63      |
| Fe <sub>α</sub> (ОЦК) | Fe                  | 40    | 60    | 0,67      |
| Cu (ГЦК)              | Co                  | 22,0  | 55,2  | 0,40      |
| Cu (ГЦК)              | Zn                  | 24,5  | 45,6  | 0,54      |
| Co (ГЦК)              | Fe                  | 31,3  | 57,2  | 0,55      |
| Fe <sub>γ</sub> (ГЦК) | Co                  | 33    | 72,5  | 0,46      |

Визначити  $D_0^g$  для зернограничної дифузії значно важче, ніж  $D_b$  та  $E_b$ . По-перше, тому, що досліди проводяться в порівняно вузькому температурному інтервалі. Оцінки свідчать, що температура повинна бути нижчою за  $0,8 T_{пл}$ , щоб внесок зернограничної дифузії був помітним. Визначення  $D_0^g$  потребує екстраполяції до  $1/T \rightarrow 0$ , а похибка за такої екстраполяції з вузького інтервалу зростає.

Друга складність має принциповий характер. Всі розв'язки дозволяють визначити добуток  $\delta D_b$  та, отже, якщо прийняти, що ширина границі не залежить (або слабо залежить) від температури, – добуток  $\delta D_0^g$ .

Ширина границі є параметром теорії; відносно її числового значення думки дослідників розходяться: від 5 Å за даними Д. Фішера до 10000 Å в моделі, згідно до якої  $D_b = D_g$  при  $T_{пл}$ . Причини такої різниці в значеннях  $\delta$ , пов'язані з тим, що ширина границі, як області, в якій кількісна величина визначаємої властивості відмінна від її значення в об'ємі, є різною для різних властивостей.

Так, кристалографічна ширина границі, тобто ширина області, в якій здійснюється перехід від частини ґратки з однією орієнтацією до частини з іншою орієнтацією (від одного зерна до іншого), складає декілька міжатомних одиниць і близька до значення  $5 \text{ \AA}$ , прийнятому Д. Фішером.

Якщо прийняти за ширину границі розмір області нерівномірної сегрегації або області, в якій спостерігається прискорена дифузія (дифузійна ширина границі), то вона зростає до мікрометрів.

Таким чином дифузійна ширина границі зерен – область, рухливість атомів в якій вища ніж в об'ємі; приймається рівною подвоєній відстані від границі зерна, на якій концентрація дифундуючих атомів зменшується в  $e$  раз.

Важливо відмітити, що за умови  $\delta = 5 \text{ \AA}$ , в більшості випадків значення  $D_0^e$  входять в інтервал  $(10^{-3} - 1) \text{ см}^2/\text{с}$ , характерний для вакансійного механізму дифузії.

В останні роки спостерігається прогрес в дослідженні зв'язку між структурою границь зерен та їх термодинамічними (енергія, адсорбція) та кінетичними (дифузія, міграція) властивостями. Цей прогрес пов'язаний з двома обставинами.

*По-перше*, досліді почали проводитись на бікрystalах з контрольованою структурою, а також з контрольовано низьким вмістом домішок. Слід відмітити, що значення  $D_e$  суттєво залежить від мікролегування – введення малої кількості домішок. Одержані при цьому результати мають не усереднений характер, як це неминуче для випадку полікрystalу, а стосуються границі зерен, яка цілком визначена в кристалографічному, геометричному та хімічному відношеннях.

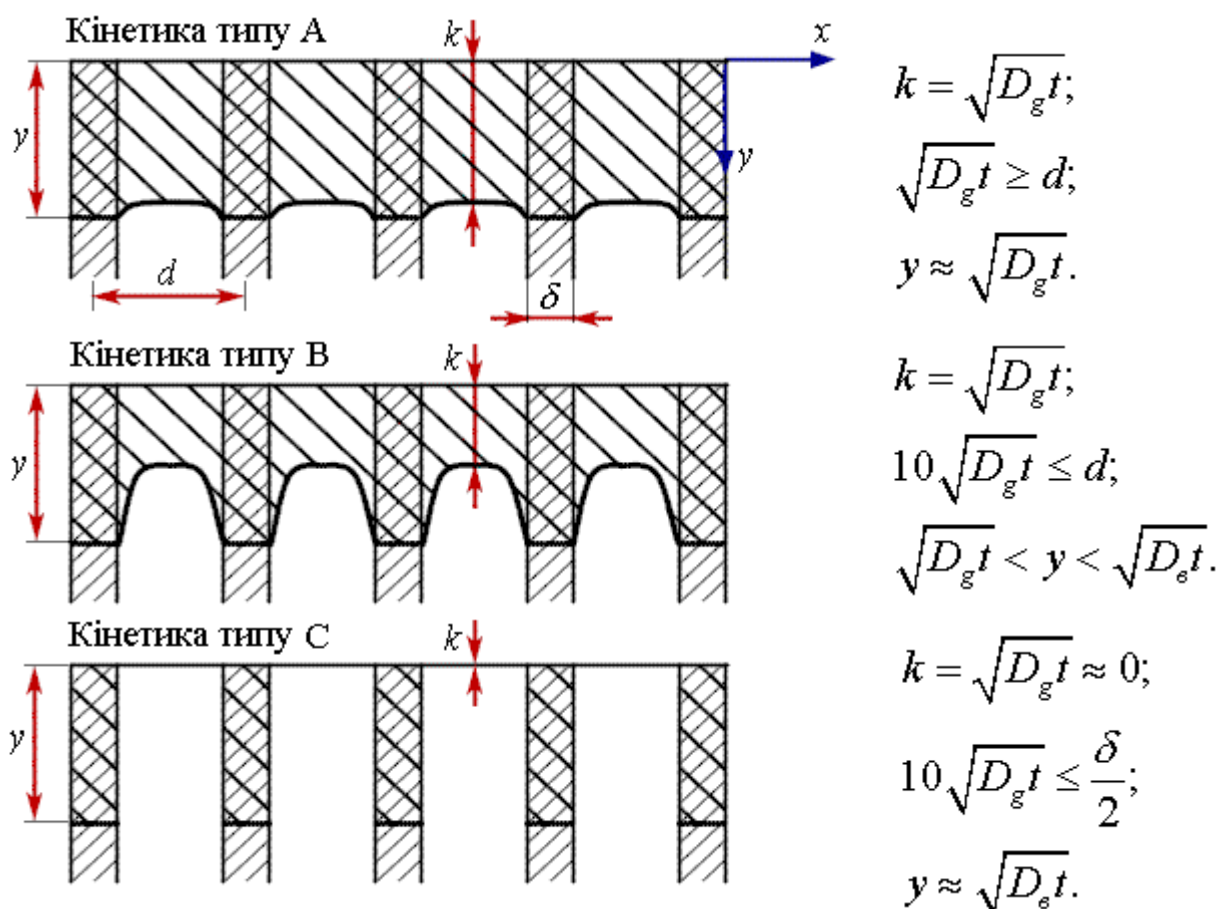
*По-друге*, досягнуто значно кращого розуміння структури границь, запропоновані кількісні моделі їх будови.

1. На скільки відрізняється енергія активації процесу дифузії по границях зерен від енергії активації дифузії в об'ємі зерен?
2. Поясніть модель ізольованої границі Фішера та запишіть початково-крайову задачу.
3. Який вигляд мають ізоконцентраційні контуриза наближеним розв'язком Фішера для дифузії із джерела з постійною концентрацією.
4. Які припущення зробив Фішер при виведенні рівняння дифузії для бікрystalа?
5. Як розрахувати  $\delta D_e$  за значенням контурного кута при вершині ізоконцентраційного контуру?
6. Як відбувався історичний розвиток математичної теорії зернограничної дифузії (модель Фішера, модель Судзуокі для набору ідеальних границь, модель сферичних зерен, модель реального полікрystalу Левіна-Маккалума).
7. Розгляньте питання дифузії домішок. Для чого вводиться коефіцієнт сегрегації розчиненого компоненту?
8. Які особливості дифузійних процесів у тонких металевих плівках? Наведіть приклади.
9. Як проявляється дифузійно-індукована міграція границь зерен?
10. Які існують модельні уявлення для опису явища DIGM?
11. Які умови реалізації явища DIGM?
12. Що таке дифузійно-індукована рекристалізація зерен?
13. Які основні закономірності одержані при дослідженні зернограничної дифузії в полікрystalах?
14. Дати визначення кристалографічної і дифузійної ширини границь зерен?

## **Тема 2.3 Типи кінетики зернограничної дифузії. Класифікація Харісона**

Ступенем впливу дифузії у кристалічній ґратці на рух речовини уздовж границь зерен визначається режим кінетики, що переважає за даних умов.

За класифікацією Л. Харісона [36] розрізняють три типи кінетики: А, В, С (рис. 2.8).



$D_g$  – коефіцієнт зернограничної дифузії,  $D_g$  – коефіцієнт об'ємної дифузії,  $d$  – розмір зерна,  $\delta$  – ширина границі зерен,  $y$  – глибина проникнення дифузанта

по границях зерен,  $k$  – глибина проникнення в об'єм зерен

Рисунок 2.8 – Три різних типи кінетики зернограничної дифузії. Границі зерен позначені вертикальними прямими. Джерело дифузанта розташовано на верхніх горизонтальних прямих. Криві – лінії постійної концентрації.

### 2.3.1 А-тип кінетики

**Кінетичний режим зернограничної дифузії типу А [37]** відноситься до граничного випадку великих часів відпалу, малих розмірів зерен і порівняно великих коефіцієнтів об'ємної дифузії, тобто  $D_v$  і  $D_g$  є величинами одного порядку, і швидкість дифузії по границях зерен і в об'єм зерна приблизно однакова.

Крім того, глибина проникнення атомів, що дифундують з границі в зерно, більша за розмір зерна  $(D_g t)^{1/2} \gg d$ . Харісон запропонував емпіричну формулу для оцінки А-типу кінетики:  $(D_g t)^{1/2} > 150d$ .

У випадку режиму типу А шлях об'ємної дифузії набагато більший за відстань між границями зерен, і поля об'ємної дифузії від сусідніх границь значно перекриваються між собою.

За цих умов дифузанти вже не є локалізованим біля будь-якої границі зерна. Атоми дифузанта, пройшовши деякий відрізок шляху по деякій границі, потрапляють в об'єм кристалу і до сусідньої границі, продовжуючи далі свій шлях протягом дифузійного відпалу.

Якщо перекриття дифузійних полів суттєве, то кожний атом дифузанта може рухатись багатьма границями зерен і в об'ємі між ними. Це означає, що атомний перенос може бути описаний за допомогою єдиного ефективного коефіцієнту дифузії, значення якого знаходиться в інтервалі між  $D_g$  та  $D_v$ . Величина  $D_{ef}$  залежить від кількості атомів дифузанта в зернах і в границях зерен.

З макроскопічної точки зору виконується закон Фіка для однорідного середовища (коли фронт дифузії є пласким, а ізоконцентраційні контури – паралельні джерелу дифузанта)  $D_{ef} > D_g$ , а глибина проникнення пропорційна  $\sim t^{1/2}$ .

**Ефективний коефіцієнт дифузії  $D_{ef}$  характеризує швидкість руху фронту дифузії і залежить від коефіцієнтів об'ємної та зернограничної дифузії відповідно співвідношенню**

$$D_{ef} = qD_v + (1 - q)D_g,$$

де  $q$  – частка атомних місць, яка відповідає границям зерен.

Знаючи розмір зерен і вважаючи  $\delta = (5-10) \text{ \AA}$  можна оцінити значення  $q$ . Це рівняння вперше було запропоновано Хартом. Якщо  $q$  має дуже велике значення (тобто розмір зерен є дуже малим), то полікристал може розглядатись як однорідне середовище і в цьому випадку  $D_{\text{еф}} > D_{\text{с}}$ .

Хестнер запропонував інше рівняння, яке також використовується на практиці:

$$D_{\text{еф}} = D_g + 4qD_b.$$

### 2.3.2 В-тип кінетики

**Кінетика зернограничної дифузії типу В** [37] реалізується частіше в експериментах з вивчення зернограничної дифузії. В цьому режимі зерногранична дифузія відбувається водночас з об'ємною дифузією речовини з границь в кристал. Однак, на відміну від кінетики типу А, відстань між границями є достатньо великою, і границі можна вважати ізольованими. Якщо сусідні границі зерен не впливають на дифузію деякою довільною границею, то для полікристалу справедливі розв'язки, які отримані для ізольованої границі зерен.

При реалізації кінетичного режиму типу В дифузанти розподілений неоднорідно: максимальна його концентрація спостерігається в границях зерен, а в перпендикулярному напрямку до границь – швидко зменшується. Крім того, дифузанти проникає уздовж границі зерна глибше, ніж в інших областях. Тому з макроскопічної точки зору система не підкоряється закону Фіка, а глибина проникнення пропорційна  $t^{1/4}$ , а не кореню квадратному з часу, як в однорідному середовищі.

Дифузійні профілі за умов реалізації кінетики типу В складаються з двох частин (рис. 2.9): крутої ділянки за високих концентрацій дифузанту біля джерела (об'ємна дифузія) і похилої ділянки за малих концентрацій дифузанту на великій глибині (зерногранична дифузія).

Експериментальні виміри за режимом типу В дозволяють отримати тільки добуток  $\delta D_v$  за розв'язком Ж. Фішера або Т. Судзуокі.

Загальна умова для реалізації кінетичного режиму типу В:

$$100\delta < (Dt)^{\frac{1}{2}} < \frac{d}{20}.$$

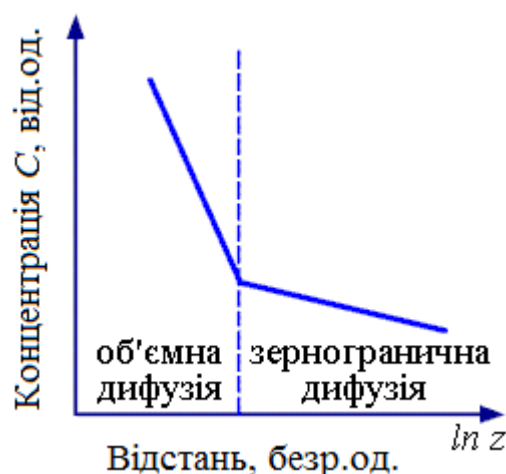


Рисунок 2.9 – Концентраційний профіль за умови реалізації кінетичного режиму типу В ( $z$  – відстань від поверхні)

### 2.3.3 С-тип кінетики

**Кінетичний режим зернограничної дифузії типу С** реалізується за умови невеликих значень  $D_g$  та тривалості відпалу, коли шлях об'ємної дифузії набагато менший за товщину границі зерен, тобто дифузант не виходить з границь зерен.

Відведенням дифузанту в об'єм оточуючих кристалів можна знехтувати.

Проникнення дифузанта характеризується при цьому єдиним істинним коефіцієнтом дифузії – зернограничним коефіцієнтом  $D_b$ . В результаті система підкоряється закону Фіка для однорідного середовища, а глибина проникнення  $\sim t^{1/2}$ , оскільки границя зерен є незалежною від оточуючого об'єму. При цьому  $D_b$  визначається таким самим чином, як і коефіцієнт об'ємної дифузії.

На відміну від кінетики типу А, в цьому випадку не потрібно розглядати ефективний коефіцієнт дифузії  $D_{ef}$ , тому що рухомість атомів, які дифундують, відрізняється: вона дуже велика в границі і практично дорівнює нулю в об'ємі. Таким чином, використовуючи метод зняття шарів, можна визначити безпосередньо коефіцієнт  $D_b$ , а не добуток  $D_b\delta$ .

#### *Контрольні питання*

1. Які існують типи кінетики зернограничної дифузії? Навести класифікацію Харісона.
2. Особливості кінетичного режиму типу А. Що таке ефективний коефіцієнт дифузії?
3. Яка загальна умова для реалізації кінетичного режиму типу В?
4. В чому полягають особливості кінетичного режиму типу С?
5. За яких температур реалізуються різні кінетичні режими?
6. Як поставити експеримент, щоб визначити коефіцієнти зернограничної дифузії?
7. Як враховується ширина границь зерен при розрахунках коефіцієнтів зернограничної дифузії?
8. У яких випадках коефіцієнт дифузії вважається істинним?

#### **Тема 2.4 Вплив структури границь зерен на процеси масопереносу**

Розглянуті моделі дифузії по границях зерен засновані на тому припущенні, що границя зерна – це деяка однорідна область, яка не має кристалічної структури. Однак сьогодні вже не виникає жодних сумнівів, що атомна структура границь зерен і швидкість зернограничної дифузії тісно пов'язані між собою [35].

Структура границь зерен в певному матеріалі при заданій температурі складним чином залежить від цілого ряду факторів:

- кристалографічних параметрів, що описують взаємну орієнтацію двох кристалів і границю розділу між ними;
- хімічного складу границі, або іншими словами, природи і розподілу абсорбованих атомів;
- потенціалу взаємодії між атомами;
- природи атомної релаксації, в результаті якої досягається розташування атомів з мінімальною вільною енергією;
- пружних і концентраційних порушень у перпендикулярному напрямку до границі.

Можна виділити цілий ряд класів границь зерен з різноманітною структурою: малокутові ( $\theta < 10^\circ$ ), великокутові ( $\theta > 10^\circ$ ), спеціальні границі і границі загального типу ( $\theta$  – кут розорієнтації між зернами).

#### **2.4.1 Дислокаційна модель малокутових границь зерен**

Для малокутових границь зерен узвичаєною є дислокаційна модель. Цю модель запропонували Д. Тернбал та Р. Хофман. У відповідності до цієї моделі границю зерен з кутом розорієнтації  $< 10^\circ$  можна описати за допомогою набору дискретних дислокацій, які поділені ділянками викривленої кристалічної ґратки.

При цьому відстань між дислокаціями  $\lambda_d$  визначається наступним чином

$$\lambda_d = \frac{a}{C \sin \frac{\theta}{2}},$$

де  $a$  – період кристалічної ґратки,

$\theta$  – кут розорієнтації,

$C$  – параметр, що залежить від того в якій кристалографічній площині стикаються зерна.

Якщо ця площина  $\langle 100 \rangle$ , то  $C = 2$ ; якщо  $\langle 211 \rangle$  –  $C = 2 \cdot 2^{1/2}$ .

## 2.4.2 Структура великокутових границь зерен

Існує два періода в розвитку уявлень про структуру границь зерен.

Протягом першого періоду – більш як 50 років вважалося, що границі зерен більшменш рідкоподібні. В. Розенгайн запропонував теорію "аморфного цементу", згідно до якої границя зерен являє собою аморфний прошарок. Теорію переохолодженої рідини розглянув А. Ке.

Однак, ці моделі прийшли у протиріччя з експериментами, в яких спостерігалися анізотропні властивості границь зерен. Анізотропія границь зерен свідчить про їхню упорядковану будову. Після цього виникла острівкова модель структури границь. Вона була запропонована Н. Моттом. Припускалося, що границі зерен складаються з острівців розупорядкованого матеріалу (в яких ґратки двох зерен погано узгоджуються одна з одною), які розділені областями з задовільною відповідністю ґраток. Такі розупорядковані острівці періодично розташовані в границі.

Другий період називається "геометричним", він почався у зв'язку з розвитком комп'ютерної техніки і моделювання, хоча перші роботи відносяться до 1929 р. В 1929 р. К. Хіл припустив, що структура границь залежить від

їхньої орієнтації. В 1949 р. з'явилися перші роботи М. Кронберга і Ф. Уїлсона, в яких структура границь зерен одержала назву ГСВ – ґратки співпадаючих вузлів.

### **2.4.3 Ґратка співпадаючих вузлів. Спеціальні границі**

За деяких значень кутів розорієнтації між двома кристалами (вони називаються розорієнтаціями збігу) певна частка вузлів двох ґраток співпадає між собою. Тобто такі співпадаючі вузли належать обом ґраткам.

Вузли, що співпали, утворюють надґратку, яка називається ґраткою співпадаючих вузлів – ГСВ.

ГСВ не залежить від вибору площини границі зерен і описується величиною  $\Sigma = n/n_c$ , де  $\Sigma$  – зворотна густина співпадаючих вузлів, тобто відношення кількості всіх вузлів кристалічної ґратки до кількості вузлів, які співпали.

Чим менше значення  $\Sigma$ , тим більш упорядкованою є границя зерен. В ГЦК ґратці, якщо зерна дотикаються в площині  $\langle 111 \rangle$ , то  $\Sigma = 7, 13, 19$  для кутів  $\theta = 38,2; 27,8; 46,8$  відповідно. Для всіх інших  $\theta - \Sigma > 19$ .

Існують певні кути розорієнтації  $\theta$  для яких параметр  $\Sigma$  має мінімальне значення, тобто структура границь найбільш упорядкована – такі границі зерен називаються спеціальними.

Вони мають періодичну структуру, в якій довжина періодичного елементу складає лише декілька міжатомних відстаней. Це відрізняє такі границі від границь загального типу.

Спеціальні границі мають більш низьку дифузійну проникність, ніж границі загального типу.

### **2.4.4 Комп'ютерне моделювання границь зерен**

**Комп'ютерне моделювання** призначене для теоретичного вивчення таких фізичних процесів, які не піддаються точному аналітичному опису чи є важкодоступними для прямого експериментального дослідження. Використовуючи фундаментальні фізичні закони, що описують систему, можна моделювати фізичне явище на комп'ютері, а потім проаналізувати, як узгоджуються отримані дані з наявними експериментальними результатами.

У дослідях з комп'ютерного моделювання структури границь зерен спочатку конструюють "зразок" (рис. 2.10). Цей зразок складається з двох взаємопроникних наборів точок, які збігаються у початку координат. Ці набори зображують кристалічні ґратки двох кристалів, розорієнтованих один щодо одного на деякий кут. У результаті утворюється, так зване, "накладення". Потім у такому положенні проводиться границя зерен, що проходить через початок координат, де точки двох ґраток збігаються. Після цього з кожної сторони від обраної границі залишають тільки точки однієї з ґраток. Побудована конфігурація атомів відповідає ідеальній кристалічній структурі при абсолютному нулі ( $T = 0$  К). Таку геометричну модель структури границь зерен називають **моделлю твердих ґраток** [24].

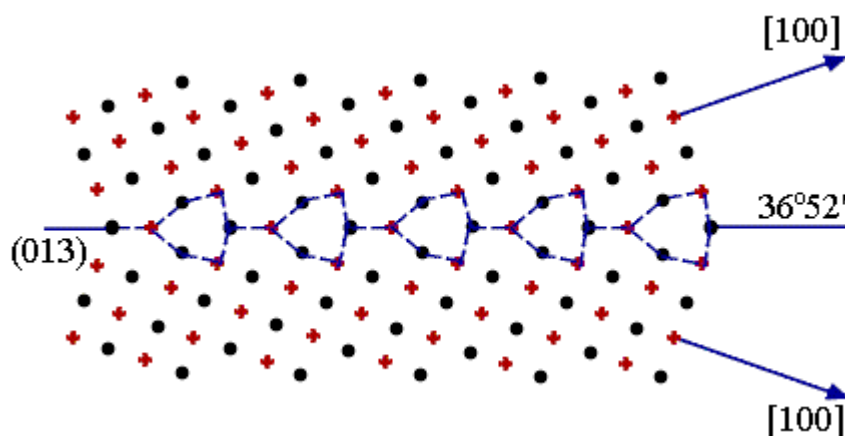


Рисунок 2.10 – Релаксована структура симетричної границі нахилу (двійника)  $36,87^\circ$   $[100]$   $(013)$  в алюмінії

У реальній системі, однак, не завжди можна розмістити атоми у тих точках, що передбачає модель твердих ґраток, оскільки атоми мають кінцеві розміри, а деякі точки в моделі твердих ґраток знаходяться занадто близько одна від одної. Перекриття атомів можна усунути за допомогою **процедури релаксації зернограничної структури**.

Таким чином, щоб одержати близьку до реальності структуру границі, потрібно дозволити атомам релаксувати з вихідних положень твердих ґраток у позиції, що будуть відповідати мінімальній вільній енергії. Існує цілий ряд методів релаксації, що залежать від граничних умов, накладених на систему. Під час релаксації атоми змінюють свої положення, а один із кристалів може переміщатися як ціле в площині границі відносно іншого кристалу.

У деяких моделях можна вводити також власні зернограничні дислокації і точкові дефекти як складові елементи рівноважної структури границь.

Для моделювання дифузійної рухливості окремих атомів у такій системі існує два типи комп'ютерних методів: молекулярна динаміка і молекулярна статика.

**Метод молекулярної динаміки** є більш наближеним до реальності і краще описує фізичну систему, але він істотно складніше за метод молекулярної статички. У системі з  $N$  атомів метод молекулярної динаміки вимагає одночасного рішення  $3N$  рівнянь руху. Це дозволяє одержати координати і швидкості всіх атомів як функції часу. При цьому, на відміну від методу молекулярної статички, атоми можуть коливатися, тому у вихідному стані система має як потенціальну, так і кінетичну енергію.

**У методі молекулярної статички** передбачається, що кінетична енергія дорівнює нулю, а мінімізується тільки потенціальна енергія системи. Тому метод молекулярної статички дає структуру границь при абсолютному нулі.

При використанні обох методів взаємодія атомів між собою описується за допомогою одного з відомих потенціалів міжатомної взаємодії (наприклад, парного потенціалу центральних сил, потенціалів Борна-Майєра, Морзе, псевдопотенціалу, чи будь-яких емпіричних потенціалів). Більшість розрахунків

структури границь проведено для металів з ГЦК, ОЦК – ґратками і границь з особливими кристалографічними параметрами та низькою енергією (так званих, границь збігу).

Комп'ютерне моделювання дозволило зрозуміти цілий ряд важливих особливостей зернограничної структури [24]:

- 1) товщина викривленої області на внутрішній границі розділу між двома кристалами не перевищує декількох міжатомних відстаней;
- 2) ядро великокутових границь містить канали з відносно низькою щільністю упаковки атомів. Ці канали є швидкими шляхами дифузії;
- 3) границі побудовані з періодичних сполучень невеликої кількості елементарних структурних одиниць – компактних поліедрів з атомів.

#### **2.4.5 Залежність коефіцієнта дифузії та енергії активації від кута розорієнтації зерен**

Для **малокутових границь** в моделі Д. Тернбала і Р. Хофмана показано, що  $\delta D_e \sim \sin(\theta/2)$ , тобто чим більшим є кут  $\theta$ , тим більше значення  $D_e$ .

Для **великокутових границь** ця залежність є складнішою. Основні результати було отримано при вивченні дифузії уздовж одиночних границь нахилу (вісь повороту сусідніх зерен є паралельною площині границі) в металах з щільноупакованою ґраткою. Найбільш докладно досліджено дифузію цинку в алюміній. Головна особливість отриманих результатів – істотно немонотонна залежність  $\delta D_e$  і  $E$  від  $\theta$  (рис. 2.11). При значеннях кутів –  $28^\circ$ ;  $37,5^\circ$ ;  $45^\circ$  існують чіткі мінімуми для значень  $\delta D_e$  і максимуми в значеннях  $E$ . Величина  $E$ , яка дорівнює для більшості границь (0,5-0,6) еВ (тобто біля 0,4 від енергії активації об'ємної дифузії) зростає до (0,66-0,8) еВ для зазначених кутів  $\theta$ . Цей результат в сукупності з електронномікроскопічними спостереженнями підтверджує уявлення щодо великокутових границь зерен, як областей з кристалічною структурою.

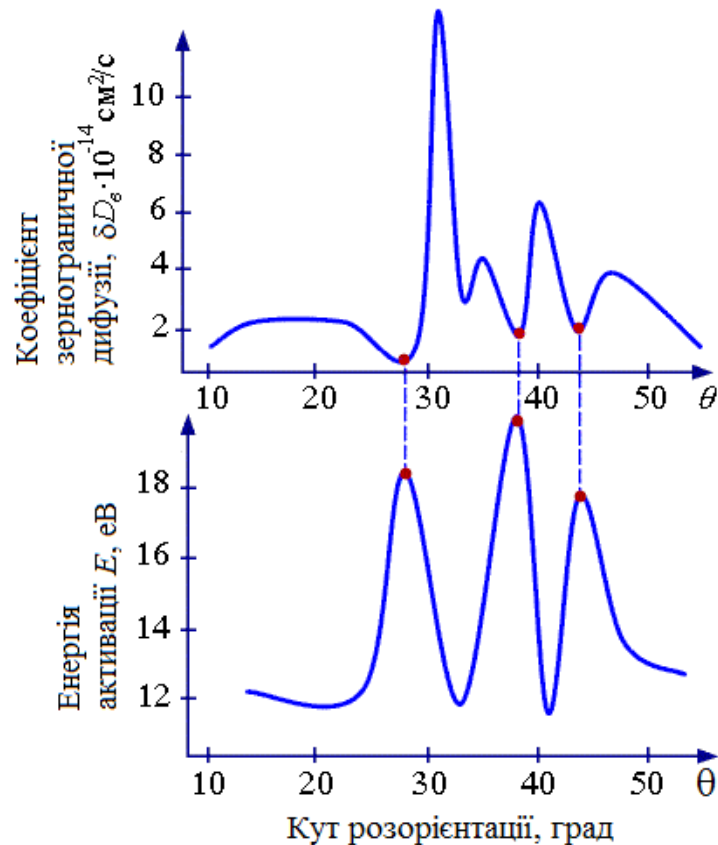


Рисунок 2.11 – Залежність коефіцієнту дифузії  $\delta D_v$  і енергії активації дифузії цинку границею  $\langle 111 \rangle$  алюмінію при 250 °C від кута розорієнтації

### Контрольні питання

1. Який вплив структури границь зерен на дифузійні процеси?
2. Від яких факторів залежить структура границь зерен в даному матеріалі при заданій температурі ?
3. Які класи границь зерен можна умовно виділити?
4. Охарактеризуйте дислокаційну модель малокутових границь зерен.
5. Які два періода пройшов розвиток уявлень про структуру великокутових границь зерен?
6. Які моделі запропоновані для опису структури великокутових границь зерен (модель “аморфного цементу” Білбі-Розенгайна, острівцева модель Мотта) ?

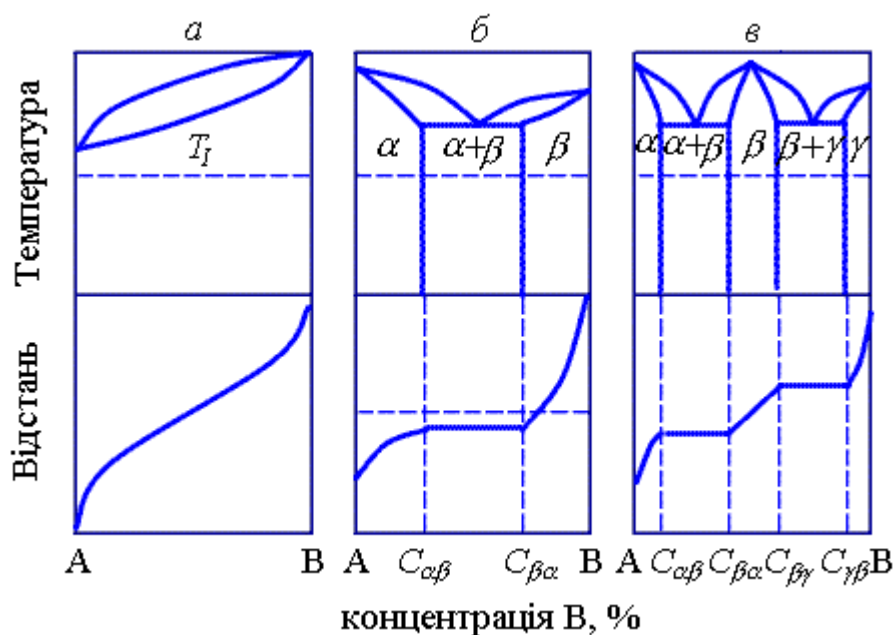
7. Охарактеризувати модель ґратки співпадаючих вузлів Кронберга-Уїлсона. Що таке зворотна густина співпадаючих вузлів?
8. Що таке границі загального типу та спеціальні границі?
9. Для чого проводити комп'ютерне моделювання границь зерен?
10. Що таке модель твердих ґраток? В чому полягає сутність Методів релаксації?
11. Чим відрізняється молекулярна динаміка і молекулярна статика? В чому сутність цих методів моделювання структури границь зерен?
12. Які важливі особливості зернограничної структури дозволило прояснити її комп'ютерне моделювання?
13. Яка залежність коефіцієнта дифузії та енергії активації від кута розорієнтації зерен?

## **Тема 2.5 Дифузія в багатофазних системах**

### **2.5.1 Зв'язок між параметрами дифузії та діаграмами фазової рівноваги**

За умов взаємної дифузії металів, які не утворюють безперервного ряду твердих розчинів, може утворитися нова фаза. Подальше зростання цієї фази контролюється дифузією. Дифузію, що супроводжується утворенням і ростом нової фази називають реакційною. Вона відбувається значно швидше, ніж само- та гетеродифузія, і має суттєве значення для таких практично важливих процесів, як окислення металів і сплавів, зварювання різнорідних металів, хіміко-термічна обробка тощо [1, 10, 38].

Якщо компоненти **A** і **B** необмежено розчинні один в одному і утворюють ряд твердих розчинів, то формується концентраційний профіль у вигляді плавної кривої (рис. 2.12, а).



$\alpha$  - твердий розчин на основі компоненту А,  $\alpha + \beta$ ,  $\beta + \gamma$  – двофазні області  
Рисунок 2.12 – Приклади концентраційних розподілень для систем з необмеженою (а) та обмеженою (б, в) розчинністю компонентів

Якщо система складається з декількох фаз, то на концентраційних кривих з'являються сходинки (рис. 2.12, б, в), зумовлені тим, що двофазні суміші не можуть утворюватися дифузійним шляхом. Справді, в межах двофазної області склад відповідних фаз є постійним, і градієнт концентрації в межах кожної з них дорівнює нулю. Фаза може рости в результаті дифузії тільки у тому випадку, коли на діаграмі їй відповідає область гомогенності, всередині якої може виникнути градієнт концентрації.

Відповідно, дифузія через стехіометричну хімічну сполуку, строго кажучи, є неможливою, якщо перенос речовини відбувається тільки під дією градієнту концентрації. Це правило зазвичай не виконується, бо завжди є хоча б невелика область розчинності або діють інші градієнти.

Вищевикладене ілюструє рис. 2.12, на якому представлено діаграми фазової рівноваги та відповідні концентраційні профілі, для випадку дифузії компоненту В у зразок, який складається з двох металів А і В. Очевидно, що

ширина сходинок на профілях відповідає ширині двофазної області на діаграмах.

Якщо речовина В дифундує при температурі  $T_1$  в речовину А, то біля поверхні розділу утвориться фаза  $\beta$ . У будь-який момент часу  $t$ , який не дорівнює нулю, концентрація В у фазі  $\beta$  зміниться від концентрації  $C=1$  на поверхні до концентрації  $C_{\beta\alpha}$ , яка відповідає межі розчинності компоненту А в фазі  $\beta$  за цієї температури. На границі фази  $\beta$ , яка росте, утвориться нова фаза, концентрація речовини в якій зміниться від  $C_{\beta\alpha}$  до нуля.

Якщо фаза утвориться швидко, так що кінетика росту фази буде дифузійною, то товщина фази збільшиться пропорційно кореню квадратному з часу. Тому, якщо  $x_1 > x_2$  у 2 рази, як це зображено на рис. 2.13, то  $t_2 > t_1$  у 4 рази.

Для розрахунку коефіцієнта дифузії у багатофазній системі можна користуватися методом Матано, якщо відома залежність  $C(x)$ . Очевидно, що швидкість зростання фази буде залежати не тільки від коефіцієнту дифузії, але і від ширини області розчинності.

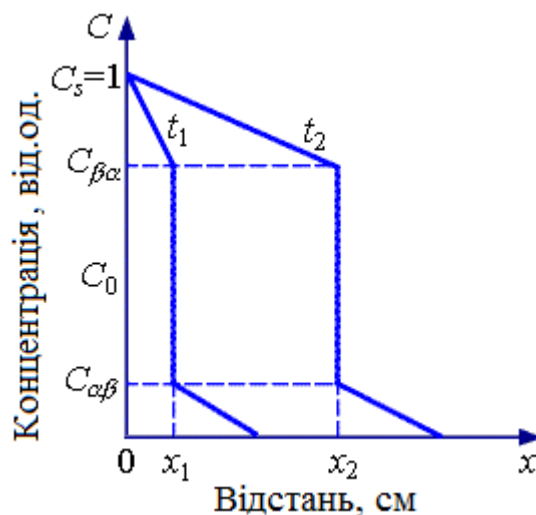


Рисунок 2.13 – Рух сходинок в двофазній області

Застосуємо метод Матано до границі розділу фаз  $\alpha$  і  $\beta$  (рис. 2.12, б). Нехай пунктирна лінія відповідає площині Матано. Відстань до границі розділу  $\alpha\beta$  позначимо  $\xi$ .

Тоді у відповідності до рівняння

$$D(C) = -\frac{1}{2t} \frac{\partial x}{\partial C} \bigg|_C \int_{c_1}^C x dC \quad (2.12)$$

можна записати, що

$$D_\beta \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{c_{\beta\alpha}} = -\frac{1}{2t} \int_0^{c_{\beta\alpha}} x dC; \quad (2.13)$$

$$D_\alpha \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{c_{\alpha\beta}} = -\frac{1}{2t} \int_0^{c_{\alpha\beta}} x dC.$$

Звідки одержуємо

$$D_\beta \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{c_{\beta\alpha}} - D_\alpha \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{c_{\alpha\beta}} = \frac{1}{2t} \left( \int_0^{c_{\alpha\beta}} x dC - \int_0^{c_{\beta\alpha}} x dC \right) = \frac{\xi}{2t} (c_{\beta\alpha} - c_{\alpha\beta}) \quad (2.14)$$

Очевидно, що величина  $\xi/2t$  характеризує швидкість зростання фази.

На основі аналізу експериментальних даних щодо зростання фаз в умовах взаємної дифузії встановлено, що **швидкість зростання фаз залежить від:**

1) різниці  $D_\alpha$  та  $D_\beta$  (співвідношення коефіцієнтів дифузії в фазах  $\alpha$  та  $\beta$ ): чим більшою є різниця, тим більша швидкість дифузії;

2) величини стрибка концентрації: чим більше ширина двофазної області, тим менше швидкість зростання фази;

3) від ширини області гомогенності фази: чим вона більше, тим більше швидкість зростання фази.

Поєднання цих трьох чинників може призвести до стримування утворення однієї з фаз на границі розділу компонентів, які дифундують, оскільки швидкість зростання цієї фази буде малою.

В ідеальному випадку, якщо система знаходиться у стані рівноваги, то виконується **закон Таммана**:

$$y^2 = k_p t; \quad y = \sqrt{k_p t}, \quad (2.15)$$

де  $y$  – товщина фази,

$k_p$  – константа зростання фази.

### 2.5.2 Процеси дифузійного росту фаз

Задачі, які пов'язані з ростом нової фази, виникають за умов розпаду пересичених твердих розчинів, дифузійного насичення металу легуючим елементом, якщо концентрація останнього перевищує межу розчинності, і в багатьох інших, важливих для практики термічної і хіміко-термічної обробки, випадках.

Характерною рисою процесів, які відбуваються при цьому, є поєднання дифузії з фазовими перетвореннями чи утворенням хімічних сполук. При дифузії атоми переміщуються на відстані, що набагато перебільшують міжатомні, а при фазовому чи хімічному перетворенні процес відбувається на границі розділу фаз.

Фактично задачі, які виникають, відносяться до проблем гетерогенної кінетики, оскільки процес, що відбувається, має багато стадій і містить у собі,

як мінімум, перебудову ґратки (хімічну реакцію) на границі розділу фаз і дифузійне підведення та відток розчиненої речовини, якщо склад виникаючої фази відрізняється від вихідного. Однак зазвичай вважають, що перебудова відбувається швидко, і швидкість процесу контролюється дифузією. У цьому випадку процес росту частинок нової фази є виключно дифузійним.

Крім того, часто вважають, що атоми розчиненої речовини рухаються у практично нерухомій ґратці розчинника, і вводять до розрахунків коефіцієнт дифузії цих атомів у даній фазі, замість коефіцієнту взаємної дифузії, який найчастіше невідомий. Можливість такого спрощення задачі фактично випливає з рівняння Даркена  $D = D_1N_2 + D_2N_1$ ; при  $N_2 \ll N_1$  —  $D$  приблизно дорівнює  $D_2$ . Для твердих розчинів втілення, наприклад для системи Fe-C, крім того,  $D_2 \gg D_1$ .

Для визначення швидкості росту фази складають рівняння балансу речовини на поверхні розділу фаз, яка рухається. При відшукуванні форми поверхні розділу фаз виникають великі математичні ускладнення, тому в простих випадках її задають або плоскою, або сферичною.

### 2.5.3 Задачі Вагнера

К. Вагнер (Wagner C. J. Electrochem. Soc. 1952) розглянув декілька типових випадків визначення коефіцієнту дифузії в багатофазній системі зі швидкості росту фази за відомою рівноважною концентрацією, припускаючи, що коефіцієнт дифузії не залежить від концентрації, і виконуються звичайні умови. Запропонований метод розрахунку коефіцієнта дифузії є особливо доцільним, коли не потрібна висока точність його визначення.

Перший випадок. Розглянемо, наприклад, дифузію вуглецю у ферит і аустеніт. Вихідний зразок складається з  $\alpha$ - і  $\gamma$ -фаз. В  $\gamma$ -фазу може дифундувати один із компонентів, утворюючи твердий розчин. При цьому на поверхні

підтримується постійна завдяки зовнішнім умовам концентрація. Передбачається науглецювання аустеніту. Приймається, що при дифузії вуглецю об'єм матриці не змінюється.

Розглянемо рисунок 2.14. На поверхні  $x=0$  концентрація  $C_s$  є сталою. Концентрацію насичення  $\gamma$ -фази на границі з  $\alpha$ -фазою позначено через  $C_{\gamma,\alpha}$ . Нехай  $C_0$  – вихідна концентрація заліза. Площина, де відбувається стрибок концентрації від  $C_{\gamma,\alpha}$  до  $C_0$ , і відстань якої від поверхні дорівнює  $\xi$ , рухається в процесі дифузії всередину зразка.

Для розв'язування задачі використовуються три рівняння. Перше з них є розв'язком рівнянням Фіка.

$$C_s - C = \text{Berf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (2.16)$$

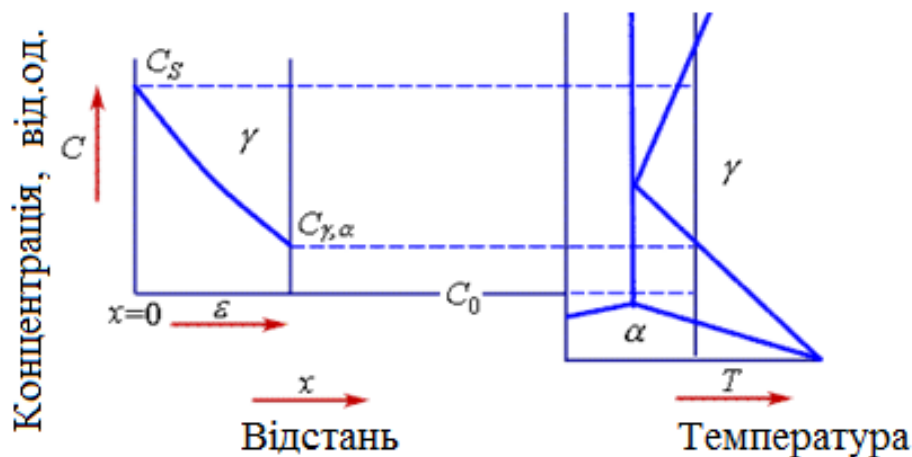


Рисунок 2.14 – Залежність  $C = f(x)$  у двофазній дифузійній зоні (схема).

Випадок 1

Друге рівняння

$$(C_{\gamma,\alpha} - C_0) \frac{d\xi}{dt} = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{C_{\gamma,\alpha}} \quad (2.17)$$

Нарешті, на підставі параболічного закону росту шару нової фази

$$\xi = 2b\sqrt{Dt}, \quad (2.18)$$

де  $b$  – безрозмірна константа.

З рівнянь (2.16)- (2.18) для  $x = \xi$  одержуємо:

$$\frac{C_s - C_{\gamma,\alpha}}{C_{\gamma,\alpha} - C_0} = \sqrt{\pi} b \exp(b^2) \operatorname{erf}(b) = F(b) \quad (2.19)$$

З таблиці 2.2 визначаємо  $b$ , оскільки ліва частина рівняння (2.19) є відомою. Знаючи  $b$ , і вимірявши товщину шару нової фази  $\xi$ , з рівняння (2.18) знаходимо  $D$ .

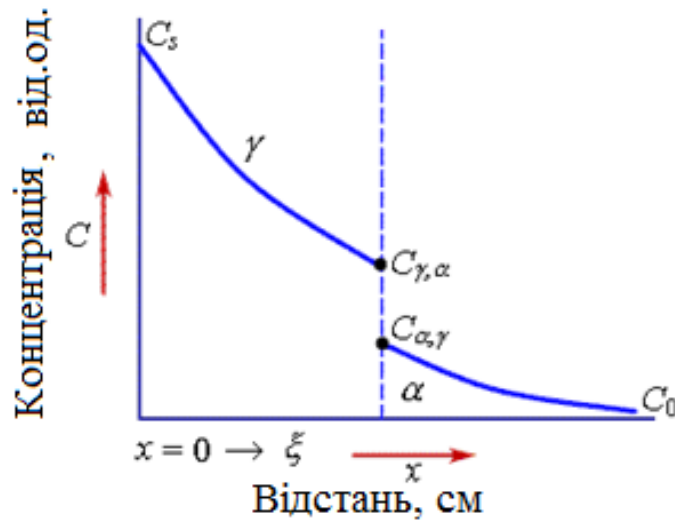


Рисунок 2.15 – Залежність  $C = f(x)$  у двофазній дифузійній зоні (схема).

Випадок 2

Таблиця 2.2 – Значення функції  $F(b)$ 

| $b$  | $F(b)$ | $b$  | $F(b)$ | $b$  | $F(b)$ | $b$  | $F(b)$  |
|------|--------|------|--------|------|--------|------|---------|
| 0,00 | 0,0000 | 0,34 | 0,2499 | 0,68 | 1,2704 | 1,04 | 4,6569  |
| 0,02 | 0,0008 | 0,36 | 0,2828 | 0,70 | 1,3727 | 1,06 | 5,0052  |
| 0,04 | 0,0032 | 0,38 | 0,3183 | 0,72 | 1,4817 | 1,08 | 5,3664  |
| 0,06 | 0,0072 | 0,40 | 0,3564 | 0,74 | 1,5981 | 1,10 | 5,7546  |
| 0,08 | 0,0129 | 0,42 | 0,3974 | 0,76 | 1,7220 | 1,12 | 6,1714  |
| 0,10 | 0,0201 | 0,44 | 0,4412 | 0,78 | 1,8544 | 1,14 | 6,6184  |
| 0,12 | 0,0291 | 0,46 | 0,4883 | 0,80 | 1,9955 | 1,16 | 7,0994  |
| 0,14 | 0,0397 | 0,48 | 0,5385 | 0,82 | 2,1461 | 1,18 | 7,6154  |
| 0,16 | 0,0521 | 0,50 | 0,5923 | 0,84 | 2,3067 | 1,20 | 8,1900  |
| 0,18 | 0,0662 | 0,52 | 0,6497 | 0,86 | 2,4784 | 1,22 | 8,7696  |
| 0,20 | 0,0822 | 0,54 | 0,7109 | 0,88 | 2,6613 | 1,24 | 9,4138  |
| 0,22 | 0,1000 | 0,56 | 0,7763 | 0,90 | 2,8575 | 1,26 | 10,1076 |
| 0,24 | 0,1197 | 0,58 | 0,8460 | 0,92 | 3,0670 | 1,28 | 10,8556 |
| 0,26 | 0,1414 | 0,60 | 0,9205 | 0,94 | 3,2907 | 1,30 | 11,6622 |
| 0,28 | 0,1653 | 0,62 | 0,9997 | 0,96 | 3,5297 | 1,32 | 12,5338 |
| 0,30 | 0,1912 | 0,64 | 1,0842 | 0,98 | 3,7857 | 1,34 | 13,4728 |
| 0,32 | 0,2193 | 0,66 | 1,1743 | 1,00 | 4,0599 | 1,36 | 14,4904 |

Завдяки дифузії досягається границя розчинності  $\alpha$ -фази, й утворюється нова  $\gamma$ -фаза. Концентрація на поверхні  $C_s$  визначається зовнішніми умовами. Відстань границі фази від поверхні  $x = 0$  позначимо через  $\xi$ . Для кожної з фаз можна написати:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{\alpha} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad \xi < x < \infty \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{\gamma} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad 0 < x < \xi \quad (2.21)$$

Замість рівняння (2.17) одержуємо:

$$(C_{\gamma,\alpha} - C_{\alpha,\gamma}) \frac{d\xi}{dt} = -D_{\gamma} \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{C_{\gamma,\alpha}} + D_{\alpha} \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{C_{\alpha,\gamma}}, \quad (2.22)$$

а замість рівняння (2.18) маємо вираз

$$\xi = 2b \sqrt{D_{\gamma} t}. \quad (2.23)$$

З цих рівнянь для  $x = \xi$  одержуємо

$$C_{\gamma,\alpha} - C_{\alpha,\gamma} = \frac{C_S - C_{\gamma,\alpha}}{\sqrt{\pi} b \exp(b^2) \operatorname{erf}(b)} - \frac{C_{\alpha,\gamma} - C_0}{\sqrt{\pi} b \sqrt{\varphi} \exp(b^2 \varphi) \operatorname{erf}(b \sqrt{\varphi})} \quad (2.24)$$

За відомим значенням  $D_{\gamma}$  можна знайти  $D_{\alpha}$  і, навпаки, за значенням  $D_{\alpha}$  знайти  $D_{\gamma}$ ;  $D_{\gamma}/D_{\alpha} = \varphi$ .

Третій випадок. Зразок  $\alpha$ -фази з концентрацією  $C_{\alpha}$  знаходиться у контакті із двофазним зразком  $\alpha+\beta$  з концентрацією  $C_0$ . На відміну від двох попередніх випадків, тут кожен зразок відповідає напівобмеженому простору. Нульовою площиною є початкова площина зіткнення. Оскільки вважається, що коефіцієнт дифузії не залежить від концентрації, залежність  $C = f(x)$  (рис. 2.16) має точку перегину. Площина границі фаз рухається в гетерогенний сплав зі швидкістю  $d\xi/dt$ .

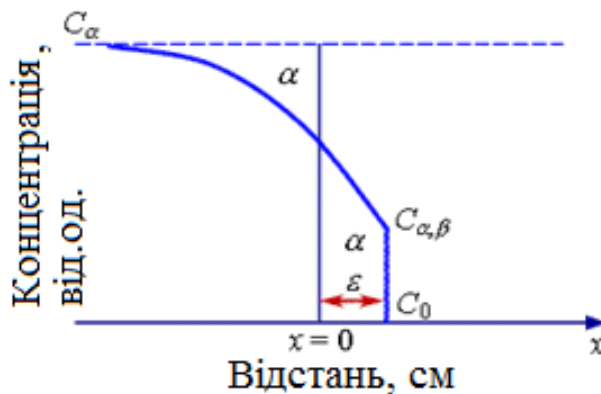


Рисунок 2.16 – Залежність  $C = f(x)$  у двофазній дифузійній зоні (схема).

Випадок 3

Відповідно до рисунка 2.16 одержуємо:

$$\frac{C_\alpha - C_{\alpha,\beta}}{C_{\alpha,\beta} - C_0} = \sqrt{\pi} b \exp(b^2) (1 + \operatorname{erf}(b)). \quad (2.25)$$

Звідси знаходимо  $b$ , а потім і  $D_\alpha$  з формули

$$\xi = 2b\sqrt{D_\alpha t}. \quad (2.26)$$

Четвертий випадок. *Обидва зразки однофазні.* При дифузії для  $\alpha$ - і  $\beta$ -фаз встановлюються концентрації, що відповідають границі розчинності. У залежності від вихідної сполуки і величини концентраційного стрибка площина границі фази переміщується в  $\alpha$ - або в  $\beta$ -фазу. Ця площина стосовно первісної площини контакту  $x = 0$ , яка тимчасово є і площиною Матано, повинна бути розташована так, щоб вийшла рівність площ (на рисунку 2.17 ці площі заштриховані). Розрахунок ведеться аналогічно випадку 2.

При  $\xi = 2b\sqrt{D_\alpha t}$  та  $\varphi = \frac{D_\alpha}{D_\beta}$  одержуємо:

$$C_{\alpha,\beta} - C_{\beta,\alpha} = \frac{C_{\alpha,\beta} - C_\alpha}{\sqrt{\pi} b \exp(b^2) (1 + \operatorname{erf}(b))} - \frac{C_{\beta,\alpha} - C_\beta}{\sqrt{\pi} b \sqrt{\varphi} \exp(b^2 \sqrt{\varphi}) (1 - \operatorname{erf}(b \sqrt{\varphi}))}. \quad (2.27)$$

За одним відомим коефіцієнтом дифузії визначається інший коефіцієнт дифузії. В усіх перерахованих випадках можна знайти розв'язок і оберненої задачі: знаючи коефіцієнт дифузії, розрахувати  $\xi$ .

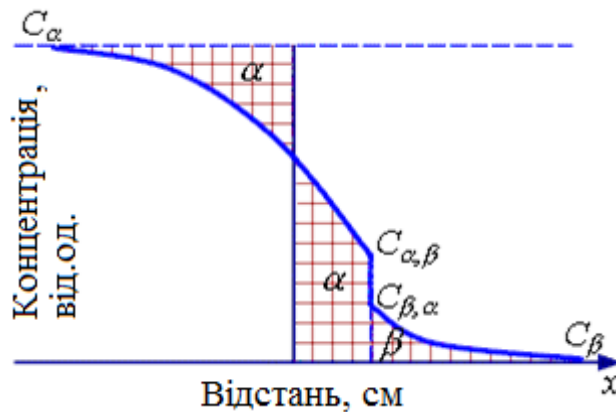


Рисунок 2.17 – Залежність  $C = f(x)$  у двофазній дифузійній зоні (Випадок 4)

### Контрольні питання

1. В чому полягає зв'язок між параметрами дифузії та діаграмами фазової рівноваги.
2. Навести приклади концентраційних розподілень для систем з необмеженою та обмеженою розчинністю компонентів.
3. Що таке реактивна дифузія? Від яких факторів залежить швидкість зростання нової фази?
4. Як визначити коефіцієнт дифузії в багатофазній системі зі швидкості росту фази при відомій рівноважній концентрації?

## Тема 2.6 Моделі реакційної дифузії

Реакційна дифузія є основою багатьох природних явищ і знайшла широке застосування в сучасних технологіях (захисні покриття, хіміко-термічна обробка, фазові перетворення в металах і сплавах).

Механізми реакційної дифузії набагато складніші, ніж атомної. Міграція атомів супроводжується хімічними реакціями в твердій фазі, і кінетика

процесу визначається не тільки швидкістю масопереносу, але й швидкістю утворення і зростання нової фази.

В процесі розвитку теорії реакційної дифузії було запропоновано декілька моделей [39].

### **2.6.1 Модель молекулярної дифузії**

Деякі елементи утворюють молекули нової фази всередині кристалічної ґратки розчинника, і далі ці молекули дифундують як окремі частинки. Вважається, що елементи фосфор і кремній знаходяться у ґратці заліза не у вигляді окремих атомів, а у вигляді молекул сполук, утворених із залізом, і під час дифузії фосфору в залізо утворюється хімічна сполука FeP, молекули якої і дифундують.

Молекулярний механізм реакційної дифузії не отримав подальшого розвитку, оскільки так і не вдалося підтвердити гіпотезу про міграцію окремих молекул сполук в ґратці металу. Інтерметалеві сполуки під час реакційної дифузії справді утворювалися, але не у вигляді окремих молекул, а у вигляді фази з власною кристалічною ґраткою.

### **2.6.2 Модель початкової дифузії і наступної реакції**

За цією моделлю спочатку відбувається дифузія речовини А в речовину В без утворення нової фази. Коли концентрація А у деякому шарі досягає критичної величини, наприклад  $C_{a\beta}$ , то відразу весь шар перекристалізується, і утворюється нова фаза. Тобто спочатку відбувається дифузія, а вже після цього – хімічна реакція.

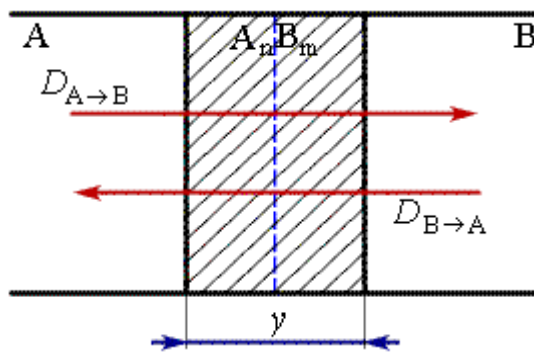
Але й ця модель не знайшла обґрунтованих підтверджень.

В ході реакційної дифузії молібдена в залізо на поверхні утворювався шар нової фази вже за малої тривалості відпалу і концентрації, яка не відповідала критичній ( $\sim 7\%$  Mo).

### 2.6.3 Модель початкової реакції і наступної дифузії

Нова фаза виникає відразу спонтанно на границі розділу А і В, а після цього відбувається зростання цієї фази з часом у відповідності до закону Таммана:  $y^2 = k_p t$ .

Фактично в цій моделі вважається, що шар інтерметалевої сполуки виникає швидко і самодовільно вже при тісному контакті двох металів. Тоді швидкість реакційної дифузії визначається величиною коефіцієнтів дифузії компонентів А і В крізь шар інтерметаліду  $A_nB_m$  (рис. 2.18).



$A_nB_m$  – інтерметалід; А і В – різні метали;  $D_{a→b}$  – коефіцієнт дифузії компонента А;  $D_{b→a}$  – коефіцієнт дифузії компонента В.

Рисунок 2.18 – Схематичне зображення утворення нової фази в системі А-В

Я. Френкель запропонував наступну залежність товщини шару нової фази від часу:

$$y^2 = 2u\delta^2 \frac{\Delta C}{N} \left( 2 + \frac{n}{m} + \frac{m}{n} \right) t, \quad (2.28)$$

де  $u$  – імовірність обміну атомів А і В місцями;

$\delta$  – відстань між атомами;

$N$  – кількість атомів на одиницю граничної поверхні розділу компонентів;  
 $n, m$  – концентрації компонентів в інтерметалідній сполуці  $A_nB_m$ ;  
 $t$  – час дифузії.

Ю. Еванс вивів іншу залежність, в якій врахував не тільки постійну зростання фази  $k_p$ , але і константу швидкості хімічної реакції  $k_1$ :

$$\frac{y^2}{2k_p} + \frac{y}{k_1} t; k_p \sim D \frac{\Delta C}{C}, \quad (2.29)$$

де  $D$  – ефективний коефіцієнт дифузії в цій фазі;

$C$  – концентрація дифузанта на границі шару нової фази.

В подальшому було виявлено наявність латентного (інкубаційного) періоду –  $t_0$  (час, протягом якого нова фаза ще не утворюється).

Ж. Філібер запропонував наступну залежність з врахуванням  $t_0$ :

$$\frac{y^2}{2D} + \frac{y}{k_1} = t - t_0 \quad (2.30)$$

Досліджено залежність латентного періоду від температури (рис. 2.19). Встановлено, що з підвищенням температури значення  $t_0$  зменшується.

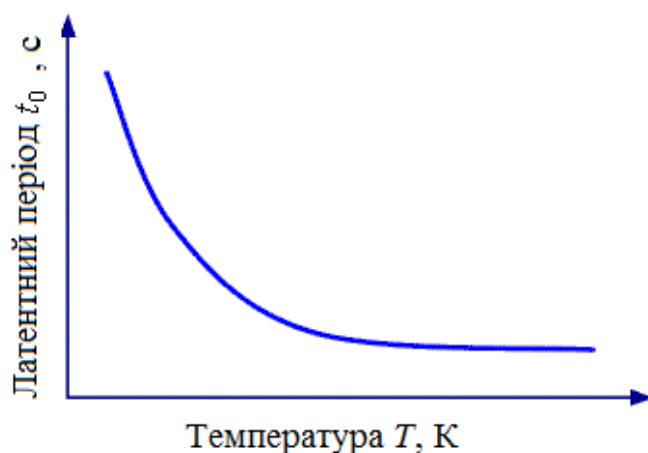


Рисунок 2.19 – Залежність латентного періоду  $t_0$  від температури

Розглянуті моделі реакційної дифузії не пояснюють наявності латентного періоду. Подальший розвиток питання про фізичну сутність латентного періоду одержало в рамках острівцевої моделі.

#### 2.6.4 Острівцева модель Л.Н. Ларікова

Згідно цієї моделі [39] зародження нової фази відбувається не відразу у всьому приграничному шарі, а у деяких точках – острівцях нової фази (рис. 2.20). Після цього відбувається зростання нової фази у двох напрямках – площині розділу двох компонентів ( $v_1$ ) і у напрямку дифузії ( $v_2$ ). Від співвідношення цих швидкостей залежить, яким буде фронт дифузії – плоским або фрактальним (нерівним). *Фрактальні структури* – це структури у яких багатократно повторюється деякий початково утворений елемент.

Якщо  $v_2 \ll v_1$ , то фронт плоский, тобто утвориться суцільний шар в площині розділу А і В.

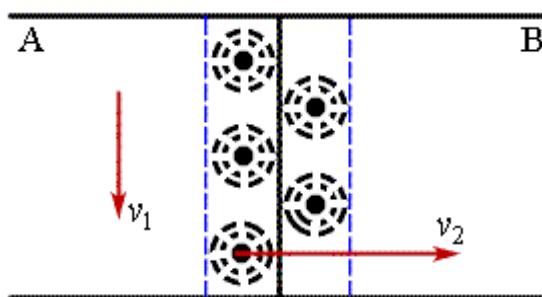


Рисунок 2.20 – Схематичне зображення острівців нової фази в системі А-В

Відповідно до цієї моделі латентний період – це час, необхідний для утворення суцільного шару інтерметаліду, який має здатність до подальшого нормального росту.

### *Контрольні питання*

1. Охарактеризуйте моделі реактивної дифузії: модель молекулярної дифузії Фрі, модель початкової дифузії та наступної реакції, модель початкової реакції та наступної дифузії.
2. Особливості та відмінності острівцевої моделі Л.Н. Ларікова.
3. Що таке фрактальні структури? Які особливості їх будови? Наведіть приклади.
4. Яка залежність товщини шару нової фази від часу. Що таке латентний (інкубаційний) період?
5. Формула Філібера, залежність латентного періоду від температури.

## **Тема 2.7 Елементи атомної теорії дифузії**

### **2.7.1 Механізми дифузії в металах**

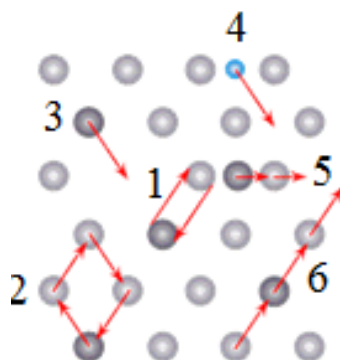
Величини, які входять у рівняння для параметрів дифузії, набувають конкретного фізичного змісту у випадках, коли відомим є механізм дифузії.

Більш 60 років тому з'явилася робота Я.І. Френкеля «Про тепловое движение в твердых и жидких телах», у якій були закладені основи атомної теорії дифузії – подано картину утворення в кристалі вільних вузлів (вакансій), правильно передбачено їхню температурну залежність, назване основне джерело і сток вакансій – вільну поверхню, сформульовано два основних механізми дифузії атомів у твердих тілах – вакансійний (атом переміщується за рахунок обміну місцями з вакансією) і міжвузольний (атом переміщується за міжвузловинами).

Характер руху атомів при обміні з вакансією і рух за міжвузловинами ілюструє рисунок 2.21. Там же показано деякі інші елементарні механізми дифузії у кристалах.

Наявність міжвузлового атому означає, що в деякому малому об'ємі кристалу атомів на один більше, ніж місць. Число місць можна знайти, розділивши обраний об'єм на атомний.

Аналогічно наявність вакансії означає, що об'єм містить атомів на один менше, ніж місце.



1 – простий обмінний; 2 – циклічний обмінний; 3 – вакансійний; 4 – простий міжвузольний; 5 – міжвузольний механізм витіснення; 6 – краудіонний

Рисунок 2.21 – Можливі механізми дифузії

З чисто геометричних розумінь ясно, що при самодифузії атом, попадаючи в міжвузловину, викликає більше викривлень ґратки, тому можливість реалізації при цьому міжвузольного механізму, як і за умов дифузії атомів (відносно великого розміру) домішки, які утворюють тверді розчини заміщення, є малою. Навпаки, дифузія за міжвузольним механізмом маленьких домішкових атомів, які утворюють тверді розчини втілення, є цілком можливою.

Обмінний механізм полягає в тому, що два сусідніх атоми обмінюються місцями. Можливість такого обміну в щільноупакованій ґратці дуже мала у порівнянні з можливістю переміщення, в якому бере участь тільки один атом, як за вакансійним механізмом.

Циклічний обмінний механізм, за яким відбувається спільне переміщення цілої групи атомів (кожний атом займає місце попереднього, а останній – першого), може реалізуватися з більшою ймовірністю ніж обмінний механізм.

За механізмом витіснення, атом спочатку потрапляє в міжвузловину, потім виштовхує найближчого сусіда з вузла, стає на його місце, витиснений у міжвузловину атом виштовхує наступного сусіда і так далі. Характерно, що

при дифузії за цим механізмом, на відміну від звичайного міжвузольного механізму, в елементарному акті бере участь не один, а два атоми. Після кожного елементарного акту в міжвузловину потрапляє новий атом. Викривлення ґратки і енергія активації за таким переміщенням істотно менші, ніж при дифузії безпосередньо за міжвузловинами того самого атому. Цей механізм реалізується при дифузії у металах деяких домішок із маленьким атомним діаметром.

На рисунок 2.21 показаний також краудіонний механізм. Англійське слово *crowdion* означає скупчення. *Краудіон* – це група атомів стиснена уздовж напрямку щільного впакування за рахунок наявності в ряду зайвого атома. Дифузія відбувається завдяки невеликим зсувам кожного атома ряду уздовж цього напрямку, тобто переміщення за цим механізмом аналогічне поширенню хвилі: кожний атом зміщується мало, а збурення поширюється швидко. Природно, що такий процес має порівняно низьку енергію активації. Краудіонний механізм грає помітну роль за умов відпалу радіаційних дефектів, а також масопереносу речовини під дією напруг, які створюють локальну деформацію ґратки.

### 2.7.2 Вплив дефектів кристалічної ґратки на дифузію

В усіх розглянутих вище механізмах дифузії вирішальну роль грають дефекти – відхилення будови ґратки від ідеальної. Реальний кристал містить множину різноманітних дефектів, але для опису дифузії основний інтерес становлять атомні дефекти або дефекти ґратки.

Їх прийнято класифікувати за кількістю вимірів:

- *нульмірні дефекти* – це вакансії, міжвузлові атоми, домішкові атоми в положеннях втілення і заміщення, а також їхні комплекси;
- *одномірні (лінійні) дефекти* – дислокації, ланцюжки вакансій;

- *двомірні (поверхневі)* – границі зерен та фаз, дефекти пакування, поверхня кристалу;
- *тривимірні (об'ємні)* – пори, тріщини.

Серед різноманітних дефектів структури найбільш суттєва роль стосовно дифузії належить вакансіям та їх асоціаціям (бівакансіям, комплексам "вакансія-атом домішки" тощо), а також дефектам, які є джерелами і стоками вакансій (лінійним і поверхневим). Загальноприйнятими на даний час є теоретичні уявлення щодо вакансійного механізму самодифузії і дифузії у твердих розчинах заміщення.

### 2.7.3 Рівноважна концентрація вакансій

На відміну від багатьох інших дефектів у кристалах, вакансія є дефектом термодинамічно рівноважним у тому розумінні, що вільна енергія кристалу з вакансіями менша за вільну енергію кристалу без вакансій. Вакансії виникають у кристалі, якщо вільна енергія кристалу при цьому зменшується і концентрація вакансій буде збільшуватися доти, доки вільна енергія не перестане знижуватись і не почне зростати.

Мінімуму вільної енергії кристалу відповідає рівноважна концентрація вакансій.

Позначимо через  $\Delta H_v^J$  – енергію, точніше – ентальпію утворення вакансії.

Це позитивна величина  $\Delta H_v > 0$ , тобто кристалу треба надати енергію для утворення вакансії.

Оскільки  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , вільна енергія кристалу повинна була б вирости, а не зменшитися. Проте при утворенні вакансій росте й ентропія кристалу: з'являється ентропія перемішування  $\Delta S$ , тому що вакансії можна розглядати як атоми домішки, що можуть обмінюватися місцями з атомами матриці-розчинника [1]

$$\left(\frac{n_v}{n}\right)_e = N_v^e = \exp\left(-\frac{\Delta H_v^j}{kT}\right).$$

Таким чином, при збільшенні концентрації вакансій можна вважати, що ентальпійний програш зростає пропорційно їхньому числу, а ентропійний виграш поступово зменшується. Коли при утворенні чергової вакансії виграш дорівнює програшу, концентрація вакансій дорівнює термодинамічно рівноважному значенню:

$$\left(\frac{n_v}{n}\right)_e = N_v^e = \exp\left(-\frac{\Delta H_v^j}{kT}\right).$$

де  $e$  – перша буква слова *equilibrium* – рівновага.

Рівноважна концентрація вакансій експоненціально росте з температурою і досягає поблизу  $T_{пл}$  значень порядку  $10^{-4}$ , що відповідає приблизно одній вакансії на десять тисяч атомів. Так у міді рівноважна концентрація вакансій за кімнатної температури дорівнює  $10^{-19}$ , а за температури 1350 К досягає  $1,3 \cdot 10^{-4}$ .

Якщо на кристал діє зовнішній тиск  $P$ , то концентрація рівноважних вакансій змінюється:

$$N_v^e(P) = N_v^e(P = 0) \exp\left(\pm \frac{P\Omega}{kT}\right),$$

де  $\Omega$  – атомний об'єм.

Знак "мінус" у даному випадку відповідає стиску, знак "плюс" – зусиллям, що розтягують.

#### 2.7.4 Джерела і стоки вакансій

Джерел і стоків вакансій у кристалах досить багато. Першою із них варто назвати вільну (зовнішню) поверхню, як це зазначив ще Я.І. Френкель. Також можуть бути джерелами вакансій границі зерен, дислокації, пори тощо.

На відміну від всіх інших, поверхня є джерелом нескінченної потужності. Положення атому на вільній поверхні самовідновлюється, тобто відновлюється щоразу, коли атом приєднується або відривається, рухаючись в об'єм кристалу. Таким чином, це єдине місце, при заповненні якого атомом (утворенні вакансії) нічого не змінюється (пустота розчиняється в кристалі).

Найважливішими дислокаційними джерелами вакансій є сходинки на крайових дислокаціях. Такі сходинки можуть постачати або поглинати вакансії, відповідно зменшуючи або збільшуючи свою довжину. Ефективність дислокації залежить від співвідношення середньої відстані між сходинками на дислокаційній лінії і середнього дифузійного шляху вакансій.

Вакансії також можуть з'являтися і зникати на границях зерен. Видалення з границі одного атомного ряду, очевидно, еквівалентне поглинанню нею такої ж кількості вакансій. При цьому зерна залишаються зв'язаними, але зміщуються у напрямку один до одного. Може змінитися ширина границі і, отже, поверхнева енергія. Оцінки свідчать, що поверхневий натяг границі, тобто вільну енергію одиниці поверхні розділу, можна вважати при цьому практично постійною: пересичення об'єму Al вакансіями в  $10^5$  разів, у порівнянні з рівноважним їхнім числом, змінює поверхневий натяг усього на 25 %.

Границі зерен також як і зовнішня поверхня є основними постачальниками вакансій.

І, нарешті, роздивимося пору. Ясно, що будь-яка розташована усередині кристалу вільна поверхня (пора, тріщина), може, як і зовнішня поверхня,

може стати джерелом і стоком вакансій. Поглинаючи або створюючи вакансії, пора росте або заліковується. Роль пор у якості джерел і стоків вакансій було докладно обговорено Я.Є. Гегузіним [27].

### 2.7.5 Дифузія і випадкові блукання

Розглядаючи різноманітні розв'язки другого рівняння Фіка, ми переконалися, що у випадку, коли значення дифузійного шляху є меншим за розмір зразка, то відношення  $C/C_0$  залежить тільки від величини  $x/(Dt)^{1/2}$ .

Таким чином, в необмеженому зразку, коли умовами на зовнішніх границях зразка можна знехтувати, будь-яка площа з постійною концентрацією  $x(C_1)$  переміщується пропорційно кореню квадратному з часу дифузії  $x(C_1) \sim t^{1/2}$ .

Цей результат не випадковий, він є прямим наслідком моделі випадкових блукань, заснованої на відсутності кореляції в прямованні дифундуючих частинок одна відносно одної і з плином часу, тобто рух будь-якої частинки не залежить від руху інших частинок, і будь-яке переміщення не залежить від того, яким було попереднє.

Вперше співвідношення  $x = \langle x^2 \rangle^{1/2} \sim t^{1/2}$ , яке свідчить, що "дифузійний шлях" або середньоквадратичний зсув частинки, яка дифундує із деякого вихідного положення, за час  $t$ , пропорційний крену квадратному з часу  $t^{1/2}$ , було отримано А. Ейнштейном. Він використовував його для опису броунівського руху маленьких частинок у рідкій суспензії, у якій вони здійснювали випадкові блукання.

Доцільно припустити, що дифузія у твердих тілах також є результатом випадкових періодичних стрибків атомів з одного вузла ґратки у сусідній. Наявність кристалічної ґратки у твердих тілах обумовлює можливість стрибків тільки визначеної довжини й у деяких дискретних напрямках. Таким чином за допомогою математичного аналізу моделі випадкових блукань стосо-

вно періодичних стрибків атомів у ґратці кристала, можна встановити взаємозв'язок між макроскопічними коефіцієнтами дифузії і характеристиками атомних стрибків [1, 27].

Почнемо з доказу результату  $x \sim t^{1/2}$ , в одномірному випадку він є елементарним. Нехай у кожному стрибку частинка з рівною можливістю зміщується на відстань  $\delta x$  у позитивному або негативному напрямку осі  $x$ . Припустимо також, що довжина стрибка є величиною постійною –  $|\delta x_i| = \text{const} = \Delta$ . Для кубічних ґраток це припущення є точним, якщо зневажити як малоймовірними стрибками атомів у другу координаційну сферу і далі.

Зсуви частинки після  $(n + 1)$  і  $n$  стрибків пов'язані очевидним співвідношенням:

$$x_{n+1} = x_n \pm \Delta. \quad (2.31)$$

з якого виходить:

$$x_{n+1}^2 = x_n^2 + \Delta^2 \pm 2x_n\Delta.$$

Усереднимо цей результат за великою кількістю частинок, що дифундують:

$$\langle x_{n+1}^2 \rangle = \langle x_n^2 \rangle + \Delta^2. \quad (2.32)$$

Середнє значення  $\langle x_n \Delta \rangle = 0$

Співвідношення (2.32) справедливе для будь-якого  $n$ , тоді виконується рівність

$$\langle x_1^2 \rangle = \Delta^2, \langle x_2^2 \rangle = 2\Delta^2 \dots, \langle x_n^2 \rangle = n\Delta^2.$$

Позначимо частоту атомних стрибків  $\Gamma = n/t$ , тоді отримуємо

$$\langle x_n^2 \rangle = \Delta^2 \Gamma t. \quad (2.33)$$

Цей результат можна виразити через  $\tau$  – середній час між двома стрибками або час "осілого" життя частинки.

Оскільки

$$\tau = \Gamma^{-1},$$

то

$$\langle x_n^2 \rangle = \frac{\Delta^2}{\tau} t. \quad (2.34)$$

Обидва результати (2.33) і (2.34) свідчать, що дифузійний шлях або зсув частинки, яка дифундує за час  $t$  із вихідного положення в кристалі  $(\langle x_n^2 \rangle)^{1/2}$  пропорційний  $t^{1/2}$ , якщо частинка здійснює випадкові блукання.

Тепер встановимо зв'язок між макроскопічним коефіцієнтом дифузії і мікроскопічними характеристиками випадкових блукань: довжиною стрибка ( $\Delta$ ), частотою стрибків ( $\Gamma$ ) і часом осілого життя ( $\tau$ ).

Для цього роздивимося стрибки атомів у двох сусідніх площинах ґратки  $[x - (\Delta/2)$  і  $x + (\Delta/2)]$  та виведемо перше рівняння Фіка (рис. 2.22).

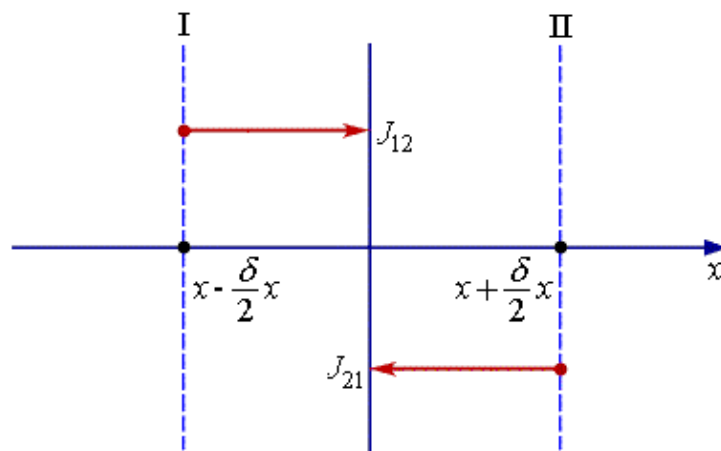


Рисунок 2.22 – Виведення першого рівняння Фіка в атомній моделі

Сумарний потік атомів у позитивному напрямку осі  $x$  через одиницю поверхні в площині  $x$  дорівнює різниці потоків  $J_{12}$  (із площини  $x - (\Delta/2)$  в площину  $x + (\Delta/2)$ ) і  $J_{21}$  (в оберненому напрямку):

$$J_{12} = \frac{1}{2} \frac{C \left( x - \frac{\Delta}{2} \right) \Delta}{\tau}$$

$$J_{21} = \frac{1}{2} \frac{C \left( x + \frac{\Delta}{2} \right) \Delta}{\tau}$$

де  $C(x)$  – концентрація або кількість атомів в одиниці об'єму в площині  $x$ ;

$\Delta$  – відстань між сусідніми площинами ґратки (довжина стрибка), а множник  $1/2$  з'являється з умови рівноймовірності стрибків ліворуч і праворуч.

За теоремою про середнє:

$$C \left( x - \frac{\Delta}{2} \right) - C \left( x + \frac{\Delta}{2} \right) = \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_x \Delta$$

Підставляючи цей вираз в рівняння  $J = J_{12} - J_{21}$ , отримуємо:

$$J = - \frac{\Delta^2}{2\tau} \frac{\partial C}{\partial x}$$

Порівнюючи цей результат із першим рівнянням Фіка, знаходимо, що

$$D = \frac{\Delta^2}{2\tau} = \frac{\Delta^2}{2} \Gamma$$

У загальному випадку тривимірної кубічної ґратки:

$$D = \frac{\Delta^2}{6\tau} = \frac{\Delta^2}{6} \Gamma = \gamma \Delta^2 \Gamma, \quad (2.35)$$

де  $\gamma$  – числовий коефіцієнт.

Замість сумарної частоти атомних стрибків ( $\Gamma$ ) можна ввести частоти ( $\Gamma_i$ ), що відповідають стрибкам в один з найближчих вузлів у ґратці даного типу:

$$\Gamma = \sum_{i=1}^z \Gamma_i = z \Gamma_i,$$

де  $z$  – координаційне число або число найближчих сусідів.

Для всіх кристалів із кубічною ґраткою:

$$D = a^2 \Gamma_i,$$

де  $a$  – період ґратки.

Для кристалів із некубічною ґраткою, наприклад гранецентрованою щільноупакованою ґраткою:

$$D_{\perp} = \frac{3}{2} \Gamma_{\perp} a^2; \quad D_{\parallel} = \Gamma_{\parallel} c^2$$

Тут індекси  $\perp$  і  $\parallel$  означають, що стрибки відбуваються перпендикулярно і паралельно до осі  $c$  кристалу;  $c$  та  $a$  – періоди ґратки уздовж осі  $c$  та у площині базису.

Оцінімо порядки величин [1-3].

Близько до температури плавлення  $T_{\text{пл}}$  коефіцієнти самодифузії всіх металів однакові:  $10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ . Нехтуючи в (2.35) числовим коефіцієнтом і приймаючи  $\Delta = 3\text{\AA}$  ( $\Delta^2 = 10^{-15} \text{ см}^2$ ), знайдемо, що  $\Gamma = 10^7 \text{ с}^{-1}$ . Таким чином, поблизу  $T_{\text{пл}}$  атом здійснює дифузійні стрибки в середньому 10 мільйонів разів у секунду.

Порівняємо знайдене значення  $\Gamma$  із середньою частотою коливань атомів  $\nu = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ . Одержимо, що атом здійснює дифузійний стрибок достатньо рідко: навіть за  $T_{\text{пл}}$  лише після ста тисяч коливань або мільйона.

Аналогічні оцінки свідчать, що, проходячи загальну відстань в 1 км, атом зміщується з вихідного положення при дифузії (дифузійний шлях) менше ніж на 1 мм.

Ці оцінки показують наскільки малою є ефективність випадкових блукань (хаотичного руху), і також пояснюють чому виявляється настільки незначною глибина проникнення речовини, яка дифундує, навіть за достатньо тривалого часу дифузійного відпалу.

### 2.7.6 Ефект Кіркендала

Схематично дослід, у якому було надійно встановлено ефект Ернеста Кіркендала, зображений на рис. 2.23.

Прямокутний прут латуні обмотували тонким дротом з вольфраму, а потім покривали шаром чистої міді товщиною 0,25 см. Зразок піддавали серії послідовних відпалів. Після кожного відпалу від прутка відрізали частину, розділяли на шари і визначали відстань між "інертними мітками" з вольфраму –  $d$ . Виявилось, що значення  $d$  монотонно зменшується з часом відпалу  $\sim t^{1/2}$ . Зменшення  $d$  у багато разів перевищувало те, яке могло б бути через зміну густини зразка в зв'язку зі зміною його складу.

Результат цього дослідження свідчить, що одна частина ґратки (шар міді) росте за рахунок іншої (латуні). Оскільки зсув міток відбувається у бік латуні,

можна зробити висновок, що потік атомів Zn через початкову границю розділу перебільшує потік атомів міді, і отже власний коефіцієнт дифузії цинку більший за власний коефіцієнт дифузії міді, тобто  $D_{Zn} > D_{Cu}$ .

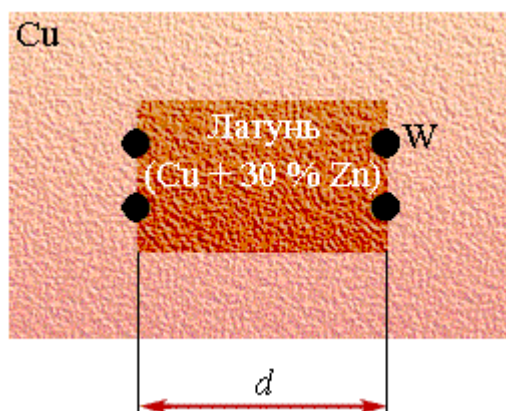


Рисунок 2.23 – Схематичне зображення дослідження Кіркендала

У цьому випадку з боку міді кількість атомів в одиниці об'єму росте (атомів Zn надходить більше, ніж видаляється атомів Cu), а з боку латуні зменшується. Таким чином, мідна частина зразка стиснена, а частина латуні розтягнена. Виникає течія ґратки як цілого: до міді прибудовуються з боку латуні нові площини, а інертні мітки зміщуються у бік латуні.

**Ефект Кіркендала** практично виключає обмінний і циклічний механізми дифузії, оскільки за цими механізмами власні коефіцієнти дифузії компонентів повинні бути однаковими. За вакансійним механізмом така умова не є необхідною: частота обміну атомів різного сорту з вакансіями може бути різною.

Опис ефекту Кіркендала було надано Даркеном. **Головна ідея Даркена** полягала в тому, що швидкість течії ґратки дорівнює швидкості зсуву міток  $v_k$ : вона є такою, щоб зкомпенсувати різницю власних дифузійних потоків компонентів. Інакше кажучи, дифузійні потоки компонентів у рухомій системі координат, зчепленої з мітками, не є рівними. А в нерухомій системі координат дифузійні потоки вирівнюються за рахунок течії ґратки, якщо об'єм зразка залишається постійним

$$J'_1 = J_1 + v_k C_1 = -J'_2 = -(J_2 + v_k C_2), \quad (2.36)$$

де  $C_1$  і  $C_2$  – концентрації компонентів.

Відповідно до першого рівняння Фіка, потік  $i$ -го компоненту в системі координат, що рухається, визначається власним коефіцієнтом дифузії  $J'_i = -D \partial C_i / \partial x$  таким чином, що відповідно до (2.36)

$$-D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + v_k C_1 = D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} - v_k C_2, \quad (2.37)$$

де  $D_1$  і  $D_2$  – власні коефіцієнти дифузії компонентів.

Позначимо загальну кількість атомів в одиниці об'єму як  $C = C_1 + C_2$ . Вважаючи її постійною величиною, так що  $\frac{\partial C_i}{\partial x} = -\frac{\partial C_2}{\partial x}$  вводячи молярні частки компонентів:  $N_i = \frac{C_i}{C_1 + C_2}$ , отримаємо з (13.7):

$$v_k = (D_1 - D_2) \frac{\partial N_1}{\partial x}, \quad (2.38)$$

тобто **швидкість течії ґратки визначається різницею власних коефіцієнтів дифузії компонентів [1-3].**

Введемо коефіцієнт взаємної дифузії  $\tilde{D}$  як міру швидкості дифузійного потоку в нерухомій системі координат:

$$\tilde{D} = -\frac{J_1 + V_k C_1}{\frac{\partial C_1}{\partial x}} = -\frac{J_2 + v_k C_2}{\frac{\partial C_2}{\partial x}}.$$

Враховуючи рівняння (2.38) для визначення  $v_k$ , одержимо вираз коефіцієнту взаємної дифузії через власні коефіцієнти:

$$D = D_1 N_2 + D_2 N_1. \quad (2.39)$$

У розведеному розчині  $N_2 \rightarrow 0$  і  $\tilde{D} \approx D_2$  тобто коефіцієнт взаємної дифузії визначається швидкістю дифузії атомів домішки.

За умови  $D_1 \gg D_2$  та  $N_1 \approx N_2$ , швидкість перемішування в теорії Даркена визначається дифузією більш швидкого компонента:  $\tilde{D} = D_1 N_2$ .

У більшості випадків рівняння Даркена задовільно описує досвід. Відхилення частіше усього пов'язані з пороутворенням у зоні взаємної дифузії. Процес пороутворення в дифузійній зоні був докладно вивчений у роботах Я.Є. Гегузїна, який розділив ефекти пороутворення і Кіркендала. Перший ефект був названий ефектом Френкеля.

Пори зазвичай утворюються поблизу від площини, де розташовані мітки, і з боку компонента, який дифундує швидше. Слід зазначити, що утворення пор спостерігається не завжди. В залежності від умов проведення експерименту ефекти Кіркендала і Френкеля можуть виявлятися у різному ступені або взагалі не проявлятися. Хоча наявність у системі ефекту Кіркендала прийнято вважати одним із найважливіших аргументів на користь вакансійного механізму дифузії, у теорії Даркена вакансії безпосередньо не фігурують.

Обговорення зв'язку між ефектом Кіркендала і процесами виникнення - зникнення вакансій у дифузійній зоні було дано Д. Бардінім і К. Херингом.

**Головна ідея:** у бінарній системі, яка містить поряд з атомами 2-х сортів ще і вакансії, різниця атомних потоків точно компенсується потоком вакансій  $\bar{J}_v = -(\bar{J}_1 + \bar{J}_2)$ , що спрямований у бік компонента, який швидше рухається.

Якщо  $D_A > D_B$ , то більше атомів А йде зліва праворуч, ніж справа приходить від В, число вакансій зліва від границі розділу зростає. Це еквівалентно потоку вакансій, спрямованому справа ліворуч (рис. 2.24).

В результаті ліворуч від площини  $x = 0$  виникає надлишок вакансій у порівнянні з їх термодинамічно рівноважною концентрацією. Зайві вакансії

повинні зникнути. Це можливо, наприклад, у результаті переповзання дислокацій, оскільки в процесі переповзання зберігається кількість вузлів в одиниці об'єму. Однак переповзання дислокацій призводить до зникнення атомних площин. В результаті, якщо до початку взаємної дифузії при  $t = 0$  інертні мітки були розташовані в площині  $x = 0$  (рис. 2.25, а), то після деякого часу  $t$  площина К (так звана площина Кіркендала), а з нею і мітки, змістяться до лівого краю зразка (рис. 2.25, б).

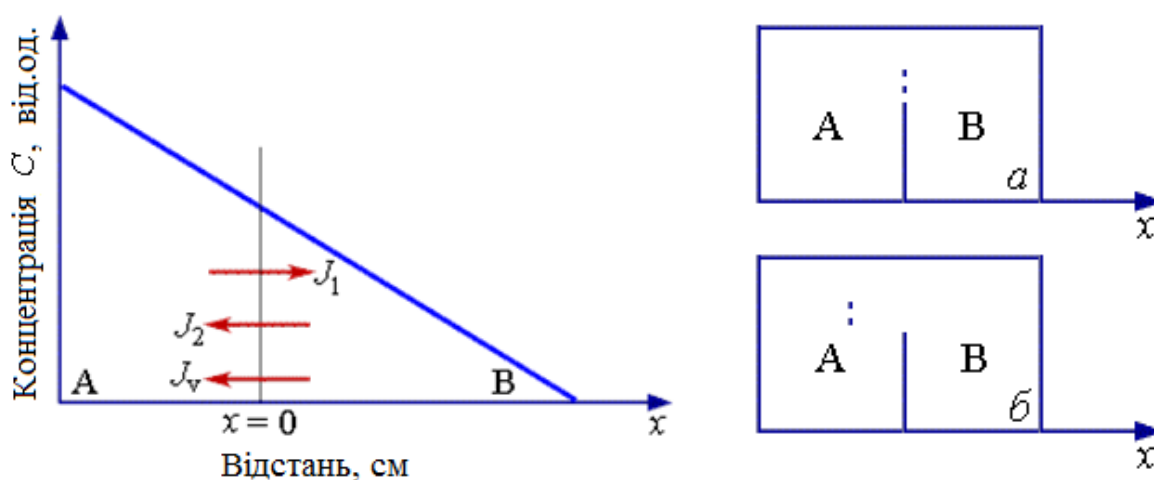


Рисунок 2.24 – Виникнення потоку вакансій у досліді Кіркендала

Рисунок 2.25 – Положення міток у площині  $x = 0$  при  $t = 0$  (а) та зсув міток у результаті ефекту Кіркендала (б)

Праворуч від початкової границі розділу атомні площини з'являються також внаслідок роботи дислокаційних джерел, які прагнуть заповнити нестачу вакансій. Результат той самий: площина К віддаляється від правого краю зразка.

Таким чином, **відповідно до атомного механізму Бардіна-Херинга, ефект Кіркендала є наслідком прагнення системи встановити рівноважну концентрацію вакансій, відхилення від якої виникає через різницю власних коефіцієнтів дифузії компонентів [1].**

### 2.7.7 Задачі

**Задача 1.** Ефект Кіркендала вивчали в системі Ag-Au при 940 °С. Зсув міток за 100 годин склав 0,029 см. Коефіцієнт взаємодифузії в площині, де розташовані мітки, дорівнює  $3,7 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с. Молярна частка Ag – 0,635;  $\partial N_{\text{Ag}}/\partial x = 7,2$  см<sup>-1</sup>. Розрахувати власні коефіцієнти дифузії Ag і Au.

**Розв’язок.** Швидкість зсуву міток

$$\begin{aligned}v_k &= (D_{\text{Ag}} - D_{\text{Au}}) \frac{\partial N_{\text{Ag}}}{\partial x}; \\ \tilde{D} &= N_{\text{Ag}} D_{\text{Au}} + N_{\text{Au}} D_{\text{Ag}}; \\ v_k &= \frac{S}{2t} = \frac{0,029}{2 \cdot 100 \cdot 3600} = 4 \cdot 10^{-8} \text{ см/с}; \\ \begin{cases} 4 \cdot 10^{-8} = (D_{\text{Ag}} - D_{\text{Au}}) \cdot 7,2; \\ 3,7 \cdot 10^{-9} = D_{\text{Au}} \cdot 0,365 + D_{\text{Ag}} \cdot 0,365 \end{cases} \\ D_{\text{Au}} &= 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}. \\ D_{\text{Ag}} &= 7,3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}.\end{aligned}$$

**Задача 2.** 100 кульок розміщені уздовж деякої лінії і можуть здійснювати стрибки тільки в перпендикулярному до неї напрямку.  $\Delta = 0,25$  см. Через 12 годин виміряно відстань від кожної кульки до лінії. Сума квадратів відстаней, поділена на 100, дорівнює 90 см<sup>2</sup>. Обчислити частоту стрибків і коефіцієнт дифузії кульок.

**Розв’язок.**

$$\begin{aligned}\langle x^2 \rangle &= \Delta^2 t \Gamma \\ \Gamma &= \frac{\langle x^2 \rangle}{\Delta^2 t} = \frac{90}{0,25^2 \cdot (12 \cdot 3600)} = 0,033 \text{ с}^{-1}; \\ D &= \frac{\Delta^2}{2} \Gamma = \frac{0,25^2}{2} \cdot 0,033 = 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}.\end{aligned}$$

**Задача 3.** Обчислити температуру, за якої атоми міді в процесі самодифузії здійснюють 1 стрибок у секунду. Період ГЦК ґратки  $a = 3,6$  Å; енергія активації  $E = 47,1$  ккал/г·атом,  $D_0 = 0,2$  см<sup>2</sup>/с.

### Розв'язок.

У випадку тривимірної кубічної ґратки  $D = \frac{\Delta^2}{6\tau}$ , у ГЦК ґратці  $\Delta = \frac{a}{\sqrt{2}}$ .

$$D = \frac{\left(\frac{a}{\sqrt{2}}\right)^2}{6 \cdot 1c} = \frac{\left(\frac{3,6 \cdot 10^{-8}}{2}\right)^2}{6} = 1,08 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с};$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right);$$

$$1,08 \cdot 10^{-16} = 0,2 \exp\left(-\frac{47,1 \cdot 10^3}{kT}\right);$$

$$\ln 1,08 \cdot 10^{-16} = 0,2 - \frac{47,1 \cdot 10^3}{kT};$$

$$T = 675 \text{ K}.$$

### Контрольні питання

1. Які механізми дифузії в металах? Яким чином дефекти кристалічної будови впливають на механізм дифузії?
2. Що таке рівноважна концентрація вакансій? Як вона залежить від температури?
3. Пояснити, які бувають джерела і стоки вакансій.
4. Проведіть математичний аналіз моделі випадкових блукань. Що таке “дифузійний шлях” атомів?
5. Поясніть для чого використовуються мікроскопічні характеристики випадкових блукань: довжина та частота перескоків, тривалість осілого життя.
6. Поясніть зв'язок між макроскопічним коефіцієнтом дифузії і мікроскопічними характеристиками випадкових блукань.
7. В чому полягає ефект Кіркендала? Наведіть опис експериментального дослідження.
8. Надайте математичний опис ефекту Кіркендала. Як визначається швидкість течії ґратки за Даркеном?

9. Опишіть ефект Френкеля, в чому полягає його практична важливість?

10. В чому полягає зв'язок між ефектом Кіркендала і процесами виникнення - зникнення вакансій у дифузійній зоні.

## ТЕРМІНОЛОГІЧНИЙ СЛОВНИК

**Ареніуса рівняння** задає залежність коефіцієнту дифузії від температури:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right),$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії при температурі  $T$ ;

$D_0$  – предекспоненціальний множник;

$E$  – енергія активації дифузії, яка визначає зміну енергії, необхідну для стрибка атому з одного положення кристалічної ґратки в інше;

$R = 8,31$  Дж/моль К – універсальна газова стала.

**Власний коефіцієнт дифузії** характеризує швидкість руху атомів одного з компонентів дифузійної системи незалежно від швидкості руху іншого компоненту.

**Гетеродифузія** – це дифузія під впливом градієнту концентрації у багатоконпонентній системі.

**Границя зерен** визначається як перехідна область між двома однофазними кристалами (або зернами) з різною орієнтацією, які знаходяться в контакті один з одним.

**Граничні умови** – умови рівноваги дифузійних потоків на зовнішніх границях зразка. Задають звичайно концентрацію на поверхні зразка (при цьому концентрацію розглядають як функцію часу, тобто в аналітичній формі відповідають на питання: чи змінюється концентрація з часом, або задають потік крізь поверхню (тобто в аналітичній формі відповідають на питання: чи може дифузант проникнути крізь поверхню в зразок).

**Граничні умови типу А** формулюються для випадку, коли дифузія здійснюється поволі, а кінетичний процес на поверхні зразка ( $x = 0$ ) швидко.

Граничні умови типу А наступні: концентрація на поверхні в найпростішому випадку постійна, в більш складному – залежить від часу

$$C(0, t) = \text{const}; \quad C(0, t) = \varphi(t)$$

де  $\varphi(t)$  – деяка функція.

**Граничні умови типу Б** застосовуються для випадку, коли дифузія відбувається швидко, а кінетичний процес на поверхні зразка ( $x = 0$ ) поволі. Формулюються як потік через поверхню

$$D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = \text{const.}$$

**Граничні умови типу В** застосовуються для випадку, коли з поверхні зразка відбувається випаровування дифузанта в навколишнє середовище. При цьому потік через поверхню пропорційний різниці концентрацій на поверхні і в середовищі, в якому здійснюється відпал:

$$D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = k(C_0 - C),$$

де  $C_0$  – концентрація дифузанта у навколишньому середовищі.

**Гратка співпадаючих вузлів (ГСВ)** – надгратка, що утворюється за умови співпадання певної частки вузлів двох ґраток металів при деяких певних значеннях кутів розорієнтації між ними. Характеризує структуру границь між зернами.

**Грубе-Еделє метод** – метод розрахунку концентраційної залежності коефіцієнту дифузії за експериментальними даними з використанням функції помилок.

**Густина потоку речовини** – кількість речовини, яка переноситься через одиничну площадку, перпендикулярну градієнту концентрації, за одиницю часу.

**Даркена рівняння** встановлює зв'язок між коефіцієнтом взаємної дифузії і власними коефіцієнтами дифузії компонентів  $A$  та  $B$  у системі  $A-B$ :

$$\tilde{D} = D_A N_B + D_B N_A ,$$

де  $N$  – молярна частка компоненту

$$N_A = \frac{C_A}{C_A + C_B}, N_B = \frac{C_B}{C_A + C_B},$$

де  $C_A$  – атомна концентрація компоненту  $A$ ,

$C_B$  – атомна концентрація компоненту  $B$ .

**Дифузійно-індукована рекристалізація зерен (DIR)** – в області дифузійної зони, де напруги досягають істотних величин, релаксація дифузійних напружень здійснюється шляхом рекристалізації, тобто виникнення і зростання нових зерен.

**Дифузійно-індукована міграція границь зерен (DIGM)** описує зсув границь між зернами в чистому металі або в твердому розчині під впливом зернограничної дифузії розчиненої речовини, яка збагачує або збіднює розчинник.

**Дифузія** – перенос речовини, маси, що виникає внаслідок наявності градієнту концентрації.

**Диріхле умови** – граничні умови першого роду, які задають температурний режим для випадку, коли на границі  $I$  області  $\Omega$  тіла підтримується постійна температура  $\psi$

$$U(x, t) \Big|_{\chi \in I} = \psi$$

**Довжина дифузійного шляху** – середня відстань, на яку пройшли атоми дифузанту у нескінченний зразок  $L \sim (Dt)^{1/2}$ .

**Енергія активації дифузії** – величина, що визначає зміну енергії, яка необхідна для здійснення стрибка атому з одного положення кристалічної ґратки в інше.

**Ефективний коефіцієнт дифузії** вводиться для випадку, коли на поверхні дифузійної системи відбувається кінетичний процес (адсорбція, випаровування, хімічні реакції)

$$D^* = \frac{kD}{\left(\frac{D}{L^2} + k\right)},$$

де  $k$  – кінетична константа, яка характеризує швидкість процесу на поверхні дифузійної системи;

$L$  – довжина дифузійного шляху  $\sim (Dt)^{1/2}$ .

**Зерногранична дифузія** – процес масопереносу в результаті випадкових стрибків атомів в границях зерен полікристалічного матеріалу.

**Кіркендала ефект** – встановлений при дослідженні взаємної дифузії компонентів в системі "мідь-латунь": одна частина ґратки (шар міді) росте за рахунок іншої (латуні), тобто дифузійний потік атомів Zn через початкову границю розділу перебільшує потік атомів міді і отже власний коефіцієнт дифузії цинку більший за власний коефіцієнт дифузії атомів міді.

**Коефіцієнт дифузії** – величина, що характеризує швидкість дифузії і залежить від природи дифундуючої речовини і розчинника, а також від ряду зовнішніх факторів (температури, градієнту концентрації тощо).

**Коефіцієнт взаємної дифузії** характеризує швидкість взаємного проникнення атомів **A** і **B** в системі **A - B**, залежить як від рухомості обох компонентів, так і від взаємодії між ними.

**Краудіон** – це група атомів, стиснених уздовж напрямку щільного впакування, за рахунок наявності в ряду зайвого атома.

**Латентний період** – час, протягом дії якого не відбувається утворення нової фази при реакційній дифузії.

**Любова-Максимова метод** – аналітичний метод розрахунку концентраційної залежності коефіцієнту дифузії, заснований на лінійній апроксимації  $D = f(C)$ .

**Масопереносу рівняння** в найбільш загальному вигляді описує процеси масопереносу в матеріальному середовищі, що займає область  $\Omega$ , обмежену поверхнею  $I$ :

$$p(x) \frac{\partial U(x, t)}{\partial t} + q(x)U(x, t) - \operatorname{div}(D \operatorname{grad} U(x, t)) = F(x, t),$$

де  $U(x, t)$  – концентрація речовини,

$D$  – коефіцієнт дифузії,

$\rho(x)$  – коефіцієнт густини середовища,

$q(x)$  – коефіцієнт поглинання (наприклад, частинки дифундуючої речовини вступають в хімічну взаємодію з речовиною середовища, причому швидкість поглинання в кожній точці простору  $x$  пропорційна концентрації речовини, яка дифундує).

**Матано-Больцмана метод** – графічний метод визначення залежності коефіцієнту дифузії від концентрації з використанням розв'язку другого рівняння Фіка, одержаного застосуванням підстановки Больцмана –  $\eta = x/t^{1/2}$ .

**Матано площина** – це площина, через яку проходять рівні потоки речовини у протилежних напрямках. Розташування цієї площини визначається за розрахунками концентраційної залежності коефіцієнту дифузії графічними методами.

**Мікроскопічний опис дифузії** заснований на розумінні атомної структури твердого тіла та характеру руху атомів та субатомних частинок у

ньому. Складність мікроскопічного опису полягає у необхідності пов'язувати взаємодію мікроскопічних частинок, кількість яких макроскопічно велика ( $10^{22}$  -  $10^{24}$  в  $1\text{ см}^3$ ). Однією з найважливіших задач є виявлення природи, а у разі можливості – розрахунок тих величин, що здійснюють феноменологічний опис (наприклад, тензора провідності). При цьому необхідно встановити як частинки чи квазічастинки, що рухаються у тілі, обумовлюють певне явище чи властивість. Як правило, мікроскопічний опис завершується обчисленням макроскопічних коефіцієнтів (наприклад, провідності) в мікроскопічних термінах.

**Модель випадкових блукань** – заснована на відсутності кореляції в прямованні дифундуючих частинок між собою і за часом, тобто рух будь-якої частинки не залежить від руху інших частинок і будь-яке переміщення не залежить від того, яким було попереднє.

**Модель молекулярної дифузії Фрі** – модель реакційної дифузії, в якій вважається, що деякі елементи утворюють молекули нової фази всередині кристалічної ґратки розчинника і далі ці молекули дифундують як окремі частинки.

**Модель початкової дифузії і наступної реакції** запропонована для опису явища реакційної дифузії, в якій вважається, що спочатку відбувається дифузія речовини  $A$  в речовину  $B$  без утворення нової фази. Коли концентрація  $A$  в деякому шарі досягає критичної величини, то відразу весь шар перекристалізується і утворюється нова фаза. Тобто спочатку відбувається дифузія, а після цього - хімічна реакція.

**Модель початкової реакції і наступної дифузії** запропонована для опису явища реакційної дифузії, в якій вважається, що нова фаза виникає відразу спонтанно на границі розділу компонентів  $A$  і  $B$ , а після цього відбувається зростання цієї фази з часом у відповідності до закону Таммана:  $y^2 = k_p t$  ( $y$  – товщина шару нової фази,  $k_p$  – константа росту,  $t$  – час).

**Неймана умови** – граничні умови другого роду, що задають тепловий потік через поверхню зразка у вигляді довільної функції  $q(x,t)$

$$\lambda \frac{\partial U(x, t)}{\partial \bar{n}} \Big|_{\chi \in I} = q(x, t),$$

де  $\bar{n}$  – зовнішня нормаль до поверхні,

$\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності,

$U(x, t)$  – температура.

**Ньютона умови** – граничні умови третього роду застосовуються для випадку, коли тіло знаходиться в просторі, що має певну температуру та на границі тіла здійснюється конвективний теплообмін за законом Ньютона:

$$\lambda \frac{\partial U(x, t)}{\partial \bar{n}} \Big|_{\chi \in I} = \beta (U_1(x, t) - U(x, t)),$$

де  $\lambda$  – коефіцієнт внутрішньої теплопровідності,

$\beta$  – коефіцієнт зовнішньої теплопровідності,

$U_1(x, t)$  – температура навколишнього простору,

$U(x, t)$  – температура тіла.

**Ома закон** – густина потоку заряду пропорційна напруженості електричного поля, тобто градієнту потенціалу

$$\vec{J}_e = -\sigma \nabla \varphi,$$

де  $\sigma$  – питома електрична провідність.

**Острівцева модель Л.Н. Ларікова** – модель для опису явища реактивної дифузії, в якій вважається, що зародження нової фази відбувається не відразу у всьому приграничному шарі, а в деяких точках – острівцях нової фази. Після цього відбувається зростання нової фази в двох напрямках – площині розділу двох компонентів і в напрямку дифузії.

**Парціальний коефіцієнт дифузії  $D_{ik}$**  характеризує швидкість руху атомів  $i$ -того компоненту під впливом градієнту концентрації  $k$ -го компонента:

$$J_i = - \sum_k D_{ik} \left( \frac{\partial C_k}{\partial x} \right)$$

**Поверхневого накопичення метод** – метод, який базується на вимірюванні безпосередньо кількості речовини, яка накопичується на вільній (стоковій) поверхні зразка в процесі дифузійного відпалу.

**Початкові умови** задають розподіл концентрації дифузанта в початковий момент часу ( $t=0$ ).

**Ребіндера ефект** – полегшення деформації та руйнування кристалу для випадку, коли він оточений "поверхнево активною" речовиною, що здатна зменшувати поверхневу енергію кристалу.

**Самодифузія** – це вирівнювання ізотопного складу для випадку, коли градієнт концентрації відсутній, а є тільки градієнт ізотопної концентрації, тобто концентрації радіоактивних атомів.

**Сполучення умови** містять відповідь на питання чи рівні зустрічні потоки дифузantів, а також про наявність стрибка концентрації на внутрішній границі розділу системи.

**Стаціонарний стан** – концентрація дифундуючої речовини не залежить від часу.

**Таммана закон** визначає швидкість зростання нової фази за умов реакційної дифузії

$$y^2 = k_p r, y = \sqrt{k_p t},$$

де  $y$  – товщина фази,

$k_p$  – константа росту фази.

### Температуропровідності коефіцієнт:

$$\alpha^2 = \lambda / (C\rho),$$

де  $C(x)$  – теплоємність;

$\rho(x)$  – густина;

$\lambda(x, U)$  – коефіцієнт теплопровідності.

**Теплоємність** – це кількість теплоти, що поглинається тілом при підвищенні його температури на 1 градус ( $1^\circ\text{C}$  чи  $1\text{ K}$ ).

**Теплопровідність** – це перенос теплоти, що виникає внаслідок наявності градієнту температури.

**Теплопровідності рівняння** в матеріальному середовищі, що займає область  $\Omega$ , обмежену поверхнею  $I$ , в найбільш загальному вигляді має вигляд:

$$C(x)\rho(x)\frac{\partial U(x, t)}{\partial t} - \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} U(x, t)) = F(x, t);$$

де  $C(x)$  – теплоємність речовини;

$\rho(x)$  – густина речовини;

$U(x, t)$  – температура речовини в точці  $x$  в момент часу  $t$ ;

$\lambda(x, U)$  – коефіцієнт теплопровідності;

$F(x, t)$  – густина теплових джерел.

**Феноменологічний опис дифузії** – констатація, узагальнення результатів експериментальних досліджень твердого тіла. У найпростішому випадку – це термодинамічні співвідношення, що характеризують залежність однієї термодинамічної величини від іншої.

Феноменологічний опис передбачає правильний вибір фізичних величин, що описують явище (скаляр, вектор, тензор), та формулювання їх математичних співвідношень. Характерним прикладом є закон Ома – встанов-

лення лінійної залежності між густиною струму  $j$  у провіднику та напруженістю електричного поля  $E$ . Обидві величини – вектори. Лінійна залежність між ними формулюється за допомогою тензору електропровідності ( $\sigma$ ) чи тензору питомого опору ( $\rho$ )

$$J_i = \sigma_{ik} E_k, E_i = \rho_{ik} j_k (i, k = x, y, z.)$$

Саме тензори другого рангу  $\sigma_{ik}$  та  $\rho_{ik}$  здійснюють феноменологічний опис явища провідності.

**Фіка перший закон** – густина потоку речовини пропорційна градієнту концентрації

$$\vec{j} = -D \nabla C,$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії.

**Фіка другий закон** характеризує зміну концентрації дифузанта у просторі з часом. Для одномірного випадку, коли дифузія відбувається в одному напрямку  $x$  і коли  $D$  не залежить від  $C$ , тобто  $D \neq D(C)$ :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Якщо дифузія відбувається за трьома напрямками, тобто в об'ємі, то

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

де  $\Delta$  – оператор Лапласа.

**Фішера модель** – модель ізольованої границі зерен для математичного опису зернограничної дифузії, в якій приймається, що границя зерен представляє собою напівнескінченний ізотропний шар однакової товщини  $\delta$  з високим коефіцієнтом дифузії  $D_e$ , замкнений у напівнескінченний кристал з низьким коефіцієнтом дифузії  $D_g$ . При цьому границя зерен перпендикулярна до поверхні, на яку нанесено дифузанти.

**Фур'є закон** – густина потоку теплоти (потік через одиничну площадку) пропорційна градієнту температур:

$$\vec{J}_m = -\lambda \nabla T,$$

де  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності, що не залежить від градієнту температури ( $\lambda$  залежить від агрегатного стану речовини, її атомно-молекулярної будови, температури, тиску, складу і т.і.).

**Харісона класифікація** – визначає тип кінетики ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ) зернограничної дифузії в залежності від впливу об'ємної дифузії на рух речовини границями зерен.

**Хванга-Балуфі модель** – розглядається проникнення дифузанта з "нижнього" шару двошарової системи границями зерен "верхнього" шару з наступним більш прискореним розповсюдженням дифузанта по поверхні з подальшим його накопиченням у деякому приповерховому шарі. При цьому вважається, що товщина аналізованого шару накопичення дифузанта на зовнішній поверхні набагато менше за товщину матеріалу і може бути порівняна з товщиною границь між зернами.

**Хола метод** – наближений метод розрахунку концентраційної залежності коефіцієнту дифузії, заснований на аналітичній апроксимації експериментального концентраційного профілю.

**Хола-Морабіто метод** – графічний метод для швидкої оцінки коефіцієнтів об'ємної дифузії, зокрема у тонкоплівкових системах, із врахуванням початкової дифузії компонентів.

**Ширина границі зерен кристалографічна** – ширина області, в якій здійснюється перехід від частини ґратки з однією орієнтацією до частини ґратки з іншою орієнтацією (від одного зерна до іншого), складає декілька міжатомних одиниць і близька до значення  $5\text{\AA}$ .

**Ширина границі зерен дифузійна** – область, рухливість атомів в якій вища ніж в об'ємі; приймається рівною подвоєній відстані від границі зерна, на якій концентрація дифундуючих атомів зменшується в  $e$  раз.

**Явища переносу** – це виникнення потоків властивостей внаслідок наявності у твердому тілі градієнтів цих властивостей (температури, потенціалу тощо). Перенос теплоти відбувається завдяки теплопровідності, зарядів – електропровідності, імпульсу – в'язкості і т.і.

## Іменний покажчик

|               |                                  |
|---------------|----------------------------------|
| Ареніус С.    | 62, 63, 64, 65, 71, 206          |
| Балуфі Ж.     | 136, 137, 153, 216               |
| Бардін Д.     | 201, 202                         |
| Бессель Ф.В.  | 56                               |
| Бокштейн Б.С. | 149, 151                         |
| Больцман Л.   | 80, 81, 82, 85, 210              |
| Борн М.       | 168                              |
| Брег У.Л.     | 94, 95, 100                      |
| Вагнер К.     | 87, 176                          |
| Вегард Ф.     | 96                               |
| Вульф Г.В.    | 94, 95, 100                      |
| Гегузін Я.Є.  | 193, 201                         |
| Грін Б.       | 25, 42                           |
| Грубе Ж.      | 68, 69, 75, 76, 77, 80, 207      |
| Даркен Р.     | 20, 176, 199, 201                |
| Ден-Бредер Ф. | 152                              |
| Диріхле П.Г.  | 32, 36, 208                      |
| Еванс Ю.      | 185                              |
| Еделє А.      | 68, 69, 75, 76, 77, 80, 207      |
| Ейнштейн А.   | 8, 193                           |
| Йяна Х.       | 153                              |
| Кан Ж.        | 154                              |
| Ке А.         | 165                              |
| Кіркендал Е.  | 80, 198, 199, 201, 202, 203, 209 |
| Котрел А.     | 154                              |
| Крамп К.      | 43                               |
| Кронберг М.   | 165, 170                         |
| Лаплас П.С.   | 22, 24, 25, 41, 42, 216          |

|                     |                                             |
|---------------------|---------------------------------------------|
| Ларіков Л.Н.        | 186, 212                                    |
| Левін Н.            | 150                                         |
| Любов Б.Я.          | 86, 210                                     |
| Магідсон І.А.       | 151                                         |
| Майер А.            | 168                                         |
| Маккалум К.         | 150                                         |
| Максимов Б.І.       | 86, 210                                     |
| Матано Ч.           | 80, 80, 83- 86, 98, 124, 173, 174, 181, 210 |
| Менделєєв Д.І.      | 112                                         |
| Міллер Г.           | 95                                          |
| Морабіто Т.         | 121, 122, 124, 217                          |
| Морзе С.            | 168                                         |
| Мотт Н.             | 165                                         |
| Нейман Д.           | 32, 36, 211                                 |
| Ньютон І.           | 32-36, 212                                  |
| Оже П.              | 110-114, 121                                |
| Ом Г.               | 5, 11, 212, 214                             |
| Парді Д.            | 153                                         |
| Пінес Б.Я.          | 99, 101                                     |
| Ребіндер П.А.       | 134, 213                                    |
| Робертс-Аустен У.Ч. | 9                                           |
| Рудман В.           | 97-99                                       |
| Розенгайн В.        | 165                                         |
| Світлов І.Л.        | 151                                         |
| Соре Ж.-Л.          | 14                                          |
| Судзуокі Т.         | 148, 149, 162                               |
| Тамман Г.           | 175, 184, 211, 213                          |
| Тернбал Д.          | 164,169                                     |
| Уілсон Ф.           | 165                                         |

|                |                                                                                                                                                             |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Уіпл Д.        | 124, 148                                                                                                                                                    |
| Фермі Е.       | 119                                                                                                                                                         |
| Фік А.         | 9, 11- 14, 21- 25, 36, 39, 40-48, 50, 52, 54, 55, 57,<br>59, 76, 78, 80, 81, 91, 93, 101, 104, 125, 141, 146,<br>160-163, 177, 193, 195, 196, 200, 210, 215 |
| Філібер Ж.     | 185                                                                                                                                                         |
| Фішер Ж.       | 124, 143- 145, 148, 156, 157, 158, 162, 216                                                                                                                 |
| Фогельсон Р.Л. | 102, 103, 107                                                                                                                                               |
| Френкель Я.І.  | 184, 192                                                                                                                                                    |
| Фур'є Ж.       | 11, 25, 33, 148, 216                                                                                                                                        |
| Харісон Л.     | 159, 160, 216                                                                                                                                               |
| Хванг Ж.       | 136, 137, 216                                                                                                                                               |
| Херинг К.      | 201, 202                                                                                                                                                    |
| Хіл К.         | 165                                                                                                                                                         |
| Хілерт М.      | 153                                                                                                                                                         |
| Хол П.         | 85, 86, 121, 122, 124, 216, 217                                                                                                                             |
| Хофман Р.      | 164,169                                                                                                                                                     |
| Чакі Х.        | 153                                                                                                                                                         |
| Ш'юмон П.      | 18                                                                                                                                                          |

## Список використаної літератури

1. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах / Б.С. Бокштейн. – М.: Металлургия, 1978. – 247 с.
2. Бокштейн Б.С. Атомы блуждают по кристаллу / Б.С. Бокштейн. – М.: Наука, 1984. – 208 с.
3. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах / П. Шьюмон. – М.: Металлургия, 1966. – 195 с.
4. Карслоу Г. Теплопроводность твердых тел / Г. Карслоу, Д. Егер. – М.: Наука, 1964. – 487 с.
5. Сидоренко С.И. Нелинейные задачи массопереноса / С.И. Сидоренко, А.А. Березовский, С.М. Волошко. – Киев: Наукова думка. – 2002. – 448 с.
6. Сидоренко С.І. Математичне моделювання процесів дифузії / С.І. Сидоренко, Л.М. Березовська, С.М. Волошко. – Київ: Наукова Думка, 2007. – 324 с.
7. Тихонов А.Н. Уравнения математической физики / А.Н. Тихонов, А.А. Самарский – М.: Гостехиздат, 1953. – 679 с.
8. Герцрикен С.Д. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе / С.Д. Герцрикен, И.Я. Дехтяр. – М.: Физматгиз, 1960. – 564 с.
9. Лариков Л.Н. Диффузия в металлах и сплавах / Л.Н. Лариков, В.И. Исайчев. – Киев: Наукова думка, 1987. – 510 с.
10. Процессы взаимной диффузии в сплавах / Под ред. К.П. Гурова. – М.: Наука, 1973. – 359 с.
11. Бокштейн Б.С. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах / Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. – М.: Металлургия, 1974. – 248 с.
12. Бокштейн С.З. Строение и свойства металлических сплавов / Бокштейн С.З. – М.: Металлургия, 1971. – 495 с.
13. Брик В.Б. Диффузия и фазовые превращения в металлах и сплавах / Брик В.Б. – Киев: Наукова думка, 1985. – 232 с.

14. Марчукова И.Д. Диффузия в системе медь-никель / И.Д. Марчукова, М.И. Мирошкина // ФММ. – 1971. – 32, вып. 6. – С.1254-1259.
15. Любов Б.Я. Проблемы металловедения и физики металлов / Любов Б.Я., Максимов Б.И. – М.: Металлургиздат, 1955. – С. 543.
16. Сидоренко С.І. Сучасний рентгеноструктурний аналіз реальних кристалів / С.І. Сидоренко, Р.І. Барабаш. – Київ : Наукова думка, 1997. – 365 с.
17. A.K. Orlov, I.O. Kruhlov, Vladymyrskyi, S.M. Voloshko, S.I. Sidorenko et al. Synchrotron analysis of structure transformations in V and V/Ag thin films, Vacuum. - 2018. – 150. – P. 186-195.
18. Фогельсон Р.Л. Метод определения коэффициента диффузии при рентгенографических исследованиях / Р.Л. Фогельсон // Физика металлов и металловедение. – 1968. – 25, вып.3. – С. 492-496.
19. Черепин В.Т. Методы и приборы для анализа поверхности материалов / В.Т. Черепин, М.А. Васильев. – Киев : Наукова думка, 1982. – 396 с.
20. С.І. Сидоренко, М.О. Васильєв. «Модифікація металевих поверхонь йонним опроміненням: структура та фізико-хімічні властивості», LAP LAMBERT Academic Publishing, 2019. – 242 с.
21. V.T. Cherepin, M.O. Vasylyev, S.M. Voloshko et al. Secondary Ion Emission during the Proton Bombardment of Metal Surfaces // Prog. Phys. Met. – 2018. – 19. - P. 49-73.
22. I.O. Kruhlov, I.A. Vladymyrskyi, S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko et al. Reduction processes in Ni/Cu/Cr/Si(100) thin films under low-energy Ar<sup>+</sup> ion bombardment // Materials Research Express. – 2019. – 6.- P.126431.
23. Hall P.M. A formalism for extracting diffusion coefficients from concentration profiles / P.M. Hall, J.M. Morabito // Surface Science. – 1976. – 54. – P. 79-90.
24. Каур И. Диффузия по границам зерен и фаз / И. Каур, В. Густ – М.: Машиностроение, 1991. – 446 с.

25. Сидоренко С.І., Васильєв М.О., Волошко С.М. Дифузія в металевих плівках з мікро- та нанорозмірною структурою. – Київ: Наукова думка, 2011. – 557 с.
26. M. Vasylyev, S. Sidorenko, S. Voloshko et al. Low temperature self-diffusion of iron in the  $^{56}\text{Fe}/^{57}\text{Fe}$  stable-isotope thin-film system // Defect and Diffusion Forum. – 2007. – Vols. 261-262. – P.85-92.
27. Я.Е. Гегузин. Очерки о диффузии в кристаллах – М.: Наука, 1974. – 255 с.
28. Э. Зенгуил. Физика поверхности – М. : Мир, 1990. – 536 с.
29. С.М. Волошко, А.М. Шалаев, О.А. Якубцов Диффузия Ni и Pt в двухслойной тонкопленочной системе // Металлофизика.–1988. – 10, №1. – С.109-111.
30. J.C.M. Hwang, J.M. Balluffi. Theoretical analysis of AES depth profiling in multilayeres / // New York: Cornell University, 1977. – 30 p.
31. Черепин В.Т. Вторичная ионно-ионная эмиссия металлов и сплавов / В.Т. Черепин, М.А. Васильев. – Киев: Наукова думка, 1975. – 240 с.
32. Fisher J.C. Calculation of diffusion penetration curves of surfaces and grain boundary diffusion / J.C. Fisher. // J. Appl. Phys. – 1951. – 22, №1. – P. 74-77.
33. Бокштейн Б.С., Копецкий И.В., Швиндлерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах– М.: Металлургия, 1986. – 224 с.
34. Структура и свойства внутренних поверхностей раздела в металлах / [под ред. Бокштейна Б.С.] – М.: Наука, 1988. – 272 с.
35. О.А. Кайбышев, Р.З. Валиев. Границы зерен и свойства металлов. – М.: Металлургия, 1987. – 214с.
36. L.G. Harrison: Trans. Farad. Soc. – 1961. – 57. – P. 1191.
37. Поут Дж., Ту К., Мейер Дж., Розенберг Р. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции. – М.: Мир, 1982. – 345 с.
38. Дибков В.І. Твердофазна хімічна кінетика і реакційна дифузія – Київ: ІПМ, 2002. – 315 с.
39. Лариков Л.Н. Механизмы реактивной взаимной диффузии // Металлофизика и новейшие технологии. – 1994. – 16, №9. – С. 3-25.

## ЗМІСТ

|                                                                                                                       |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| ПЕРЕДМОВА.....                                                                                                        | 3         |
| <b>ВСТУП. ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ.....</b>                                                                                  | <b>5</b>  |
| <i>Контрольні питання.....</i>                                                                                        | <i>10</i> |
| <b>РОЗДІЛ 1 ФЕНОМЕНОЛОГІЧНА ТЕОРІЯ ЯВИЩ ПЕРЕНОСУ В ТВЕРДИХ ТІЛАХ.....</b>                                             | <b>11</b> |
| Тема 1.1 Математичний опис явищ переносу в рамках феноменологічної теорії. Рівняння Фур'є і Фіка .....                | 11        |
| 1.1.1 Рівняння теплопровідності Фур'є. Перше рівняння Фіка....                                                        | 11        |
| 1.1.2 Типи коефіцієнтів дифузії.....                                                                                  | 14        |
| 1.1.3 Друге рівняння Фіка.....                                                                                        | 21        |
| <i>Контрольні питання.....</i>                                                                                        | <i>23</i> |
| Тема 1.2 Постановка початково-крайових задач тепло- та масопереносу.....                                              | 24        |
| 1.2.1 Початкові, граничні умови та умови спряження на внутрішніх границях розділу.....                                | 24        |
| 1.2.2 Рівняння теплопровідності в найбільш загальному вигляді. Постановка початково-крайових задач теплопереносу..... | 29        |
| 1.2.3 Рівняння масопереносу в найбільш загальному вигляді. Постановка початково-крайових задач масопереносу.....      | 34        |
| 1.2.4 Постановка початково-крайових задач масопереносу (теплопереносу) для системи з $n$ -шарів.....                  | 36        |
| <i>Контрольні питання.....</i>                                                                                        | <i>39</i> |
| Тема 1.3 Аналітичні методи розв'язання другого рівняння Фіка.....                                                     | 39        |
| 1.3.1 Метод розділення змінних.....                                                                                   | 39        |
| 1.3.2 Операційний метод.....                                                                                          | 41        |
| 1.3.3 Метод джерел.....                                                                                               | 42        |
| <i>Контрольні питання.....</i>                                                                                        | <i>42</i> |
| Тема 1.4 Розв'язки другого рівняння Фіка.....                                                                         | 43        |
| 1.4.1 Основні типи розв'язків другого рівняння Фіка. Функція помилок.....                                             | 43        |
| 1.4.2 Дифузія в необмежений зразок з миттєвого джерела.....                                                           | 46        |

|                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.4.3 Дифузія в необмежений зразок з шару визначеної товщини.....                   | 47 |
| 1.4.4 Дифузія в напівобмежений зразок з іншого напівобмеженого зразка.....          | 48 |
| 1.4.5 Дифузія в напівобмежений зразок крізь поверхню.....                           | 49 |
| 1.4.6 Дифузія в пластину крізь поверхню.....                                        | 51 |
| 1.4.7 Дифузія у складній пластині.....                                              | 54 |
| 1.4.8 Дифузія в кулі.....                                                           | 54 |
| 1.4.9 Дифузія в циліндрі.....                                                       | 55 |
| 1.4.10 Задачі.....                                                                  | 56 |
| <i>Контрольні питання.....</i>                                                      | 62 |
| Тема 1.5 Залежність коефіцієнта дифузії від різних факторів.....                    | 62 |
| 1.5.1 Залежність коефіцієнта дифузії від температури. Формула Ареніуса.....         | 62 |
| 1.5.2 Залежність коефіцієнта дифузії від атомного радіусу домішок.....              | 65 |
| 1.5.3 Залежність коефіцієнта дифузії від різниці валентностей....                   | 67 |
| 1.5.4 Залежність коефіцієнта дифузії від концентрації.....                          | 68 |
| 1.5.5 Загальні кореляційні співвідношення для самодифузії.....                      | 71 |
| 1.5.6 Вплив дефектів кристалічної ґратки.....                                       | 74 |
| <i>Контрольні питання.....</i>                                                      | 75 |
| Тема 1.6 Методи розрахунку концентраційної залежності коефіцієнтів дифузії.....     | 75 |
| 1.6.1 Метод Грубе-Еделє.....                                                        | 75 |
| 1.6.2 Метод Матано-Больцмана.....                                                   | 80 |
| 1.6.3 Аналітичні методи.....                                                        | 85 |
| <i>Контрольні питання.....</i>                                                      | 88 |
| Тема 1.7 Радіометричні та рентгенівські методи дослідження дифузійних процесів..... | 88 |
| 1.7.1 Радіоактивність. Ізотопи та ізобари.....                                      | 89 |
| 1.7.2 Метод зняття шарів.....                                                       | 91 |
| 1.7.3 Абсорбційний метод.....                                                       | 92 |

|                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1.7.4 Авторадіографічний метод.....                                                                | 93  |
| 1.7.5. Рентгеноструктурний аналіз. Дифракція рентгенівських променів.<br>Формула Вульфа-Брега..... | 94  |
| 1.7.6 Метод Рудмана.....                                                                           | 97  |
| 1.7.7 Метод Пінеса.....                                                                            | 99  |
| 1.7.8 Метод Фогельсона.....                                                                        | 101 |
| <i>Контрольні питання.....</i>                                                                     | 108 |
| Тема 1.8 Спектральні методи, моделювання концентраційних розподі-<br>лень.....                     | 109 |
| 1.8.1 Електронна оже-спектроскопія (ЕОС).....                                                      | 110 |
| 1.8.2 Мас-спектрометрія вторинних іонів (МСВІ).....                                                | 114 |
| 1.8.3 Метод резерфордівського зворотного розсіювання (РЗР).....                                    | 116 |
| 1.8.4 Метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії<br>(РФЕС).....                            | 119 |
| 1.8.5 Метод Хола-Морабіто "серединного градієнту.....                                              | 121 |
| 1.8.6 Моделювання концентраційних розподілень.....                                                 | 125 |
| <i>Контрольні питання.....</i>                                                                     | 129 |
| <b>РОЗДІЛ 2 ЗЕРНОГРАНИЧНА, ПОВЕРХНЕВА ТА РЕАКЦІЙНА ДИФУ-<br/>ЗІЯ.....</b>                          | 131 |
| Тема 2.1 Поверхнева дифузія.....                                                                   | 131 |
| 2.1.1 Поверхнева само- та гетеродифузія.....                                                       | 131 |
| 2.1.2 Механізми поверхневої дифузії.....                                                           | 132 |
| 2.1.3 Ефект Ребіндера.....                                                                         | 134 |
| 2.1.4 Метод поверхневого накопичення.....                                                          | 135 |
| 2.1.5 Розрахунок коефіцієнтів дифузії.....                                                         | 139 |
| 2.1.6 Розрахунок коефіцієнтів поверхневої дифузії за даними<br>МСВІ.....                           | 139 |
| <i>Контрольні питання.....</i>                                                                     | 142 |
| Тема 2.2 Дифузія по границях зерен. Модель Фішера.....                                             | 143 |
| 2.2.1 Модель ізольованої границі Фішера.....                                                       | 144 |
| 2.2.2 Розвиток математичної теорії зернограничної дифузії.....                                     | 148 |
| 2.2.3 Особливості дифузії у тонких плівках.....                                                    | 151 |
| 2.2.4 Дифузійно-індукована міграція границь зерен (DIGM).....                                      | 152 |
| 2.2.5 Дифузійно-індукована рекристалізація зерен (DIR).....                                        | 154 |

|                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.2.6 Загальні закономірності.....                                                          | 155 |
| <i>Контрольні питання.....</i>                                                              | 158 |
| Тема 2.3 Типи кінетики зернограничної дифузії.....                                          | 159 |
| 2.3.1 А-тип кінетики.....                                                                   | 160 |
| 2.3.2 В-тип кінетики.....                                                                   | 161 |
| 2.3.3 С-тип кінетики.....                                                                   | 162 |
| <i>Контрольні питання.....</i>                                                              | 163 |
| Тема 2.4 Вплив структури границь зерен на процеси масопереносу.....                         | 163 |
| 2.4.1 Дислокаційна модель малокутових границь зерен.....                                    | 164 |
| 2.4.2 Структура великокутових границь зерен.....                                            | 165 |
| 2.4.3 Гратка співпадаючих вузлів. Спеціальні границі.....                                   | 166 |
| 2.4.4 Комп'ютерне моделювання границь зерен.....                                            | 166 |
| 2.4.5 Залежність коефіцієнта дифузії та енергії активації від кута разорієнтації зерен..... | 169 |
| <i>Контрольні питання.....</i>                                                              | 170 |
| Тема 2.5 Дифузія в багатофазних системах.....                                               | 171 |
| 2.5.1 Зв'язок між параметрами дифузії та діаграмами фазової рівноваги.....                  | 171 |
| 2.5.2 Процеси дифузійного росту фаз.....                                                    | 175 |
| 2.5.3 Задачі Вагнера.....                                                                   | 176 |
| <i>Контрольні питання.....</i>                                                              | 182 |
| Тема 2.6 Моделі реакційної дифузії.....                                                     | 182 |
| 2.6.1 Модель молекулярної дифузії.....                                                      | 183 |
| 2.6.2 Модель початкової дифузії і наступної реакції.....                                    | 183 |
| 2.6.3 Модель початкової реакції і наступної дифузії.....                                    | 184 |
| 2.6.4 Острівцева модель Л.Н. Ларікова.....                                                  | 186 |
| <i>Контрольні питання.....</i>                                                              | 187 |
| Тема 2.7 Елементи атомної теорії дифузії.....                                               | 187 |
| 2.7.1 Механізми дифузії в металах.....                                                      | 187 |
| 2.7.2 Вплив дефектів кристалічної ґратки на дифузію.....                                    | 189 |
| 2.7.3 Рівноважна концентрація вакансій.....                                                 | 190 |
| 2.7.4 Джерела і стоки вакансій.....                                                         | 192 |
| 2.7.5 Дифузія і випадкові блукання.....                                                     | 193 |
| 2.7.6 Ефект Кіркендала.....                                                                 | 198 |

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| 2.7.7 Задачі.....                   | 203 |
| <i>Контрольні питання.....</i>      | 204 |
| Термінологічний словник.....        | 206 |
| Іменний покажчик.....               | 210 |
| Список використаної літератури..... | 221 |