

3. Конечное твердое тело от $X=0$ до $X=1$
Рассмотрим на решении для диффузии из слоя конечной толщины. Распределение концентрации при толщине слоя $2h$ имеет вид

$$C(x, t) = c/2 [\operatorname{erf}(h+x)/2\sqrt{Dt} + \operatorname{erf}(h-x)/2\sqrt{Dt}],$$

Где erf — функция ошибок (error function) Гаусса:

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

Общие требования. Мы знаем, что скорость реакции очень сильно зависит от температуры. Это относится и к диффузионным процессам. Поэтому опыты по изучению скоростей диффузии должны быть проведены строго изотермически.

Типичные задачи решаемые с применением приложения 2

1. Нахождение диффузионного коэффициента D при $T^\circ \text{ К}$. Решая уравнение относительно Dt , находим формулу

$$Dt = \frac{x^2}{4t^2}$$

Следовательно, для нахождения D необходимо через время t (t_1, t_2 и т.

д.) найти на глубине X ($x_1, x_2, \dots$ и т. д.) отношение $\{C/C_0\} = 1 - \operatorname{erf} Z$ и по табл. — соответствующее значение Z . Подставляя в формулу значения x^2, t и Z^2 для данной T , рассчитываем D .

2. Нахождение диффузионных коэффициентов D_T при разных температурах $T_1, T_2, \dots$ и т. д. Переход от температуры T_1 к T_2 обеспечивается точным термостатом. Однако в случае необходимости нахождения D_T при многих температурах целесообразно ставить эксперименты при каждой температуре. Найдя D при 3—4 температурах, следует рассчитать энергию активации

диффузии и затем D при любых температурах.

3. Нахождение времени t , необходимого для образования на заданной глубине x заданной концентрации C_x . Решая уравнение относительно t , находим

$$t = \frac{x^2}{4D_T Z^2} \text{ сек}$$

По заданной концентрации C_x находим C_x/C_0 и по табл. находим Z .

4. Нахождение времени, необходимого для выравнивания, путем отжига при температуре T , неравновесного распределения концентраций.

5. Нахождение концентрации C_x .
использовав для наглядности диффузионные коэффициенты для диффузии серебра в свинец при двух температурах: $220^\circ \text{ C} = 493^\circ \text{ K}$ и $285^\circ \text{ C} = 558^\circ \text{ K}$; $D_{220} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$.

Задача 7.1. Тонкую пленку радиоактивной меди электролитически нанесли на поверхность медного образца. После отжига при постоянной температуре в течение 20 ч образец разделили на слои, параллельные поверхности (x — координата середины слоя), и измерили радиоактивность (a) каждого слоя. Эта величина на разной глубине составила:

$x, \text{ мкм} \dots\dots\dots$	100	200	300	400	500
$a, \text{ имп/мин} \cdot \text{мг} \dots\dots\dots$	5012	3981	2512	1413	525

Найдите коэффициент самодиффузии меди, считая образец полуограниченным, а радиоактивность — пропорциональной концентрации изотопа.

Задача 7.2. Был проведен отжиг в течение 16 ч диффузионной пары, состоящей из чистого металла A и разбавленного раствора B в A с постоянной начальной концентрацией B , равной c_0 при нескольких температурах. Затем было измерено расстояние x между первоначальной плоскостью раздела и плоскостью, в которой $c_d(x) = 0,3c_0$. Это расстояние составило 0,125 мм при

800° C , 0,156 при 850° , 0,210 при 900° и 0,321 при 1000° .

Полагая, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации, найдите значения коэффициентов диффузии D для всех температур и вычислите D_0 и E .

Задача 7.3. Полуограниченный образец из сплава железо — углерод, содержащий вначале 1 % (по массе) C, отжигали в течение 20 ч при постоянной температуре, в вакууме, в результате чего он потерял 0,376 г углерода. Вычислите коэффициент диффузии углерода и его концентрацию на глубине в 100 мкм от поверхности, если диффузия происходит перпендикулярно поверхности (80 см^2) и концентрация углерода на этой поверхности равна нулю.

Плотность чистого железа ($7,8 \text{ г/см}^3$).

Задача 7.4. Боковая поверхность латунного $[\text{Cu} + 1,0\% (\text{ ат. }) \text{ Zn}]$ диска хромирована, чтобы предотвратить испарение цинка. Примем, что диффузия цинка происходит в направлении, перпендикулярном торцам диска. Площадь каждого торца составляет 50 см^2 , коэффициент диффузии цинка при температуре опыта $D = 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ и $\sqrt{Dt}$ гораздо меньше толщины диска.

Рассчитайте количество (в граммах) цинка, испарившегося за 16 ч отжига. Отжиг проводили в вакууме, поэтому концентрация цинка на обеих торцевых поверхностях равна нулю. Плотность латуни такая же, как и меди ($8,9 \text{ г/см}^3$).

Задача 7.5. Образец из стали, содержащий 0,1 % C, подвергали науглероживанию при 930° C . Концентрация углерода после отжига в течение времени t_1 составляет 0,45% на глубине 0,05 см. На поверхности поддерживали постоянную концентрацию углерода (1% при всех $t > 0$). Коэффициент диффузии углерода $D = 0,15 \exp(-32000/RT)$. Рассчитайте время науглероживания (t_1 и время (t_2), необходимое для того, чтобы удвоить количество углерода, введен-

ного в образец при той же температуре (задача одномерная, образец полуограниченный).

Задача 7.6. На поверхность пластинки толщиной 0,1 мм, изготовленной из металла A , нанесли слой металла B и подвергли эту пару диффузионному отжигу при 700° C в течение 20 ч. Полагая, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации, $D = 0,04 \text{ см}^2/\text{с}$ и $E = 40,4 \text{ ккал/(г-атом)}$, рассчитайте каковой должна быть толщина слоя B , чтобы концентрация этого металла составила 2,4% (по массе) (с точностью до 10%) на расстоянии 10 мкм от первоначальной поверхности контакта. Разницей плотностей можно пренебречь.

Задача 7.7. Сто шариков размещены вдоль некоторой линии и могут перескакивать только в перпендикулярном к ней направлении. Длина скачка 0,25 см. Через 12 ч измерено расстояние каждого шарика от линии. Сумма квадратов расстояний, деленная на 100, равна 90 см^2 . Вычислите частоту скачков и коэффициент диффузии шариков.

Задача 7.8. Вычислите температуру, при которой атомы меди при самодиффузии совершают один скачок в секунду. Воспользуйтесь параметрами

самодиффузии меди, приведенными в табл. 2. Период г. ц. к. решетки меди

составляет $3,6 \text{ \AA}$.

Сделайте такой же расчет для атома молибдена (период о. ц. к. решетки молибдена равен $3,15 \text{ \AA}$) и для атома углерода, диффундирующего по октаэдрам в о. ц. к. решетке α -железа. Период решетки $2,9 \text{ \AA}$, $D_0 = 0,2 \text{ см}^2/\text{с}$, $E = 24,6 \text{ ккал/г-атом}$.

Задача 7.9. Эффект Киркендалла изучали в системе Ag—Au при 940°C. Сдвиг меток за 100 ч составил 0,029 см. Коэффициент взаимной диффузии в плоскости, где расположены метки ($N_{Ag} = 0,635$; $\nabla N_{Ag} = 7,2 \text{ см}^{-1}$) равен $3,7 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$. Рассчитайте собственные коэффициенты диффузии серебра и золота.

Задача 7.10. Хром диффундирует в железо при 1000°C. Концентрация хрома на поверхности равна 50%. Система Fe—Cr имеет замкнутую γ -область. При 1000°C максимальное содержание хрома в γ -фазе составляет 12%, а минимальное содержание в α -фазе 13%. Рассчитайте положение плоскости, где наблюдается скачок концентрации после диффузионного отжига в течение 50 ч. Считайте систему неограниченной. Коэффициент диффузии хрома описывается следующими уравнениями: $D_{\alpha} = 3 \cdot 10^{-10} \exp(-82000/RT) \text{ см}^2/\text{с}$ в α -фазе и $D_{\gamma} = 1,8 \cdot 10^{-9} \exp(-97000/RT) \text{ см}^2/\text{с}$ в γ -фазе; $[E] = \text{ккал/моль}$.

Задача 7.11. Сталь науглероживают из газовой фазы при 1000°C. В газовой фазе происходит реакция $\text{CH}_4 = 2\text{H}_2 + \text{C}$.

Рассмотрите два случая: константа скорости реакции $k = 10^{-6}$ и 10^{-4}

см³/с. Примите, что коэффициент диффузии углерода не зависит от концентрации и равен $D = 3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. Растворимость углерода в стали $c_1 = 1,4\%$ (по массе).

при 1000°C. Рассчитайте количество углерода, проникшего в образец через 5 мин. после начала процесса и через 1 ч.

Примечание: второе уравнение Фика надо решать при начальном условии $c(x, 0) = c_0$; граничном ($x=0$): $dc/dx = -h(c_1 - c)$, где $h = k/D$.

Задача 7.12. Найти концентрацию C_B на глубине X через промежуток времени t в зависимости от значения диффузионного коэффициента, если $C_B/C_0 = \tau^{(1)}$, а $D = \text{const}$, то используя диффузионные коэффициенты для серебра в свинец при двух температурах:

220°C = 493°K и 285°C = 558°K;

$D_{\text{вз}} = 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{\text{св}} = 7,9 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$.

Примем, что продолжительность диффузии 3600 сек. и найдем значения $C_B/C_0 = f(z)$ на расстояниях x , равных 1,3,5 и 10 см.

7.4. Решение такое же, как в предыдущей задаче. Необходимо выразить c_0 в г/см³; $q = 0,024 \text{ г}$.

7.5. Решение имеет вид

$$c = 0,1 = (C_0 - 0,1) [1 - \operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt})].$$

Подставляя $c = 0,45\%$, $c_0 = 1\%$, $D(1200\text{K}) = 2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, получим

$$\operatorname{erf}(56/\sqrt{t}) = 0,61 \quad \text{и} \quad t \approx 2,33 \text{ ч}; \quad t_2 = 4 \text{ ч}$$

7.6. Решение задачи имеет вид $C(x, t) = C_0 \frac{a}{l} \left[1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{l^2}\right) \cos\left(\frac{n \pi x}{l}\right) \right]$,

причем, поскольку $D = 4 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ и $Dt/l^2 \approx 0,03$, можно ограничиться (с точностью до 1%) первым членом ряда. Так что $2,4 \cdot 10^{-2} = 2,44 a/l$ и $a \approx 0,01 \text{ мкм}$.

7.7. $\langle x^2 \rangle = \mu \Delta^2 = \Delta^2 \Gamma t$; $D = \frac{1}{2} \Delta^2 \Gamma$.

По условиям задачи $\langle x^2 \rangle = 90 \text{ см}^2$, поэтому $\Gamma = 0,033 \text{ с}^{-1}$ и $D \approx 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$.

7.8. Для самодиффузии меди (г. п. к. решетка) $D = \Delta^2 \Gamma/6$, а $\Delta = \frac{a}{\sqrt{2}}$,

где Δ —длина скачка и a —период решетки. Таким образом, $\Gamma = \alpha T/12$.

По условиям задачи $\Gamma = 1$, и $D_0 = 0,20 \text{ см}^2/\text{с}$ и $E = 47,1 \text{ ккал/г-атом}$. Таким образом, $0,20 \exp(-47100/RT) = 1,08 \cdot 10^{-16}$, откуда $T = 675 \text{ К} \approx 400^\circ\text{C}$. Для самодиффузии молибдена (о.п.к. решетка)

$$\Delta = a\sqrt{3}/2 \quad \text{и} \quad D = \sigma^2 \Gamma/8; \quad T \approx 1080^\circ\text{C}.$$

Для диффузии углерода в α -железе (по октаэдрам; ближайшая—на расстоянии $a/2$) $D = \frac{1}{24} \sigma^2 \Gamma$ и $T \approx 70^\circ\text{C}$.

7.9. Скорость сдвига меток $v = C/2t$, где, в соответствии с условиями за-

7.1. Для нахождения коэффициента диффузии надо построить зависимость $\lg a$ от x^2 и найти тангенс угла наклона соответствующей прямой: $D = (9,14 \lg a)^{-1} = 3,7 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$.

7.2. Решение совпадает с уравнением $C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right]$. Поскольку в соответствии с условиями задачи при всех температурах $c/c_0 = 0,3$, то $x/2\sqrt{Dt} = 0,37$. Отсюда можно найти значения коэффициентов диффузии: $4,95 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ (при 800°C); $7,71 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ при 850° ; $1,41 \cdot 10^{-8}$ (при 900°C); $3,24 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/(\text{C})$ (при 1000°C). Построив зависимость $\lg D$ от T^{-1} , найдя по углу наклона энергию активации $E \approx 26000 \text{ ккал/г-атом}$, а по отсекаемому при $T^{-1} = 0$ отрезку предэкспоненциальный множитель $D_0 \approx 9,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$.

7.3. Решение совпадает с уравнением $C(x, t) = C_0 \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, а для потерянного количества вещества справедливо уравнение $\frac{C}{C_0} = \operatorname{erf} \frac{x}{1\sqrt{Dt}} \exp$. Подставляя численные значения, получим $D = 4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ и $c/c_0 = 0,1$, так что $c \approx 0,1\%$ (по массе).

дачи, $\zeta = 0,029 \text{ см}$ и $t = 100 \text{ ч}$. Подставляя эти значения, получим $v \approx 4 \cdot 10^{-8} \text{ см/с}$. Таким образом, надо решить систему уравнений:

$$4 \cdot 10^{-8} = (D_{Ag} - D_{Au}) \cdot 7,2$$

$$3,7 \cdot 10^{-9} = D_{Ag} \cdot 0,365 + D_{Au} \cdot 0,635$$

Окончательно $D_{Au} = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_{Ag} = 7,3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$. Метки сдвигаются в сторону серебра.

7.10. В соответствии с теорией Вагнера положение границы между

α и γ фазами можно рассчитать по уравнению $\xi = 2b_s \sqrt{Dt}$, а коэффициент b найти из уравнения

$$C_{\alpha\gamma} - C_{\gamma\alpha} = \frac{C_s - C_0}{\sqrt{\pi b \exp b^2 \exp f b}} - \frac{C}{\sqrt{\pi b \sqrt{\exp(b^2)} \operatorname{erfc}(b\sqrt{t})}}$$

При 1000°C $D_s = 3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_\gamma = 5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ и $\phi = D_s/D_\gamma =$

600. Подставляя числовые значения, находим, что $b \approx 0,9$ и $\xi = 0,13$.

7.11. Общее количество углерода в образце равно

$$q(t) = \rho \int_0^L 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} F(k\sqrt{t}/\sqrt{D}) dx, \quad \text{где плотность } \rho = 7,8 \text{ г/см}^3, \text{ или } q(t) =$$

$$q = F(s) = 1 - \frac{\sqrt{\pi}}{2s} [1 - \exp(s^2) \cdot (1 - \operatorname{erf} s)], \text{ а } s = \quad (1) =$$

$p \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^2 \text{ — } F(kY - t \cdot 1 \cdot Y \cdot \eta)$, где плотность $p = 7,8 \text{ г/см}^3$, $\sqrt{t} / \sqrt{D}$ определяет относительный вклад диффузии и химической реакции в общее проникновение. Через 5 мин при $k=10^{-3} \text{ см/с}$ $s=3,1$ и $q = 0,82 \text{ мг/см}^2$, а при $k=10^{-6}$ соответственно 0,031 и 0,032 мг/см²; $q_d=1,16 \text{ мг/см}^2$. Через 1 ч при $k=10^{-4}$ $s=0,11$ и $q = 4,0 \text{ мг/см}^2$; при $k=10^{-8}$ $s = 0,11$, $q = 0,48 \text{ мг/см}^2$; $q_d=0,4 \text{ мг/см}^2$.

$$7.12 \text{ а) } T = 493^\circ \text{ К.}$$

$$x=1 \text{ см; } Z = \frac{1}{2\sqrt{1,3 \cdot 10^{-3} \cdot 3,6 \cdot 10^3}} = \frac{1}{4,32} = 0,231; \quad C_x/C_0=0,75.$$

$$x=3 \text{ см; } Z=0,231 \cdot 3 = 0,693; \quad C_x/C_0=0,33,$$

$$x=5 \text{ см; } Z=0,231 \cdot 5 = 1,155; \quad C_x/C_0=0,10,$$

$$x=10 \text{ см; } Z=0,231 \cdot 10 = 2,31; \quad C_x/C_0=0,0010.$$

Обратим внимание, что если отношение концентраций с переходом от $x=1 \text{ см}$ к $x=3 \text{ см}$ падает всего в 2,5 раза, то с переходом от 5 к 10 см оно падает в сто раз.

$$b) T = 558^\circ \text{ К.}$$

$$x=1 \text{ см; } Z = \frac{1}{2\sqrt{7,9 \cdot 10^{-3} \cdot 3,6 \cdot 10^3}} = \frac{1}{10,46} = 0,0956; \quad C_x/C_0=0,91.$$

$$x=3 \text{ см; } Z=0,0956 \cdot 3 = 0,287; \quad C_x/C_0=0,68,$$

$$x=5 \text{ см; } Z=0,0956 \cdot 5 = 0,478; \quad C_x/C_0=0,50,$$

$$x=10 \text{ см; } Z=0,0956 \cdot 10 = 0,956; \quad C_x/C_0=0,18.$$

Обратим внимание, что с увеличением диффузионного коэффициента падение отношения концентраций при тех же значениях x , равных 1, 3 и 5 см, теперь далеко не столь значительно и даже с переходом от $x=1 \text{ к } x=$

10 см отношение концентраций уменьшается всего в 5 раз! Если же теперь удвоить x , то $x=20 \text{ см}$ отвечает $C_x/C_0=0,007$, что в 100 раз меньше, чем при $x=1$

Это характерная особенность конца кривой $C_x/C_0 = f(z)$

Чем выше значение диффузионного коэффициента, тем более увеличивается значение x , от которого начинается область очень низких отношений C_x/C_0 .

Значения параметров самодиффузии для некоторых металлов

Металл	$T_{пл}, \text{ К}$	$D_0, \text{ м}^2/\text{с}$	$E, \text{ кДж/моль}$
Вольфрам	3653	$5,4 \cdot 10^{-3}$	504,5
Тантал	3273	$2,0 \cdot 10^{-8}$	460,5
Молибден	2873	$5,0 \cdot 10^{-7}$	405,7
Хром	2148	$2,0 \cdot 10^{-7}$	308,6
Железо	1812	$2,0 \cdot 10^{-4}$	251,2

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Значения $\frac{C}{C_0} = 1 - \operatorname{erf} Z$ для различных значений $Z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$

$\frac{C}{C_0}$	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\frac{C}{C_0}$	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\frac{C}{C_0}$	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$
1,00	0,000	0,20	0,906	0,004	2,04
0,90	0,090	0,16	0,994	0,003	2,10
0,80	0,179	0,10	1,16	0,002	2,19
0,70	0,272	0,07	1,28	0,0016	2,23
0,60	0,371	0,05	1,39	0,0012	2,29
0,50	0,477	0,02	1,65	0,0010	2,33
0,46	0,522	0,016	1,70	0,0008	2,37
0,42	0,570	0,012	1,78	0,0006	2,49
0,40	0,595	0,010	1,82	0,0005	2,46
0,36	0,647	0,008	1,88	0,0004	2,51
0,30	0,733	0,006	1,94	0,0002	2,63
0,26	0,796	0,005	1,99	0,0001	2,75