

Я. Е. ГЕГУЗИН, В. И. КИБЕЦ, Т. ВЕРБЕР

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДАВЛЕНИЙ НА КИНЕТИКУ ДИФфуЗИОННОГО РОСТА СЛОЯ ХИМИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ

(Представлено академиком И. М. Лифшицем 9 I 1975)

1. В большом числе реальных систем формирование химического соединения в процессе диффузии на границе кристалл — жидкость — кристалл или газ — кристалл является процессом униполярным в том смысле, что утолщение слоя со временем определяется потоком атомов, принадлежащих одному из кристаллов (кристалл А), сквозь слой формирующегося соединения. Утолщение этого слоя — следствие реакции между атомами сорта А и атомами сорта В на поверхности слоя, обращенной к веществу В.

В частности, именно такая ситуация часто возникает при диффузионном формировании слоя окислы на поверхности металлов, когда кинетика утолщения слоя определяется его диффузионной проницаемостью по отношению к атомам металла сорта А. Существенная особенность процесса состоит в том, что вследствие униполярности диффузии слой химического соединения вблизи кристалла А оказывается рыхлым ⁽¹⁾, так как уход атомов сорта А не компенсируется притоком атомов сорта В. В связи с этим диффузионная проницаемость слоя оказывается заниженной. Формирование рыхлого слоя химического соединения по соседству с кристаллом А есть своеобразное проявление эффекта Френкеля, который, как известно, заключается в возникновении пористости в диффузионной зоне в условиях, когда диффузия происходит при не равных встречных парциальных потоках. Наличие рыхлого слоя на границе с кристаллом А должно явиться причиной торможения роста слоя соединения в связи с тем, что диффузионная проницаемость рыхлого слоя понижена из-за уменьшения площади диффузионного фронта. Заметим, что последнее замечание справедливо безотносительно к тому, ограничивается ли мощность потока атомов процессами на границе кристалла А или собственно диффузионной подвижностью атомов сорта А в формирующемся слое ⁽⁵⁾.

Естественной представляется следующая логика. Ранее проведенными опытами ⁽²⁾ показано, что давления всестороннего сжатия порядка $10-10^3$ атм. приводят практически к запрещению зарождения и роста пор диффузионного происхождения. В связи с этим можно предположить, что такие же давления должны будут помешать формированию рыхлого слоя химического соединения и, как следствие этого, существенно ускорить кинетику формирования плотного слоя. Проверке этого предположения посвящены описываемые ниже эксперименты.

2. Для экспериментальной проверки изложенных соображений в качестве объекта исследования была избрана система кристаллическая медь — расплавленная сера, где, как известно, формируется слой сульфида Cu_2S , отличающийся значительной рыхлостью вблизи границы интерметаллид — медь.

В автоклав емкостью 100 см^3 , в котором располагалась печь, помещался тигель с расплавленной серой. В серу погружалась медная плоскопараллельная пластинка в форме диска диаметром 10 мм и толщиной 5 мм. Изотермические отжиги различной длительности производились под давлением инертного газа, которым заполнялся объем автоклава. Структура форми-

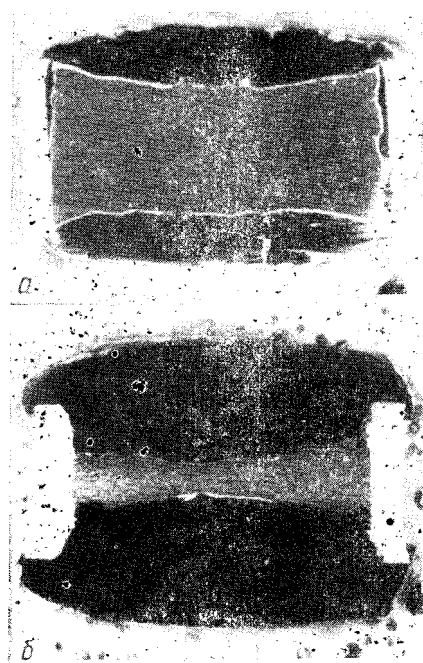


Рис. 1

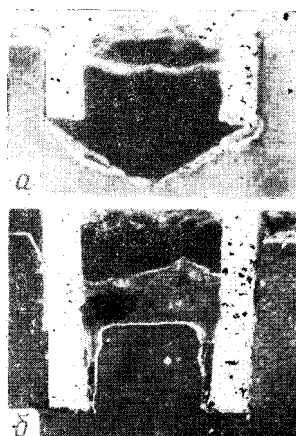


Рис. 2

Рис. 1. Последовательность фотографий, иллюстрирующих структуру и толщину слоя сульфидной окалины на меди, образовавшуюся при изотермическом отжиге при 300°C за 20 мин. при различных давлениях. *a* — 90 атм., *б* — 130 атм. $4\times$

Рис. 2. Структуры слоя сульфидной окалины после диффузионного отжига, формирующиеся при разной исходной геометрии области контакта жидкой серы с медью в трубках. На рис. 2*б* к столбику меди прилегает рыхлый слой окалины. 445°C ; 30 мин. $4\times$

рующегося слоя сульфидной окалины исследовалась металлографически в плоскости, перпендикулярной поверхности торца пластинки. Отжижки производились в интервале температур 150–350° С, в интервале давлений 10–150 атм.

В качестве примера на рис. 1 представлены структуры, формирующиеся при изотермических отжигах одинаковой длительности, проводившихся при двух различных давлениях. Приводимые фотографии иллюстрируют основной результат опытов, который заключается в том, что давления существенно ускоряют рост слоя сульфида, делая его сплошным, беспористым.

Обратимся к количественным характеристикам процесса. Экспериментально установленная прямолинейность зависимости $h^2 \sim t \left(\frac{\partial h^2}{\partial t} \right)_{T=200^\circ \text{C}} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$; $\frac{\partial h^2}{\partial t} \Big|_{T=300^\circ \text{C}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$) даст основание пола-

гать, что кинетика роста окалины ограничивается скоростью диффузионного транспорта Си сквозь слой Cu_2S , а не процессами, происходящими на границе сульфид — медь или сульфид — сера. Заметим, что указанные нами наклоны прямых $\partial h^2/\partial t$ имеют смысл соответствующих коэффициентов диффузии, которые оказались близкими к сообщаемым в (3). Построив график зависимости $\ln h = f(1/T)$, можно определить величину энергии активации процесса, которая оказывается равной $Q = 5,8 \text{ ккал/моль}$. И эта величина близка к данным (3).

Экспериментально найденная зависимость $h(p)$ свидетельствует о том, что при $p \leq 75 \text{ атм}$. $\partial h/\partial p = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ см/атм}$, а при $150 \text{ атм} \geq p > 75 \text{ атм}$. $\partial h/\partial p = 5 \cdot 10^{-2} \text{ см/атм}$. Однозначно истолковать наблюдающийся рост производной $\partial h/\partial p$ с ростом p затруднительно в связи с тем, что структура пористого слоя весьма сложна и ее нельзя представить в виде совокупности изолированных пор. Естественно, однако, предположить, что с ростом давления начинают играть роль не только процессы диффузионного деформирования окалины, но и процессы ее пластического течения (4), благодаря чему ускоряется формирование хорошего контакта окалины с медью.

Заметим также, что при дальнейшем увеличении давления, производная $\partial h/\partial p$ должна убывать и обратиться в нуль при том давлении, когда формирование рыхлого слоя оказалось бы полностью запрещенным. Это должно было бы произойти при давлениях, существенно меньших чем те, когда на кинетике процесса в совершенном кристалле началась бы сказываться зависимость от давления собственно коэффициента диффузии.

3. Описанные соображения и факты могут быть использованы для разъяснения «эффекта капиллярности» при росте слоя сульфида меди. Эффект (6) состоит в том, что внутри капилляра диаметром $d = 4 \cdot 10^{-2} \text{ см}$, вставленного в медь, формируется плотный слой сульфидной окалины, в то время как вне капилляра на плоской поверхности окалина из двух слоев: непосредственно к меди прилегает рыхлый, а над ним находится плотный слой.

Выполненные нами контрольные эксперименты свидетельствуют об иллюзорности эффекта, который, как выясняется, обусловлен не наличием стенок трубки, а наличием конусного углубления в меди под ней, образованного сверлом при высверливании в меди отверстия под трубку.

Из расчетного сравнения объема возникшей окалины и освобождающегося для нее объема и их прямых опытов следует, что в замкнутой полости меди, заполненной расплавленной серой, должен формироваться беспористый сульфид Cu_2S . В коническом углублении в меди, где слой сульфида утолщается по направлению друг к другу, создаются условия близкие

к тем, которые имеются в замкнутом объеме и поэтому формируется беспористая сульфидная окалина.

В разумности сформулированного предположения мы убедились в специально поставленных контрольных опытах, в которых изучалось формирование окалины в образце, когда торец трубки упирается в коническое углубление, и на образце, в котором в объеме трубки располагалась медь с поверхностью, перпендикулярной оси трубки. Типичный результат этих опытов представлен на рис. 2, где изображена структура окалины, сформировавшейся в объеме трубки после диффузионного отжига образцов в контакте с кипящей серой. Фотографии свидетельствуют о том, что на плоской поверхности меди, независимо от того расположена она в трубке или вне ее, формируется двухслойная окалина, а на конической поверхности — лишь плотный слой. Он формируется и тогда, когда в меди сделано коническое углубление, не связанное с наличием трубки. Заметим, что мы воспользовались трубками, диаметр которых на порядок больше, чем в ⁽⁶⁾. Это обстоятельство делает наш результат тем более убедительным, так как и в таких трубках, однако при наличии конического углубления, мы наблюдаем однослойную беспористую окалину.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
9 I 1975

Горно-металлургическая академия
Краков, ПНР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Архаров, С. Мордешев, ФММ, т. 1, в. 2, 273 (1955). ² Я. Е. Гегузин, Нгуен Чонг Бао, Л. Н. Парицкая, ФММ, т. 29, в. 1, 124 (1970). ³ К. Hauffe, Reaktionen in und an festen Stoffen, Berlin, 1955. ⁴ Я. Е. Гегузин, В. Г. Кононенко, ФТТ, т. 15, 12, 3550 (1973). ⁵ Я. Е. Гегузин, Ю. С. Кагановский, ФММ, т. 39, 533 (1975). ⁶ K. Kowalska, L. Lenczowski, T. Werber, Scr. Meth., v. 7, 667 (1973).