



**Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева**

**ПРИШЕКАНИЕ ВЗАИМНО-
РАСТВОРИМЫХ
ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Занятия третье

ПРИПЕКАНИЕ РАЗНОРОДНЫХ ТЕЛ

Взаимно – нерастворимые тела

Более сложный процесс:

1. самодиффузия, обуславливающая перенос массы в область приконтактного перешейка,
2. диффузионное выравнивание концентраций разноименных атомов (ионов) в пределах образца.

Когда самодиффузия и взаимная диффузия осуществляются с помощью одного и того же механизма, оба процесса взаимосвязаны.



Взаимно – нерастворимые тела

Рост плоскости контакта между A и B , имеющих поверхностные энергии α_A и α_B ,

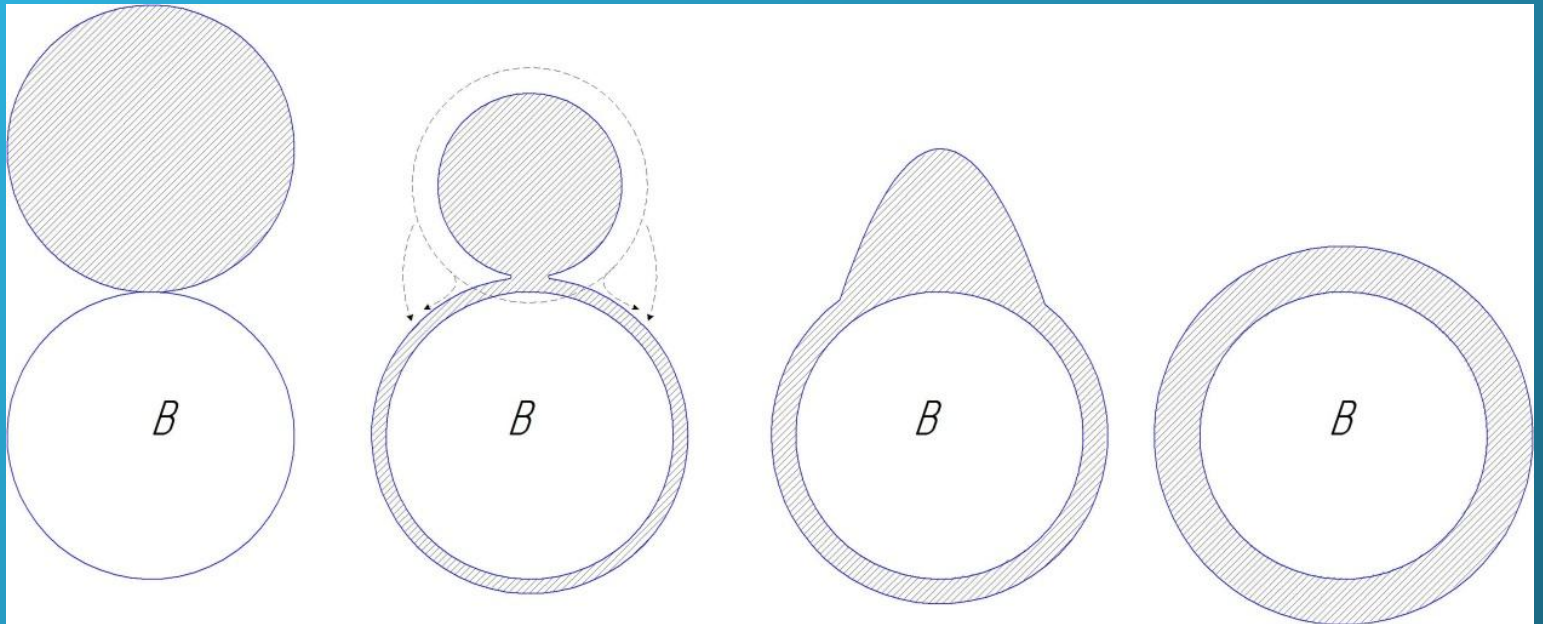
энергетически целесообразен при условии, если граница $A - B$ имеет поверхностную энергию меньшую, чем сумма поверхностных энергий двух поверхностей веществ A и B , равных по площади возникшей границе $A - B$ и исчезнувших при ее образовании



Взаимно – нерастворимые тела

$$\alpha_{AB} < |\alpha_A - \alpha_B|$$

$$\alpha_{AB} > |\alpha_A - \alpha_B|$$



Взаимно – нерастворимые тела

Первый этап: частица вещества B покроеся слоем атомов (ионов) сорта A

$$\tau_1 \approx \frac{(\pi R_0)^2}{D_s}$$

Второй этап: увеличение контактной площади между A и B , покрытой слоем A .

Кинетика близка к кинетике припекания однородных сферических частиц, но в область перешейка будет заполняться веществом от одной частицы

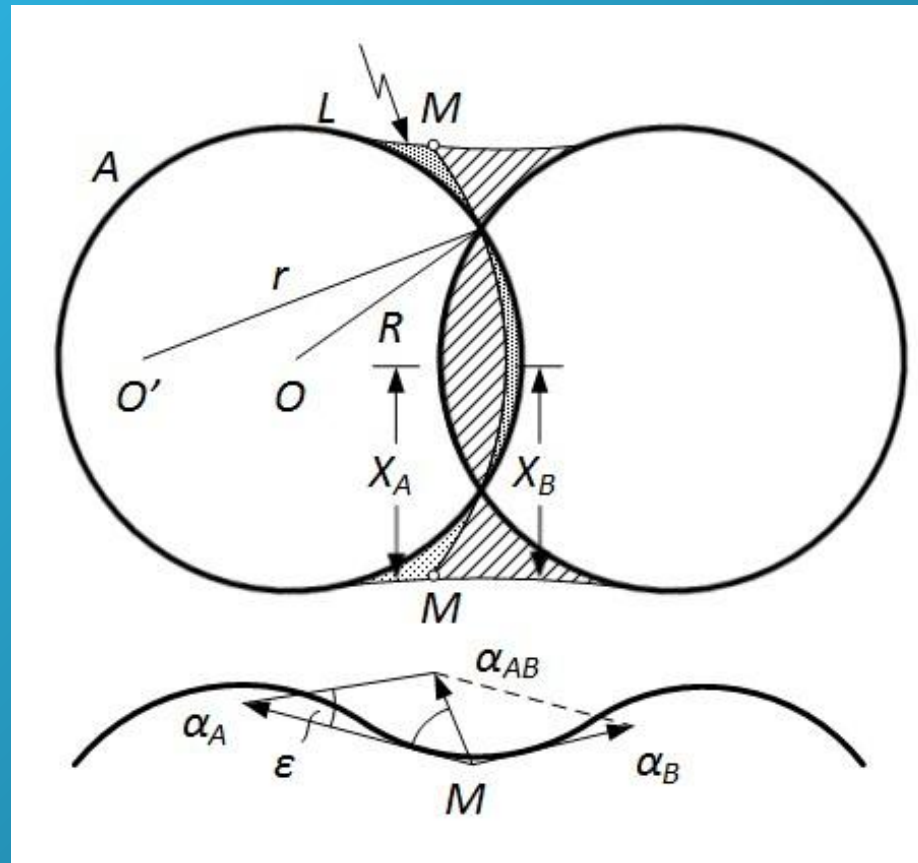
$$\tau_2 \approx \frac{kT \bar{R}^3}{D_A \Omega \alpha_A}$$



Взаимно – нерастворимые тела

второй случай

Распределение вещества A и B в области перешейка - по границе, имеющей форму участка сферы



Взаимно – нерастворимые тела

$$\frac{\alpha_A - \alpha_B}{R_0} = \frac{\alpha_{AB}}{r}$$

$$P_A = \alpha_A \left(\frac{1}{r_A} - \frac{1}{x_A} \right) \approx \frac{\alpha_A}{r_A}$$

$$P_B = \alpha_B \left(\frac{1}{r_B} - \frac{1}{x_B} \right) \approx \frac{\alpha_B}{r_B}$$

$$\frac{\sin \chi}{\alpha_A} = \frac{\sin(\chi - \varepsilon)}{\alpha_B} = \frac{\sin \varepsilon}{\alpha_{AB}}$$

$$\sin \varepsilon = \frac{\alpha_{AB}}{\alpha_A} \sin \chi$$

$$\cos \chi = \frac{\alpha_A^2 - \alpha_B^2 - \alpha_{AB}^2}{2\alpha_B \alpha_{AB}}$$



Взаимно – нерастворимые тела

Сравнивая случаи припекания вследствие «обволакивания» и взаимного «вдавливания» частиц, важно иметь в виду, что процесс идет до тех пор, пока он сопровождается уменьшением свободной поверхностной энергии.

В первом случае это приводит *к полному слиянию*, а во втором *термодинамическая целесообразность процесса исчерпывается до достижения полного слияния частиц*



Эффекты Киркендалла и Френкеля

$$D_A > D_B$$

$$j_A = -D_A \frac{dc_A}{dx}$$

$$j_B = -D_B \frac{dc_B}{dx}$$

$$v = (D_A - D_B) \frac{dc_B}{dx} = (D_B - D_A) \frac{dc_A}{dx}$$

$$\tilde{D} = D_A c_B + D_B c_A$$

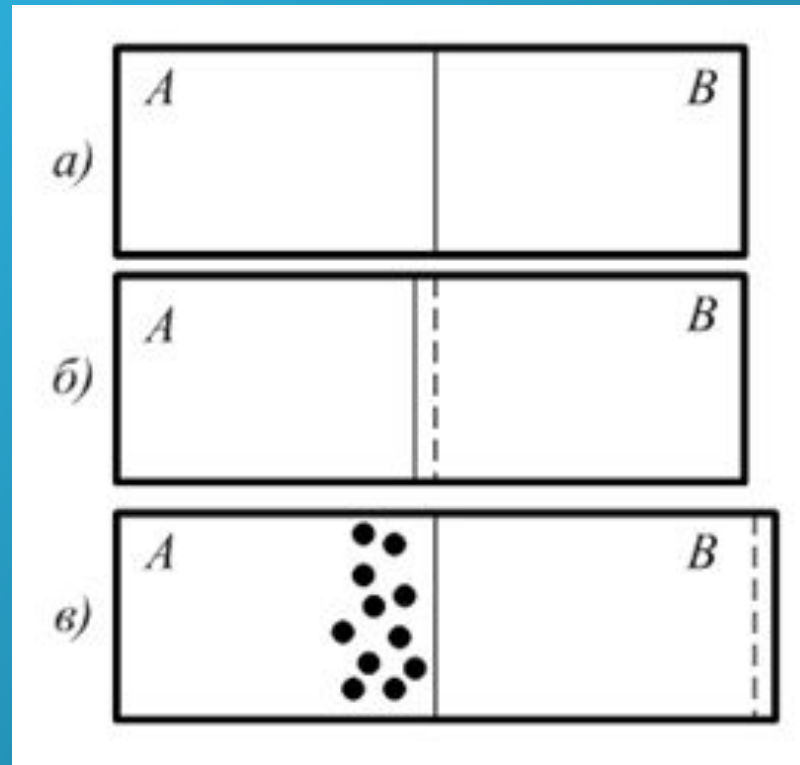
$$c_A + c_B = 1$$

c_A и c_B – мольные доли компонентов A и B



Эффекты Киркендалла и Френкеля

Схематическое изображение эффекта Киркендалла (б) и эффекта Френкеля (в)



Эффекты Киркендалла и Френкеля

Суммарный объем пор
(в расчете на единичную поверхность контакта)

$$V_n(t) = \int_0^t (D_A - D_B) \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} dt$$

$$\left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} \approx \frac{1}{2(\tilde{D}t)^{1/2}}$$

$$V_n(t) \approx \frac{(D_A - D_B)}{\tilde{D}^{1/2}} t^{1/2}$$



Эффекты Киркендалла и Френкеля

Эффекты Френкеля и Киркендалла, обусловленные неравенством парциальных коэффициентов гетеродиффузии, при вакансионном механизме диффузии являются эффектами конкурирующими

Эффект обращения преимущественного потока вакансий – одно из проявлений специфических особенностей процесса диффузионной гомогенизации в объектах с развитой сеткой границ между элементами структуры и свободных поверхностей, граничащих с газовой фазой.

Эффект обращения может наблюдаться также и в связи с изменением активности припекающихся частиц.



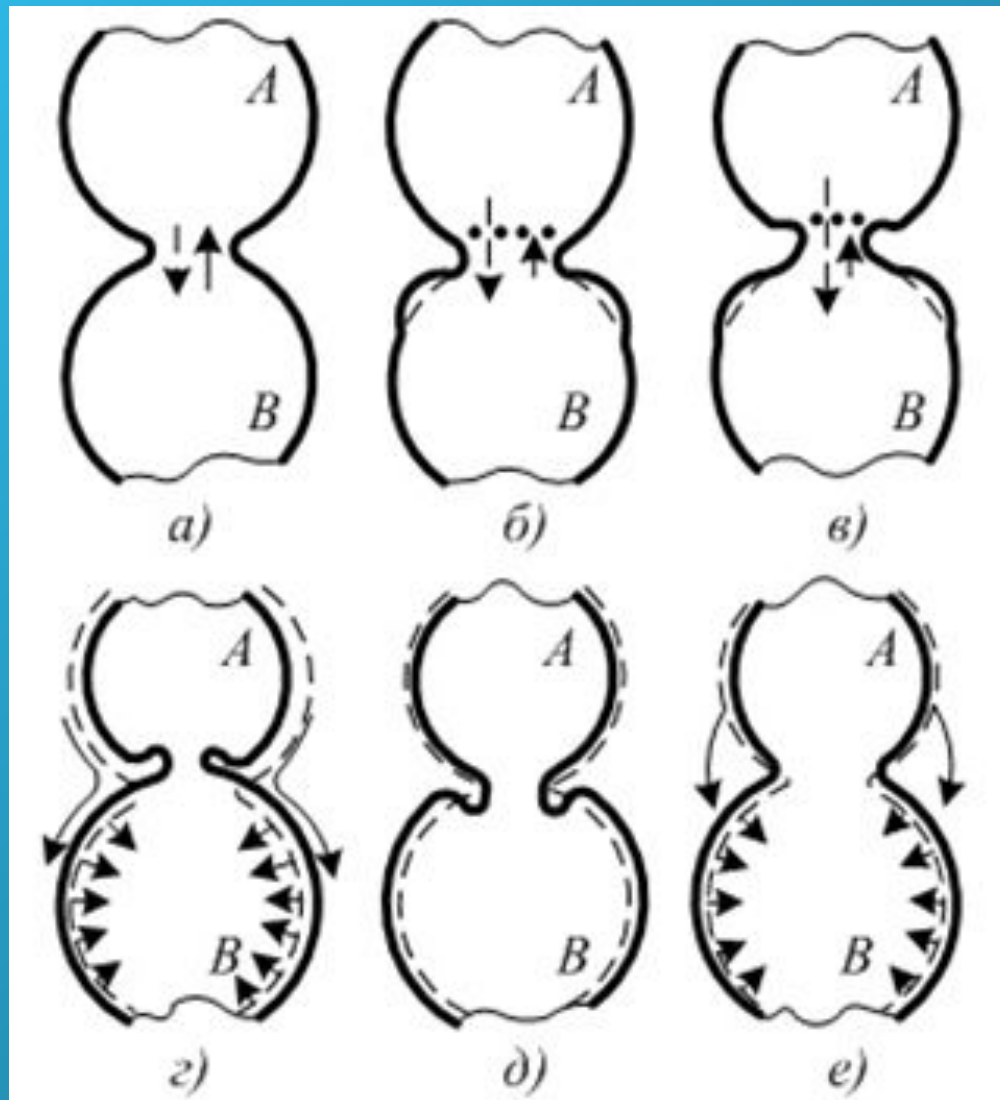
Взаимно-растворимые тела

При припекании *одноименных твердых тел* навстречу потоку вакансий направлен поток *атомов (ионов) одного сорта*. При этом диффузионное перемещение осуществляется под влиянием градиента концентрации вакансии.

При припекании *взаимно-растворимых тел* диффузионное перемещение осуществляется за счет *взаимной диффузии и самодиффузии*.



Взаимно-растворимые тела



Взаимно-растворимые тела

А. $D_A \approx D_B$ Площадь контакта может возрастать медленнее, чем в случае одноименных крупинок;

Б., В. $D_A > D_B$ порообразование в А может сопровождать появление наростов на веществе В и впадин на частице А, расположенных вблизи приконтактной области симметрично относительно линии, соединяющей их центры. Оба эти явления объясняются неравенством встречных потоков атомов сорта А и сорта В;

Г., Д. Поверхностная самодиффузия;

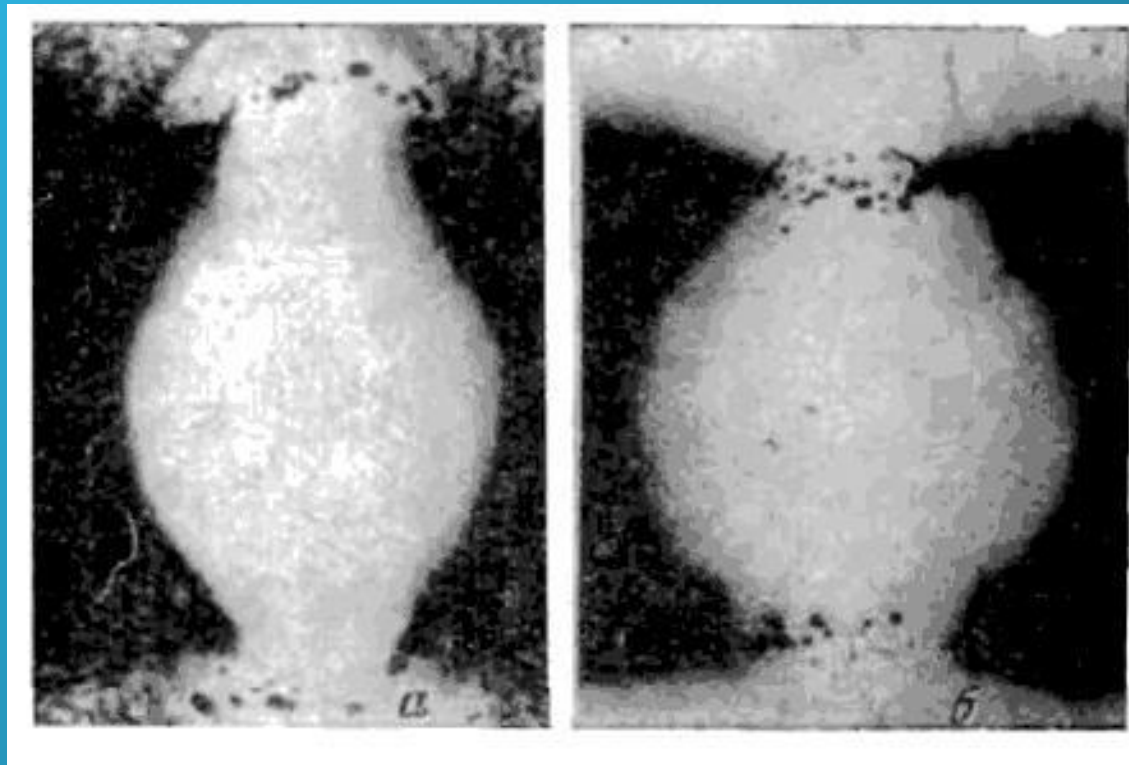
Е. Испарение - конденсация



Взаимно-растворимые тела

Пористость в диффузионной зоне и изменение формы сечения проволоки:
проволок:

а – Cu-Pt (проволока); б – Co-Ni (проволока). Увеличение – 70х



Взаимно-растворимые тела

*Образование системы канавок в процессе припекания железных и никелевых проволок.
Увеличение 300х. $T = 1100^{\circ} \text{C}$, $t = 10 \text{ ч}$*

