



**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  $\alpha_A$  и  $\alpha_B$ ,**

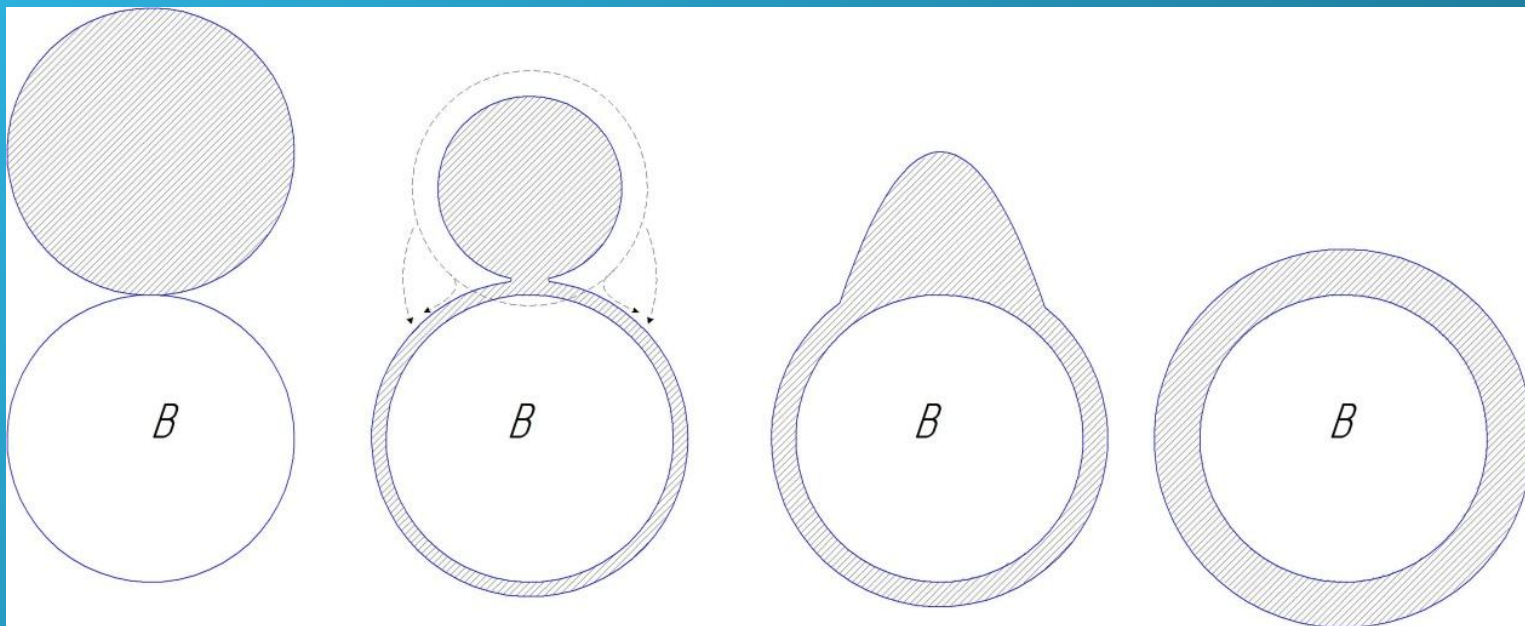
**энергетически целесообразен при условии, если граница  $A - B$  имеет поверхностную энергию меньшую, чем сумма поверхностных энергий двух поверхностей веществ  $A$  и  $B$ , равных по площади возникшей границе  $A - B$  и исчезнувших при ее образовании**



# Взаимно – нерастворимые тела

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

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



## Взаимно – нерастворимые тела

Первый этап: частица вещества  $B$  покрывается 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

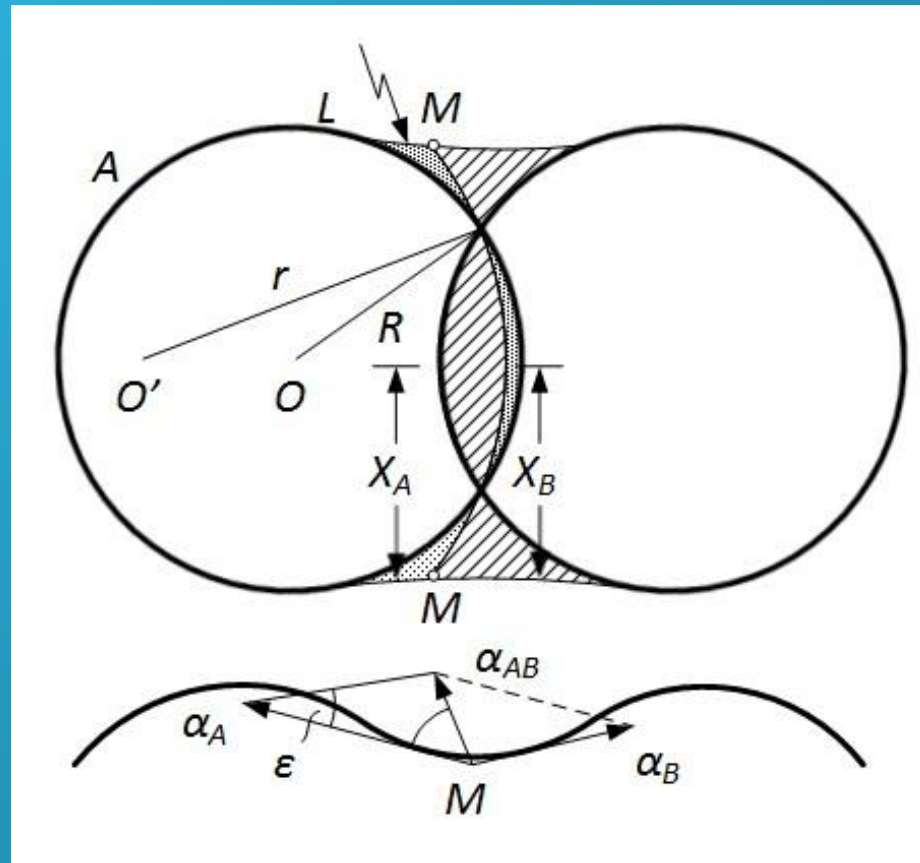
$$\tau_2 \approx \frac{kT \bar{R}^3}{D_A \Omega \alpha_A}$$



# 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

$$D_A > D_B$$

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

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

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

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

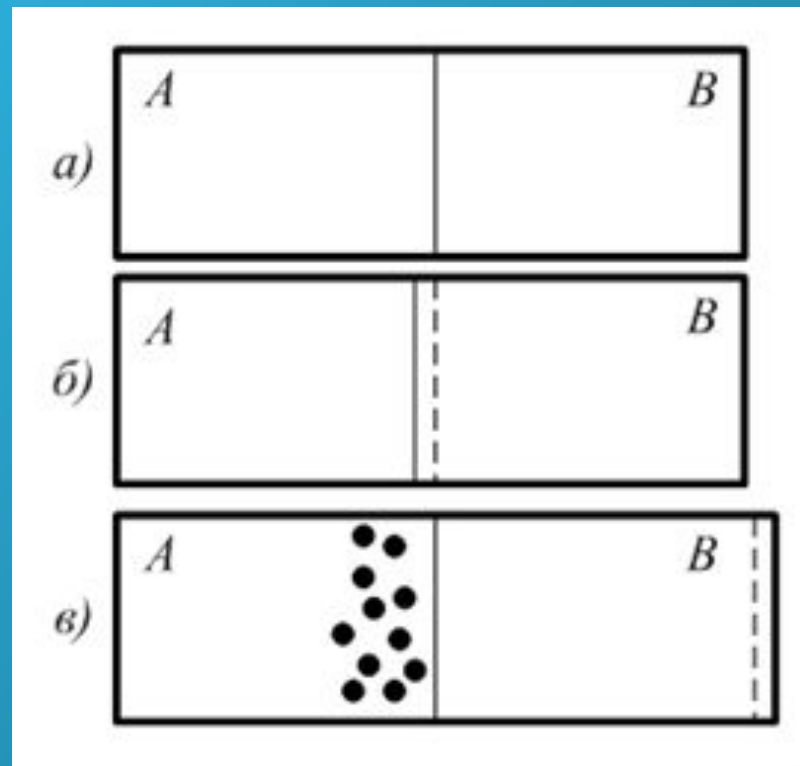
$$c_A + c_B = 1$$

$c_A$  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.



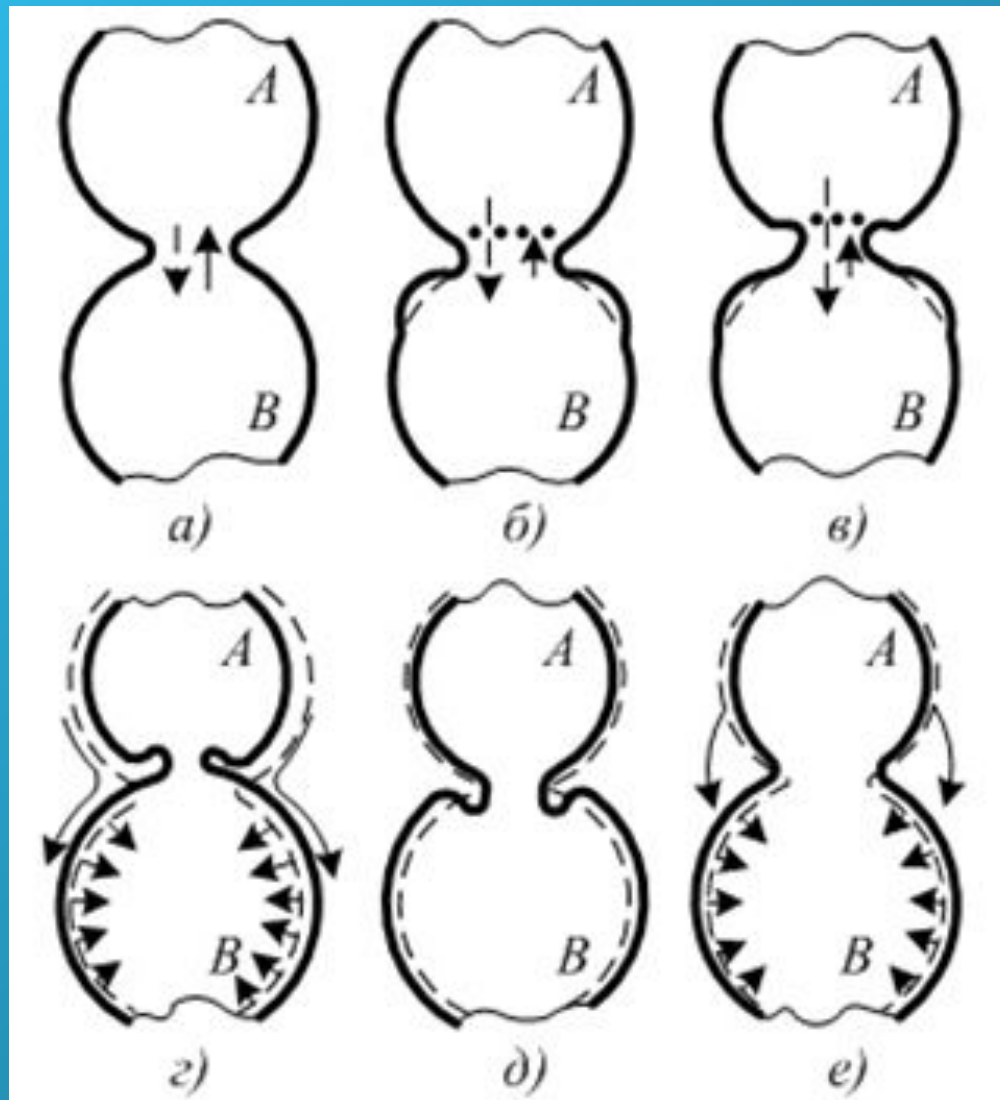
# Взаимно-растворимые тела

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.**  $D_A > D_B$  порообразованию в А может сопутствовать 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;

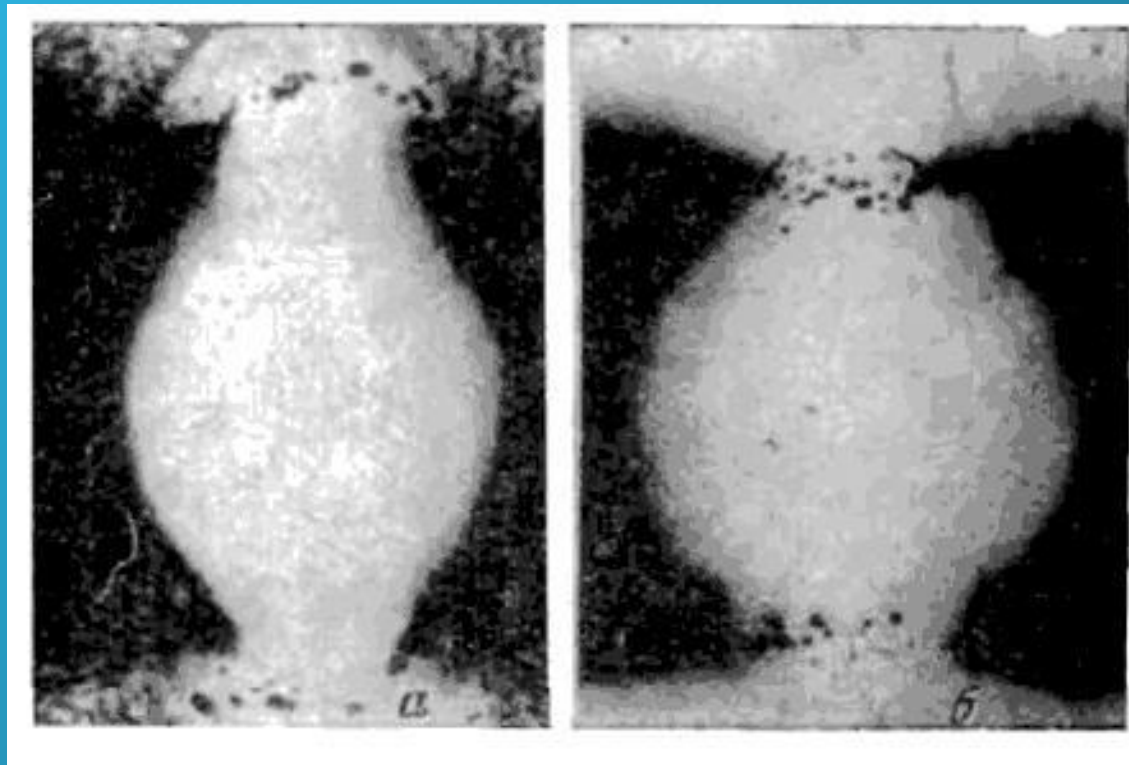
**Г., Д.** Поверхностная самодиффузия;

**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.  $T = 1100^{\circ} \text{C}$ ,  $t = 10 \text{ ч}$*

