

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
Санкт-Петербургский горный университет

Кафедра общей и технической физики

ФИЗИКА

ДИФФУЗИЯ В ТВЁРДЫХ ТЕЛАХ

*Методические указания и контрольные задания для
самостоятельной работы студентов специальности
22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»*

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2020**

УДК 537.311.33

ФИЗИКА. Диффузия в твёрдых телах. Методические указания и контрольные задания для самостоятельной работы / Санкт-Петербургский горный университет. Сост. *Т.В. Стоянова, И.А. Аверин, В.В. Томаев*. СПб, 2020. 46 с.

Методические указания к самостоятельным работам «Диффузия в твёрдых телах» предназначены для студентов специальности 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов» магистратуры горного университета

Научный редактор: *проф. А.С. Мустафаев*

Рецензент: *к.ф. – м. н. А.В. Черняев (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН)*

© Санкт-Петербургский горный
университет, 2020 г.

ВВЕДЕНИЕ

Все явления переноса возникают в газах в результате нарушения полной хаотичности движения молекул, которое сопровождается отклонением от максвелловского закона распределения молекул по скоростям.

Одним из явлений переноса является диффузия. С точки зрения явления переноса, при диффузии происходит перенос физической величины – массы. На микроскопическом (молекулярном) уровне причиной диффузии является хаотичное движение индивидуальных частиц, которое на макроуровне приводит к возникновению направленного течения компонентов смеси.

Диффузия протекает в направлении падения концентрации вещества и ведёт к равномерному распределению вещества по всему занимаемому им объёму, к выравниванию химического потенциала вещества. Диффузия – необратимый процесс, один из источников диссипации энергии в системе.

Стоит отметить, что истинной причиной, вызывающей перемещение частиц при диффузии, является разность химических потенциалов в различных точках системы, а не концентраций. При наличии в системе других градиентов, кроме градиента концентрации, различие концентраций может не только не уменьшаться, но, наоборот, расти. Классическим примером является термодиффузия (перенос в температурном поле) и «восходящая» диффузия (диффузия в поле напряжений). Реальные диффузионные процессы часто протекают по смешанной кинетике, скорость определяется не только коэффициентом диффузии.

Решение физических задач является необходимой составной частью изучения курса «Диффузия в твёрдых телах». Знакомясь с основными физическими законами, нужно учиться применять их к решению конкретных задач.

Нахождение аналитического выражения, определяющего искомую величину через исходные данные, решение задачи в общем виде – это только часть дела. Ни одна задача, с которой в своей практической деятельности встречается инженер, не может считаться полностью решённой, пока не получено численное значение ис-

комой величины. Поэтому умение вычислять результат с требуемой точностью по полученной формуле является совершенно необходимым. При подстановке исходных данных в окончательную формулу необходимо следить за используемыми единицами измерения, уметь оценить порядок получаемого результата.

ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ

1. Внимательно проанализируйте условие задачи, установите величины, которые требуется определить в задаче.
2. Сделайте краткую запись условия, переведя численные значения величин, данных в условии в систему СИ, и укажите единицы их измерения.
3. Сформулируйте все упрощающие предположения, которые необходимы для решения задачи.
4. При необходимости, сделайте рисунок, поясняющий условие задачи.
5. Выявите физические явления, которые описываются в задаче и запишите физические законы (уравнения), которые их объясняют.
6. Решите полученную систему уравнений относительно искомых физических величин.
7. Проверьте полученное решение на соответствие размерности.
8. Проведите вычисления и оцените разумность полученного числового ответа. Проводя вычисления, помните, что числовые значения физических величин всегда являются приближенными и точность числового ответа не должна превышать точности величин, заданных в условии задачи.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

При своем движении молекулы газа вступают в процесс взаимодействия: сталкиваются, изменяют направление движения и модуль скорости и т.п. Среднее число соударений, испытываемых одной молекулой газа в единицу времени:

$$\langle Z \rangle = \sqrt{2} \pi d^2 c \langle v \rangle, \quad (1)$$

где d – эффективный диаметр молекул, c – концентрация, $\langle v \rangle$ – средняя скорость теплового движения молекул.

Средняя длина свободного пробега молекул газа:

$$\langle \lambda \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle Z \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 c}. \quad (2)$$

Средняя продолжительность свободного пробега:

$$\langle t \rangle = \frac{1}{\langle Z \rangle}. \quad (3)$$

Эффективное сечение молекулы:

$$\sigma = \pi d^2. \quad (4)$$

Коэффициент теплопроводности:

$$K = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle c_V \rho, \quad (5)$$

где c_V – удельная теплоемкость.

Коэффициент вязкости:

$$\eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \rho, \quad (6)$$

где ρ – плотность.

Коэффициент диффузии:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle = \frac{\langle v \rangle}{c_0 \sigma}. \quad (7)$$

Коэффициенты вязкости, диффузии и теплопроводности связаны соотношениями:

$$\eta = \rho D; \quad \eta = K / c_V. \quad (8)$$

Эффективный диаметр молекул:

$$d = \sqrt{1/(\sqrt{2}\pi c_0 \langle \lambda \rangle)} . \quad (9)$$

Так как $n_0 = \rho / m_0 = \rho N_A / M$, то:

$$d = \sqrt{M / (\sqrt{2}\pi N_A \rho \langle \lambda \rangle)} . \quad (10)$$

Из формул (5) и (6) следует:

$$\rho \langle \lambda \rangle = \frac{3K}{\langle v \rangle c_v} \quad \text{или} \quad \rho \langle \lambda \rangle = \frac{3\eta}{\langle v \rangle} . \quad (11)$$

Количество вещества dq , диффундирующего за промежуток времени dt через поверхность S , в направлении оси x :

$$dq = -DS(\partial c / \partial x)dt, \quad (12)$$

где $\partial c / \partial x$ – изменение концентрации вдоль оси x за промежуток времени dt ; D – коэффициент диффузии. Размерность коэффициента диффузии $[D] = \text{м}^2/\text{с}$.

Типичные значения коэффициентов диффузии:

– в газах $D = 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$;

– в жидкостях $D = 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$;

– в твердых металлах, даже вблизи температуры плавления $D \approx 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ (при $0,7T_{\text{пл}}$ $D \approx 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$, а при $0,4T_{\text{пл}}$ $D \approx 10^{-23} \text{ м}^2/\text{с}$).

Путь диффузии x зависит только от времени и коэффициента диффузии:

$$x \approx (Dt)^{-1/2}. \quad (13)$$

Число частиц dq , пересекающих площадку S за время dt :

$$dq/dt = (\vec{j} \cdot d\vec{S}) \equiv j_{\perp} \cdot dS, \quad (14)$$

где $j_{\perp}$ – нормальная составляющая вектора плотности потока частиц. Основной количественной характеристикой, описывающей перенос в пространстве вещества, является плотность потока — количество вещества, проходящее в единицу времени через

площадку единичной площади. Размерность плотности потока вещества в системе СИ: $[j] = \text{штук (молей)} / (\text{с} \cdot \text{м}^2)$. Частицы, пересекающие площадку в разных направлениях, учитываются с противоположными знаками.

Полный поток частиц определяет суммарное количество частиц, пересекающее в единицу времени некоторую поверхность S :

$$\Phi_j = \int_S (\vec{j} \cdot d\vec{S}). \quad (15)$$

Формула (14) аналогична теореме Гаусса. Рассмотрим плотность потока частиц от уединенного точечного источника, равномерно и изотропно испускающего частицы во все стороны. Окружив источник сферой радиуса r , по теореме Гаусса находим:

$$\Phi_j = 4\pi r^2 j = q, \text{ т.е. } \vec{j}(r) = \frac{q}{4\pi r^2} \frac{\vec{r}}{r}, \quad (16)$$

где r — радиус-вектор от источника к точке наблюдения. Полный установившийся поток вещества от источника не зависит от формы охватывающей его поверхности.

Закон Фика при диффузии в направлении оси x :

$$j = -D(\partial c / \partial x). \quad (17)$$

Закон Фика для трёхмерного случая:

$$\vec{j} = -D\nabla c, \quad (18)$$

где $\nabla = (\partial c / \partial x) \cdot \vec{i} + (\partial c / \partial y) \cdot \vec{j} + (\partial c / \partial z) \cdot \vec{k}$ — градиент концентрации.

Подвижность частицы:

$$\mu = -\frac{\vec{v}}{\vec{F}}. \quad (19)$$

Первый закон Фика с учётом внешних сил при диффузии в направлении оси x :

$$j = -D(\partial c / \partial x) + c\langle v \rangle, \quad (20)$$

где $\langle v \rangle$ – средняя арифметическая скорость движения молекул; c – концентрация молекул, или:

$$j = -D(\partial c / \partial x) + c\mu F. \quad (21)$$

где F – внешняя сила.

Фундаментальное соотношение между подвижностью и коэффициентом диффузией, называемое соотношением Эйнштейна:

$$D = kT\mu \quad (22)$$

Закон Фика для лёгкой примеси в газах при диффузии в направлении оси x :

$$j = -\frac{1}{2}\lambda\langle v \rangle(\partial c / \partial x), \quad (23)$$

Коэффициент диффузии D примеси на фоне неподвижных рассеивающих центров или примеси лёгкого газа в тяжёлом определяется формулой (7) Диффузия тяжёлой частицы массой m , медленно движущуюся со скоростью $\langle v \rangle$ в газе лёгких (и быстрых) частиц, имеющих массу m_0 ($m_0 \ll m$) и среднюю скорость

$\langle v_0 \rangle = \sqrt{\frac{m}{m_0}} \langle v \rangle \gg \langle v \rangle$, из соотношения Эйнштейна (22):

$$D = \frac{\pi \langle v_0 \rangle}{8 c_0 \sigma}$$

Самодиффузией называют диффузию в смеси одинаковых молекул. Коэффициент самодиффузии описывает только перемешивание составляющих газа друг относительно друга, но не течение всего газа как целого:

$$D \approx \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{\langle v \rangle}{c_0 \sigma}$$

Термодиффузией называют перенос компонентов смеси под влиянием перепада температуры. Суммарная плотность потока час-

тиц, учитывающая как просто диффузию, так и термодиффузию, равна:

$$j \approx -\frac{1}{3}\lambda \frac{\partial(c \cdot \langle v \rangle)}{\partial x} \text{ или } j = -c_0(D(\partial c / \partial x) + \frac{D_T}{T} \frac{\partial T}{\partial x})$$

где D_T коэффициент термодиффузии, равный: $D_T = -(1/2)cD$ [1].

Второй закон Фика является законом сохранения вещества. Второй закон Фика для случая одномерной диффузии в дифференциальной форме:

$$\frac{dc}{dt} = D(\partial^2 c / \partial x^2). \quad (23)$$

Второй закон Фика в общем виде:

$$\frac{dc}{dt} = D\Delta c, \quad (24)$$

где Δ – оператор Лапласа ($\Delta = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$)

Закон сохранения вещества при диффузии в форме уравнения непрерывности:

$$\text{div} \vec{j} + \frac{dc}{dt} = 0. \quad (25)$$

Второй закон Фика с коэффициентом диффузии, зависящим от координат:

$$\frac{dc}{dt} = \text{div}(D\nabla c). \quad (26)$$

1. Граничные условия **первого рода** задаются распределением концентрации диффузанта по поверхности тела, как функция координат и времени:

$$c = \varphi(x, y, z, t). \quad (27)$$

При наличии двух плоскостей граничные условия первого рода принимают вид:

$$c(0, t) = \varphi_1(t); \quad c(H, t) = \varphi_2(t). \quad (28)$$

Концентрация постоянна (условие Дирихле):

$$c(\tau) = c_0 = \text{const}. \quad (29)$$

Случай проницаемости плоской мембраны толщиной H :

$$c(0, t) = c_0; \quad c(H, t) = 0. \quad (30)$$

2. Граничные условия **второго рода**. Задаётся распределение плотности потока диффундирующего вещества для каждой точки поверхности как функция координат и времени:

$$j_S = -D(\partial c / \partial r) = \varphi(x, y, z, t), \quad (31)$$

где r – внутренняя нормаль к поверхности S .

Общий случай:

$$j_S(\tau) = f(\tau). \quad (32)$$

Частный случай:

$$j_S(\tau) = j_n = \text{const}. \quad (33)$$

Условие диффузионной изоляции:

$$j = 0. \quad (34)$$

3. Граничные условия **третьего рода**. Задают закон конвективного массообмена между поверхностью тела и окружающей средой. Общий случай:

$$\partial c / \partial r + hc = \varphi(t). \quad (35)$$

Согласованные (однородные нулевые) граничные условия:

$c = 0$ – поглощающая стенка;

$\partial c / \partial r = 0$ – отражающая стенка;

$\partial c / \partial r + hc = 0$ – упругая стенка.

4. Граничные условия четвёртого рода соответствуют массообмену поверхности тела с окружающей средой или массообмену соприкасающихся твёрдых тел, когда концентрация на соприкасающихся поверхностях одинакова. Выражают условие непрерывности концентрационного поля:

$$-K_1c_1 = -K_2c_2, \quad (36)$$

где K_1 и K_2 – константы растворимости

Закон сохранения энергии на поверхности соприкосновения двух сред (или тел):

$$-D_1(\partial c_1 / \partial r) = -D_2(\partial c_2 / \partial r). \quad (37)$$

Начальные условия:

В общем виде:

$$c(x, y, z, 0) = f(x, y, z). \quad (38)$$

Частный случай:

$$c = const; \quad c(x, y, z, 0) = c_0 = const, \quad (39)$$

Нулевое начальное условие:

$$c_0 = 0. \quad (40)$$

МОДЕЛЬ СЛУЧАЙНЫХ БЛУЖДАНИЙ

Согласно модели случайных блужданий, диффузия есть результат случайных скачков (блужданий) частиц. Величина τ называется временем «оседлой жизни», n – число скачков, частота скачков Γ :

$$\Gamma = n/\tau = 1/\tau. \quad (41)$$

Пусть за время $t = \tau_n$ атом совершил n скачков и находится в точке на прямой с координатой x_n . Длина каждого скачка одна и та же и равна Δ , тогда квадрат средней координаты $\langle x_n^2 \rangle = n \Delta^2$. «Диффузионный путь» или среднеквадратичное смещение диффундирующей частицы из некоторого исходного положения за время t пропорционально квадратному корню из времени:

$$x_{\text{диф}} = \langle x^2 \rangle^{1/2} \approx t^{1/2}. \quad (42)$$

В неограниченном образце, влиянием краёв образца можно пренебречь, тогда любая плоскость с постоянной концентрацией $x(c_1)$ перемещается пропорционально корню квадратному из времени диффузии, т.е. $x(c_1) \approx t^{1/2}$.

$$j = -\frac{\Delta^2}{2\tau} \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (43)$$

Коэффициент диффузии D пропорционален квадрату длины скачка Δ^2 и обратно пропорционален среднему времени их оседлой жизни τ , или пропорционален квадрату длины скачка и частоте скачков диффундирующих атомов Γ :

$$D = \frac{\Delta^2}{2\tau} = \frac{\Delta^2}{2} \Gamma. \quad (44)$$

В случае трёхмерной кубической решётки:

$$D = \frac{\Delta^2}{6\tau} = \frac{\Delta^2}{6} \Gamma = \gamma \Delta^2 \Gamma. \quad (45)$$

Разным решёткам соответствуют разные частоты и длины скачков. Для трехмерной задачи $\gamma = 1/6$, в частности, для кубических решеток $D = \frac{1}{z} a^2 \Gamma$, где a – период решетки, а z – число ближайших соседей. В одномерном случае $x_{\text{диф}} = \sqrt{2Dt}$, а в трехмерном $\ell_{\text{диф}} = \sqrt{6Dt}$.

Для реальных кристаллов существует корреляция между последовательными скачками одного атома и между скачками соседних атомов; для учета этого обстоятельства вводят корреляционный множитель f :

$$D = f \gamma \Delta^2 \Gamma.$$

Корреляция замедляет диффузию, поэтому $f \leq 1$. Можно показать, что для самодиффузии $f \approx 1-2/z$. Для металлов с гранецентрированной кристаллической решеткой (ГЦК) $z = 12$ и $f \approx 0,83$, для металлов с ОЦК решеткой $z = 8$ и $f \approx 0,75$. Для аморфных сплавов возможно $f \ll 1$.

$$\Gamma = v \cdot \exp(-E / RT), \quad (46)$$

где E – энергия активации диффузии, $[E] = \text{Дж/моль}$; R – универсальная газовая постоянная.

Коэффициент диффузии возрастает по экспоненциальному закону с ростом температуры:

$$D = \gamma \cdot \Delta^2 \cdot v \cdot \exp(-E / RT), \quad (47)$$

где γ – множитель порядка единицы, зависящий от геометрии скачков, энергия активации совпадает с высотой барьера, т.е. представляет собой изменение потенциальной энергии атома при переходе из основного состояния (узла, междоузлия) на вершину барьера.

Закон Аррениуса:

$$D = D_0 \exp(-E / RT), \quad (48)$$

где D_0 – предэкспоненциальный фактор (множитель), $D_0 = \gamma \cdot \Delta^2 v$.

Вакансионный механизм самодиффузии. Атом совершает скачок, если в соседнем узле решетки имеется вакансия, и она меняется с атомом местами. Вероятность первого события равна атомной доле вакансий x_v , частота скачков атома определяется:

$$\Gamma = x_v \omega, \quad (49)$$

где ω – частота скачков вакансии.

Равновесная концентрация вакансий:

$$c_v = c \exp(-E_0 / kT) \quad (50)$$

где E_0 – энергия образования одной вакансии, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Для бинарной системы коэффициенты диффузии D_1, D_2 взаимосвязаны. Коэффициент взаимодиффузии $\tilde{D}$:

$$\tilde{D} = c_2 D_1 + c_1 D_2, \quad (51)$$

где c_1 и c_2 – концентрации первого и второго компонента соответственно, выраженные в мольных долях.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФфуЗИИ

Коэффициент диффузии зависит от температуры по закону Аррениуса (48). Обе величины (предэкспоненциальный фактор D_0 , энергия активации диффузии E) не зависят от температуры. Для определения энергии активации E и предэкспоненциального фактора D_0 измеряют зависимость $\ln D$ от T^{-1} . Тангенс угла наклона этой прямой даёт отношение E/R , а D_0 получают экстраполяцией графической зависимости на $T^{-1} \rightarrow 0$.

Величина энергии активации измеряется в широких пределах, но для большого числа элементов справедливы простые *корреляционные соотношения*:

$$E = 35T_{\text{пл}}, \quad (52)$$

если $[E] = \text{кал}/(\text{г}^*\text{атом})$, $T_{\text{пл}}$ выражается в кельвинах, а также:

$$E = 15,2L_{\text{пл}}, \quad (53)$$

где $L_{\text{пл}}$ – теплота плавления.

$$E = 18RT_{\text{пл}} \approx 15,2\Delta H_{\text{пл}}, \quad (54)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ – энтальпия плавления.

Метод снятия слоёв. При экспериментальном определении коэффициента диффузии обычно анализируют зависимость концентрации диффундирующего вещества от глубины проникновения и времени $c(x,t)$, либо зависимость количества вещества $q(\ell,t)$ в образце толщиной ℓ от времени. Коэффициент диффузии определяют по зависимости $J(x)$, строя график в координатах $\lg J$ от x^2 . По тангенсу угла наклона полученной прямой находят $D = (1/9,15) \text{ tg} \alpha$.

Концентрация (и интенсивность излучения или активность) радиоактивного вещества в первом слое от поверхности ($x \approx 0$) приблизительно равна $c_0 \approx q / 2\sqrt{\pi Dt}$, а в слое на глубине x составляет:

$$c(x) \approx (q / 2\sqrt{\pi Dt}) \exp(-x^2 / 4Dt). \quad (55)$$

Таким образом:

$$c(x) / c_0 \approx \exp(-x^2 / 4Dt). \quad (56)$$

$D_{\min} \geq x^2 / 28t$ или $D_{\min} \geq 0,03x^2 / t$. $D_{\min}$ тем меньше, чем больше время диффузии и чем меньше суммарная величина снятых слоёв. Уменьшение толщины одного слоя в десять раз (анодное растворение, прецизионные станки) даёт $D_{\min} \approx 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$.

Абсорбционные методы.

$$J / J_0 = \exp(\mu^2 Dt) [1 - \operatorname{erf}(\mu \sqrt{Dt})]. \quad (57)$$

Измерив, интенсивность излучения $J(t)$, и зная μ , по графику $J / J_0 = f(\mu^2 Dt)$ можно найти D .

Метод тонкого слоя. Метод реализуется на тонких пластинках, толщина которых $\ell \approx \sqrt{Dt}$. Сравниваются интенсивности излучения с двух сторон тонкого образца. «Бесконечно» тонкий слой (a) радиоактивного изотопа наносят на одну из поверхностей тонкой пластины (ℓ). Решение уравнения диффузии для этой задачи при достаточно больших временах диффузионного отжига имеет вид:

$$c(x, t) \approx c_0 \frac{a}{\ell} [1 + 2 \cos(\frac{\pi x}{\ell}) \exp(-\pi^2 Dt / \ell^2)], \quad (58)$$

где c_0 – концентрация радиоактивного изотопа в нанесённом слое.

Обозначив через J_1 – активность, измеренную со стороны нанесённого слоя, и через J_2 – с противоположной, получим:

$$\frac{J_1 - J_2}{J_1 + J_2} = K \exp(-\pi^2 Dt / \ell^2), \quad (59)$$

$$K = \frac{2 \int_0^{\ell} \cos(\pi x / \ell) f(x) dx}{\int_0^{\ell} f(x) dx}, \quad (60)$$

где $f(x)$ описывает закон поглощения излучения. Построив $\lg \frac{J_1 - J_2}{J_1 + J_2}$ в зависимости от t , находят D .

Релаксационный метод. Является основным методом измерения коэффициентов диффузии при низких температурах.

Внешнее поле изменяет относительную энергию различных состояний (положений) растворённых атомов. При каждой температуре существует равновесная заселённость этих состояний, на которую влияет внешнее поле. При включении внешнего поля в системе возникает релаксационный процесс, приводящий её в новое равновесное состояние. Константа скорости этого процесса (или время релаксации) связана с коэффициентом диффузии атомов.

Коэффициент диффузии связан со временем релаксации (τ_R) соотношением $D = \gamma a^2 / \tau_R$, где a – период кубической решётки, а γ – число, зависящее от симметрии решётки и симметрии возникающих искажений.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ МЕТОДОМ МАТАНО-БОЛЬЦМАНА

Метод Больцмана-Матано позволяет рассчитать зависимость коэффициента взаимной диффузии от концентрации по концентрационной зависимости $c(x)$ диффундирующего вещества в случае непрерывного начального распределения. Вводится понятие «Плоскости Матано». Плоскость Матано это плоскость, через которую проходят равные потоки вещества в противоположных направлениях.

Коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D}$ в точке с координатой x и концентрацией n определяется:

$$\tilde{D}(c) = \frac{1}{2t} \cdot \frac{1}{(\partial c / \partial x)_n} \cdot \int_{n_1}^n (x_M - x) dc, \quad (61)$$

где x_M – координата, плоскости Матано.

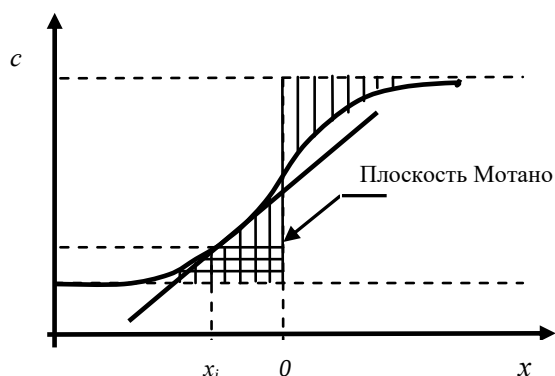


Рис.1. Концентрационная кривая по методу Матано ($x_M = x = 0$ – плоскость Матано).

Коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D}$ в точке с координатой x и концентрацией n определяется:

$$\tilde{D}(c) = \frac{1}{2t} \cdot \frac{1}{(\partial c / \partial x)_n} \cdot \int_{n_1}^n (x_M - x) dc, \quad (61)$$

где x_M – координата, плоскости Матано:

$$x_M = \frac{1}{c_2 - c_1} \int_{c_1}^{c_2} x dc, \quad (62)$$

$(\partial c / \partial x)$ – рассчитывается как тангенс угла наклона касательной к концентрационной кривой.

РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ДИФФУЗИИ ИСТОКООБРАЗНОЕ РЕШЕНИЕ

$$c \approx u = t^{-1/2} \exp(-x^2 / 4Dt). \quad (63)$$

Так как $\int_{-\infty}^{\infty} u dx \approx 2(\pi D)^{1/2}$ при всех $t > 0$, то это решение соот-

ветствует действию источника, выделяющего количество вещества, пропорциональное $2\sqrt{\pi D}$ с единицы площади в плоскости $x=0$ в момент времени $t = 0$.

РЕШЕНИЕ В ВИДЕ ФУНКЦИИ ОШИБОК (ПРИЛОЖЕНИЕ 3)

$$c \approx \operatorname{erf}(x/(2\sqrt{\pi D})) \text{ или } c \approx \operatorname{erfc}(x/(2\sqrt{\pi D})) = 1 - \operatorname{erf}(x/(2\sqrt{\pi D})). \quad (64)$$

При постановке эксперимента и обработке экспериментальных данных важно, чтобы *выбранное* решение в наибольшей степени соответствовало граничным условиям опыта. Для определения является ли образец ограниченным или бесконечным в диффузионном смысле и диффундирует ли вещество из бесконечно тонкого слоя, или этот слой имеет конечные размеры, сравнивают диффузионный путь с размером образца ℓ или толщиной слоя a . Диффузионный путь – это среднее расстояние $\sqrt{Dt} \approx \ell_{\text{диф}}$, которое проходит диффундирующая частица за время опыта. Если $\sqrt{Dt} \ll \ell$, то задача бесконечная: частица не знает, что у образца есть край. Если $\sqrt{Dt} \gg a$, то слой бесконечно тонкий. Если $\sqrt{Dt} \approx \ell$ или $\sqrt{Dt} \approx a$ то образец или слой конечны.

Толщина слоя всегда должна быть намного меньше толщины образца. Такую оценку можно не всегда сделать, поскольку во многих задачах неизвестен коэффициент диффузии, и его определение как раз и является целью эксперимента. Тогда следует прибегать к косвенным оценкам – своим для каждой конкретной задачи. Например, если из стальной пластины при отжиге удаляется азот, и за время опыта пластина теряет 90% первоначально содержащегося в ней азота, то ясно, что следует пользоваться решением диффузионной задачи для ограниченного образца.

Таблица 1

Решения уравнений диффузии

Образец	Краевые условия	Решение
Полуограниченный	$c(0, t) = c_0$;	$c(x, t) = c_0 \operatorname{erfc}(x/(2\sqrt{Dt}))$

Образец	Краевые условия	Решение
	$c(x,0) = 0$.	
Полуограниченный	$c(0,t) = 0$; $c(x,0) = c_0$.	$c(x,t) = c_0 \operatorname{erf}(x/(2Dt))$
Неограниченный	$c(-x,0) = c_0$; $c(x,0) = 0$; $c(-\infty,t) = c_0$; $c(\infty,t) = 0$.	$c(x,t) = \frac{c_0}{2} \operatorname{erfc}(x/(2Dt))$
Неограниченный	$c(-x,0) = 0$; $c(x,0) = c_0$; $c(-\infty,t) = 0$; $c(\infty,t) = c_0$.	$c(x,t) = \frac{c_0}{2} [1 + \operatorname{erf}(x/(2Dt))]$
Неограниченный	$c(-a < x < a, 0) = c_0$ $c(x < -a, x > a, 0) = 0$ $c(\pm\infty, t) = 0$.	$c(x,t) = \frac{c_0}{2} [\operatorname{erf}((a+x)/(2Dt)) + \operatorname{erf}((a-x)/(2Dt))]$

где c_0 – концентрация диффузанта на поверхности.

Диффузия в неограниченный образец $-\infty < x < \infty$ с нулевой начальной концентрацией $c(x,0) = 0$ из бесконечно тонкого слоя (мгновенный источник мощностью q в точке x_0):

$$c(x,t) = \frac{q}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp(-(x-x_0)^2 / 4Dt). \quad (65)$$

В частном случае, если $x_0 = 0$, то:

$$c(x,t) = \frac{q}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp(-x^2 / 4Dt). \quad (66)$$

Концентрационные кривые описывают зависимость концентрации от положения (координаты x) для различных моментов времени. Площадь под концентрационной кривой в любой момент вре-

мени равна q . С течением времени кривые расплываются, а максимум понижается по закону $t^{-1/2}$.

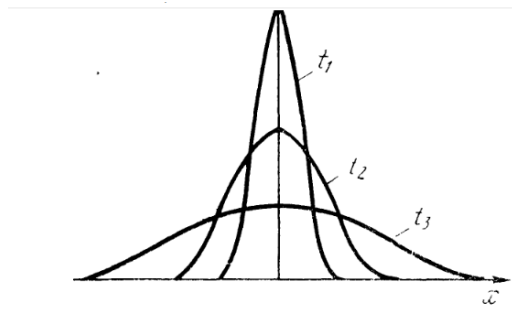


Рис. 2. Концентрационные кривые при диффузии из бесконечно тонкого слоя в неограниченный образец $t_1 > t_2 > t_3$ (исчерпаемый источник)

Концентрация вещества, распространяющегося по плоскости из точечного источника, расположенного в точке $r = 0$, на расстоянии r , от источника в момент времени t описывается выражением:

$$c(r, t) = \frac{q}{4\pi Dt} \exp(-r^2 / 4Dt). \quad (67)$$

Выражение для точечного источника в объёме имеет вид:

$$c(r, t) = \frac{q}{8(\pi Dt)^{3/2}} \exp(-r^2 / 4Dt). \quad (68)$$

В точке $r = 0$ концентрация убывает по закону $t^{-3/2}$.

Диффузия из слоя конечной толщины $-a < x < a$ содержащего в начальный момент диффундирующее вещество с постоянной концентрацией c_0 при $|x| > a$, $c(x, 0) = 0$:

$$c = \frac{c_0}{2} \left[\operatorname{erf} \frac{(a-x)}{2\sqrt{Dt}} + \operatorname{erf} \frac{(a+x)}{2\sqrt{Dt}} \right]. \quad (69)$$

Диффузия в полуограниченный образец $-\infty < x < 0$ с начальной концентрацией $c(x, 0)$:

$$c(x,t) = \frac{c_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right]. \quad (70)$$

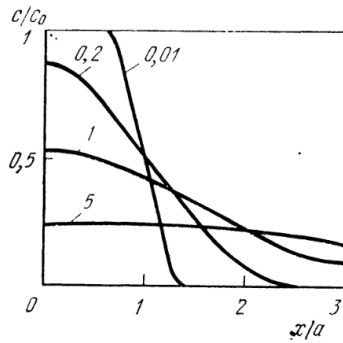


Рис. 3. Концентрационные кривые для неограниченного образца. Числа на кривых указывают значения диффузии из бесконечно тонкого слоя в неограниченный образец Dt/a^2

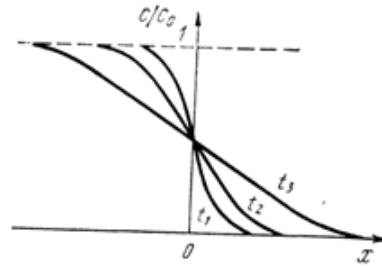


Рис. 4. Концентрационные кривые для полуограниченных образцов

Диффузия через поверхность ($x=0$), на которой поддерживается постоянная концентрация c_0 , не зависящая от времени $c(0,t) = c_0$:

$$c(x,t) = c_0 \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right]. \quad (71)$$

Обратная задача диффузии из полуограниченного образца с начальной концентрацией c_0 через поверхность ($x=0$) в среду, не содержащую диффундирующего вещества, так что на поверхности всегда имеется концентрация $c(0,t) = 0$:

$$c(x,t) = c_0 \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}. \quad (72)$$

Количество вещества, прошедшего через единицу поверхности за время t :

$$q = \int_0^t j dt = -D \int_0^t (dc/dx)_{x=0} dt = \frac{2}{\sqrt{\pi}} c_0 \sqrt{Dt} . \quad (73)$$

Если на поверхности ($x = 0$) имеется массообмен:

$$c/c_0 = \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \exp(hx + h^2 Dt) \operatorname{erf}(c(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + h\sqrt{Dt})) . \quad (74)$$

На поверхности концентрация изменяется по закону:

$$c(0, t)/c_0 = \exp(h^2 Dt) \operatorname{erf}(ch\sqrt{Dt}) . \quad (75)$$

При больших временах убывает как $t^{-1/2}$.

Обратная задача диффузия из среды с постоянной концентрацией в полуограниченное тело с нулевой концентрацией при данном граничном условии (III-го рода):

$$c/c_0 = \operatorname{erf} \frac{c \cdot x}{2\sqrt{Dt}} + \exp(hx + h^2 Dt) \operatorname{erf}(c(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + h\sqrt{Dt})) . \quad (76)$$

Диффузия в образце конечных размеров $0 \leq x \leq \ell$. В этом случае решение получают в виде ряда, который сходится медленно если $Dt \ll \ell^2$.

В пластинку с нулевой начальной концентрацией и постоянной на концах.

$$\frac{c(x, t)}{c_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \operatorname{erf} \frac{1}{2k+1} \exp[-\frac{(2k+1)^2 \pi^2 Dt}{\ell^2}] \sin \frac{(2k+1)\pi x}{\ell} \quad (77)$$

Количество вещества, проникающего в пластину за время t через поверхность S , равно:

$$\frac{q(\ell, t)}{c_0 \ell S} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp[-\frac{\pi^2 Dt}{\ell^2}] . \quad (78)$$

Вещество уходит из пластины, имеющей постоянную начальную концентрацию, ($x=0$, $x=\ell$), на которых поддерживается нулевая концентрация:

$$c(x, t) = \frac{4c_0}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{2k+1} \exp\left[-\frac{(2k+1)^2 \pi^2 D t}{\ell^2}\right] \sin \frac{(2k+1)\pi x}{\ell}. \quad (79)$$

На границах ($x = \pm \ell$) реализуется граничные условия III-го рода, упругая стенка т.е. осуществляется массообмен со средой, имеющей нулевую концентрацию диффундирующего вещества, тогда:

$$\frac{c}{c_0} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\ell h \cos(\alpha_n x / \ell) \operatorname{sech} \alpha_n}{\ell h(\ell h + 1) + \alpha_n^2} \exp\left[-\frac{\alpha_n^2 D t}{\ell^2}\right], \quad (80)$$

где α_n – положительные корни уравнения $\alpha \operatorname{tga} = \ell h$

Диффузия в составную пластину $(0, \ell)$. Начальная концентрация равна c_0 на отрезке $(0, a)$ и нулю в остальной части пластины, когда поток через края пластины отсутствует: $\frac{dc}{dx}\big|_{x=0} = 0$ (граничное условие III-го рода, отражающая стенка):

$$c(x, t) = c_0 \frac{a}{\ell} + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2c_0}{k\pi} \sin \frac{k\pi a}{\ell} \cos \frac{k\pi x}{\ell} \exp\left(-\frac{k^2 \pi^2 D t}{\ell^2}\right). \quad (81)$$

Если $a \ll \ell$, то $\sin \frac{k\pi a}{\ell} \approx \frac{k\pi a}{\ell}$ и:

$$c(x, t) = c_0 \frac{a}{\ell} \left[1 + 2 \sum_{k=0}^{\infty} \cos \frac{k\pi x}{\ell} \exp\left(-\frac{k^2 \pi^2 D t}{\ell^2}\right)\right]. \quad (82)$$

Диффузия в шаре. Решение для стационарной задачи

$\frac{dc}{dt} = 0$ имеет вид:

$$c(r) = B + A/r, \quad (83)$$

где A и B – постоянные, зависящие от граничных условий задачи.

Решение для полый сферы, внутри которой ($r = a$), поддерживается концентрация $c = c_1$, а снаружи ($r = b$), $c = c_2$:

$$c(r) = \frac{ac_1(b-r) + bc_2(r-a)}{r(b-a)}. \quad (84)$$

Общее решение нестационарной задачи имеет вид:

$$c(r, t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n J_0(\alpha_n r) \exp(-\alpha_n^2 Dt), \quad (85)$$

где $J_0(\alpha_n r)$ – функция Бесселя нулевого порядка.

Активационный объём ΔV определяет зависимость коэффициента диффузии от давления p :

$$\partial \ln D / \partial p = -\Delta V / kT \quad (86)$$

Диффузия по границам зерен. В процессе отжига атомы с поверхности под воздействием градиента концентрации вдоль оси y движутся внутрь образца: непосредственно в объем зерен и – гораздо быстрее – по границам зерен. Благодаря этому возникает градиент концентрации вдоль оси x (атомов в границе больше, чем в прилегающем объеме), который вызывает поток атомов с границы в объем – диффузионный «отток» атомов с границы. Атом гораздо быстрее попадет в точку, расположенную достаточно далеко от поверхности и рядом с границей, двигаясь сначала по границе, а потом по нормали к ней, чем с поверхности через объем. Всю эту совокупность процессов Фишер описал математически двумя уравнениями:

$$\partial c / \partial t = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right), \text{ где } |x| > \delta / 2 \quad (87)$$

$$\partial c_{23} / \partial p = D_{23} \frac{\partial^2 c_{23}}{\partial y^2} + \frac{2D}{\delta} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \Big|_{x=\delta/2} \quad (88)$$

Уравнение (87) описывает диффузию в зерне, а (88) – по границе зерна. Здесь $c(x, y, t)$ – концентрация диффундирующих атомов в объеме, а $c_{23}(y, t)$ – в границе. Второе слагаемое в правой части уравнения (88) описывает диффузионный отток атомов с границы в объем. Время релаксации определяется средним расстоянием L_s до

источников и стоков вакансий. Источниками и стоками вакансий могут являться дислокации (незакрепленные), дислокационные петли, границы зерен, поры, свободные поверхности:

$$\tau_v = L_s^2 / (2D) \quad (89)$$

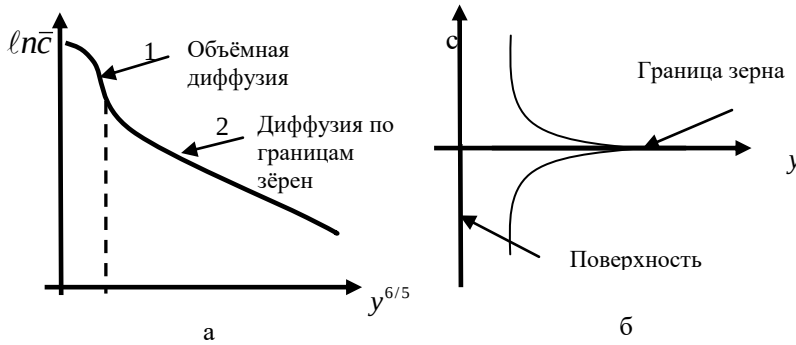


Рис.5. Схематическое изображение типичного концентрационного профиля диффузии по границам зёрен (а). «Хвост» кривой (вверху) представляет собой прямую в координатах $\ln \bar{c} \div y^{6/5}$. Область проникновения диффундирующего вещества на рисунке (б) имеет форму «диффузионного клина».

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРИЛОЖЕНИЙ 3, 4

1 *Нахождение диффузионного коэффициента D при T^0K .* Решая уравнение относительно D_T , находим формулу:

$$D_T = x^2 / (4t (\frac{x}{2\sqrt{tD}})^2) \quad (90)$$

Подставляя в формулу (65) значения x , t , $(\frac{x}{2\sqrt{tD}})$, для данной температуры T , рассчитываем D_T . Найдя D_T при 3 или 4 температурах, можно рассчитать энергию активации диффузии и затем определить D_T при любых температурах.

2. Нахождение времени t , необходимого для образования на заданной глубине x заданной концентрации c . Решая уравнение диффузии относительно времени t , находим:

$$t = x^2 / (4D_T (\frac{x}{2\sqrt{tD}})^2). \quad (91)$$

По заданной концентрации c находим c/c_0 , по таблице (Приложение 4) находим $\frac{x}{2\sqrt{tD}}$.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 1. Определить, во сколько раз отличаются коэффициенты диффузии азота (молярная масса $M_1 = 28 \cdot 10^{-3}$ кг/моль) и углекислого газа ($M_2 = 44 \cdot 10^{-3}$ кг/моль), если оба газа находятся при одинаковых температуре и давлении. Эффективные диаметры молекул этих газов считать одинаковыми.

Решение. Коэффициент диффузии $D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle$, где средняя арифметическая скорость его молекул $\langle v \rangle = \sqrt{8RT/(\pi M)}$, а средняя длина свободного пробега молекул $\langle \lambda \rangle = 1/(\sqrt{2}\pi d^2 c)$.

Поскольку $P = ckT$, а из условия задачи $P_1 = P_2$ и $T_1 = T_2$, $c_1 = c_2$.

Подставив значения $\langle v \rangle$ и $\langle \lambda \rangle$ в формулу для коэффициента диффузии и учитывая условие задачи, найдем

$$D_1 / D_2 = \sqrt{M_2 / M_1} = \sqrt{0,044 / 0,028} = 1,25..$$

Проверка размерности:

$$D_1 / D_2 = \sqrt{\frac{\text{кг} \cdot \text{моль}}{\text{моль} \cdot \text{кг}}} - \text{безразмерная величина.}$$

Ответ: коэффициент диффузии азота в 1,25 раз больше коэффициента диффузии углекислого газа.

Пример 2. Два сосуда объемами V_1 и V_2 соединены между собой трубкой длиной $\ell = 10$ см (площадь сечения $S = 1$ см²) и наполнены смесью идеальных газов различного состава при одинаковом давлении и температуре. Концентрации газов соответственно c_1 и c_2 . Процесс происходит при давлении, близком к атмосферному. Начальная разность концентраций $\Delta c_0 = 0,1$ м⁻³. Вследствие диффузии со временем начальная разность концентраций будет убывать: $\Delta c = c_2 - c_1$. Определить закон, по которому происходит это убывание. Определить постоянную времени процесса убывания n , если $V_1 = V_2 = 1$ л. Сосуд 1 заполнен смесью азота и кислорода (концентрация кислорода 0,1), в сосуде 2 находится чистый азот. Коэффициент диффузии кислорода в азоте 0,17 см²/с (при атмосферном давлении).

Решение. Диффузионный поток согласно закону Фика:

$$j = -D \frac{dc}{dx}.$$

Предположим, что концентрация рассматриваемого компонента ма-

ла, тогда можно считать $\frac{dc}{dx} = \frac{\Delta c}{\ell}$ и закон Фика приобретает вид:

$$j = -D \frac{\Delta c}{\ell}. \quad (92)$$

За бесконечно малый промежуток времени dt число молекул, прошедших в сосуд 2,

$$dc = -D \frac{\Delta c}{\ell} S dt.$$

Плотность молекул в сосуде 1 уменьшится на dc^* , а в сосуде 2 увеличится на dc^{**} . Тогда

$$dc^* = -\frac{dj}{V_1}; \quad dc^{**} = +\frac{dj}{V_2}.$$

Концентрации молекул в сосудах по истечении времени dt изменятся следующим образом:

$$c_1^* = c_1 + dc^* = c_1 - \frac{dj}{V_1}, \quad c_2^* = c_2 + dc^{**} = c_2 - \frac{dj}{V_2}.$$

По истечении времени dt разность концентраций:

$$\Delta c^* = c_2^* - c_1^* = c_2 - c_1 + \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) dj = \Delta c + \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) dj.$$

Подставляя значения dj в соответствии с формулой (92),

получим:

$$\Delta c^* = \Delta c - \frac{D\Delta c}{\ell} \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) Sdt.$$

Тогда разность концентраций:

$$d(\Delta c) = \Delta c^* - \Delta c = - \frac{D\Delta c(V_1 + V_2)Sdt}{V_1 V_2 \ell}.$$

Так как приведенный объем $V_0 = (V_1 V_2 / (V_1 + V_2))$, то:

$$d(\Delta c) = -D\Delta c Sdt / V_0 \ell.$$

Разделив переменные и проинтегрировав, получим:

$$\int d(\Delta c) / \Delta c = - \int DSdt / V_0 \ell, \text{ или } \ln \Delta c = -DSt / V_0 \ell + \ln C,$$

где C – постоянная интегрирования.

Окончательно получим:

$$\Delta c = c \exp(-DSt / V_0 \ell).$$

Постоянную C можно найти, если задана начальная разность концентраций Δc_0 . Подставив $t = 0$ и $\Delta c = \Delta c_0$, получим $C = \Delta c_0$.

Окончательно $\Delta c = \Delta c_0 \exp(-DSt / V_0 \ell) = \Delta c_0 \exp(t / \tau)$, где $\tau = V_0 \ell / DS$ – постоянная времени процесса, имеющая размерность времени.

В течение времени τ начальная разность концентраций диффундирующей компоненты уменьшится в $e = 2,7$ раза. Проверка размерности: $[\tau] = \text{см}^3 \left(\frac{\text{см} \cdot \text{с}}{\text{см}^2 \cdot \text{см}^2} \right) = \text{с}$.

Вычислим $\tau = 10 \cdot 10/0,17 \cdot 1 = 558 \text{ с} = 0,16 \text{ ч}$.

Ответ: постоянная времени процесса убывания разности концентрации 0,16 ч.

Пример 3.

Был проведён отжиг в течение $t = 16$ часов диффузионной пары, состоящей из чистого металла A и разбавленного раствора A в B с постоянной начальной концентрацией B , равной c_0 при нескольких температурах. Затем было измерено расстояние x между первоначальной плоскостью раздела и плоскостью, в которой $c(x) = 0,3c_0$. Это расстояние составило 0,125 мм при 800°C , 0,156 мм при 850°C , 0,210 мм при 900°C , 0,321 мм при 1000°C . Полагая, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации, найдите значения коэффициентов диффузии D , для всех температур и вычислите энергию активации и предэкспоненциальный множитель D_0 .

Решение.

В соответствии с условием задачи $C/C_0 = 0,3$, тогда

$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0,733$ (Приложение 4). Из последнего выражения при известном времени t находим значения коэффициентов диффузии D , для всех температур:

$$\frac{x}{2 \cdot 0,733} = \sqrt{Dt}; \quad \left(\frac{x}{2 \cdot 0,733} \right)^2 = (Dt); \quad \left(\frac{x}{2 \cdot 0,733} \right)^2 \frac{1}{t} = D$$

$$D_1 = \left(\frac{0,125 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 0,733} \right)^2 \frac{1}{16 \cdot 3600} = 1,26 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2 / \text{с}$$

$$D_2 = \left(\frac{0,156 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 0,733} \right)^2 \frac{1}{16 \cdot 3600} = 1,97 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2 / \text{с}$$

$$D_3 = \left(\frac{0,210 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 0,733} \right)^2 \frac{1}{16 \cdot 3600} = 3,56 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2 / \text{с}$$

$$D_4 = \left(\frac{0,321 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 0,733} \right)^2 \frac{1}{16 \cdot 3600} = 8,32 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2 / \text{с}$$

Таблица 2

$\lg D$	-13,9	-13,7	-13,4	-12,1
T^{-1}	0,00125	0,00117	0,00111	0,00100

Построив зависимость $-\lg D$ от T^{-1} , по углу наклона найдём энергию активации:

$$\operatorname{tg} \alpha = \Delta E_D / R; \quad \Delta E_D = R \cdot \operatorname{tg} \alpha = R \frac{|\lg D_2| - |\lg D_1|}{T_2^{-1} - T_1^{-1}}$$

где R – универсальная газовая постоянная, а по отсекаемому отрезку, при $T^{-1} = 0$, найдём предэкспоненциальный множитель D_0 .

$$D_0 = D / \left(\exp - \frac{\Delta E_D}{RT} \right) = D_1 / \left(\exp - \frac{R \operatorname{tg} \alpha}{RT} \right) = D_1 / \left(\exp - \frac{\operatorname{tg} \alpha}{T} \right)$$

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНЫХ РАБОТ

1. Найти коэффициент диффузии водорода при нормальных условиях, если средняя длина свободного пробега $\langle \lambda \rangle = 0,16$ мкм.

2. Каков коэффициент диффузии водорода в некоторых условиях, если коэффициент диффузии гелия в этих условиях $92 \text{ мм}^2/\text{с}$?

3. Найти массу азота, прошедшего вследствие диффузии через площадку площадью $S = 0,01 \text{ м}^2$ за 15 с, если плотность изменяется в направлении, перпендикулярном к площадке, по закону $\Delta \rho / \Delta x = 1,26 \text{ кг/м}^4$. Температура азота 27°C , средняя длина свободного пробега молекул азота 10 мкм.

4. Тонкая длинная проволока находится в вакууме и испускает ν частиц в секунду с единицы своей длины. Найти распределение плотности потока частиц, испускаемых проволокой, в зависимости от расстояния до неё.

5. Точечный источник излучает изотропно q частиц в секунду. Скорости частиц имеют максвелловское распределение со средней скоростью, где $\left\langle \frac{1}{v} \right\rangle = \frac{4}{\pi \langle v \rangle}$. Считая, что частицы не сталкиваются друг с другом, найти зависимость установившейся концентрации частиц от расстояния до источника.

6. Вещество, нанесённое на поверхность полубесконечного образца, диффундирует внутрь (одномерная задача). Рассчитайте глубину, на которой кривизна концентрационного профиля равна нулю.

7. Коэффициент диффузии кислорода при нормальных условиях $14,1 \text{ мм}^2/\text{с}$. Определить, каким будет коэффициент диффузии при температуре 50°C , если нагревание газа происходит при постоянном объеме.

8. Во сколько раз изменится коэффициент диффузии двухатомного газа при уменьшении давления в 2 раза в результате изотермического расширения?

9. На поверхность в 1 см^2 медного образца нанесён слой никеля толщиной 3 мкм . Рассчитайте количество (в граммах) никеля, заключённого в слое меди толщиной $\delta=2 \text{ мкм}$, расположенном между 4 и 6 мкм от поверхности, после отжига в течение $t = 10$ часов при $T = 1100 \text{ К}$. $\rho_{\text{Ni}} = 8,9 \text{ г/см}^3$.

10. Радиоактивная медь диффундирует из тонкого слоя в медный образец в течение $7,2$ часа при $T = 1050^\circ\text{C}$. После отжига измерена активность двух тонких (1 мкм) слоёв: $I_1 = 5000$ импульсов/(мин. м^2) на средней глубине $x_1 = 100 \text{ мкм}$ и $I_2 = 500$ импульсов/(мин. м^2) на средней глубине $x_2 = 500 \text{ мкм}$. Рассчитайте коэффициент самодиффузии меди и сравните с табличным значением.

11. На поверхность железного образца напылен слой углерода толщиной $q = 1,3 \text{ мг/см}^2$. Какой должна быть температура отжига, чтобы через 1 час на поверхности осталось $0,5\%$ (масс.) углерода?

12. После двух диффузионных отжигов при $T_1=1000$ К в течение $t_1=5$ часов и $T_2=1100$ К в течение $t_2=2$ часов обнаружена одинаковая концентрация диффузанта на одной и той же глубине. Образцы и начальные условия – одинаковые. Рассчитайте энергию активации процесса.

13. На поверхность медного образца нанесён тонкий слой цинка $1,3$ мг/см². Какой должна быть температура отжига, чтобы через 10 часов концентрация цинка на поверхности составила 1% (масс.)?

14. В двух экспериментах по самодиффузии в неограниченном образце (1000 К, 5 часов и 1050 К, 2 часа) обнаружена одинаковая активность изотопа (1% от активности нанесённого тонкого слоя) на глубине 20 мкм. Определите энергию активации самодиффузии E и D_0 , если начальные условия в обоих экспериментах одинаковы.

15. На поверхность полуограниченного образца нанесён тонкий слой изотопа. Начальная активность убывает на 11% после 3 часов отжига при постоянной температуре, а на глубине 3 мкм оказывается в 10 раз меньше, чем в нанесённом слое. Рассчитайте коэффициент диффузии и коэффициент линейного поглощения.

16. Полубесконечный образец Fe, содержащего 1% (масс.) углерода, отжигали 20 часов при постоянной температуре в вакууме. Взвешивание показало, что образец стал легче на 0,376 г. Поверхность образца $S = 80$ см². Оцените коэффициент диффузии углерода.

17. Сталь (Fe с содержанием углерода 0,1 % масс.) науглероживают при 927 °С до концентрации 0,45 % (масс.) на глубине 0,05 см. На поверхности концентрация углерода постоянна и составляет 1 % (масс.). Считая образец полубесконечным, рассчитайте время науглероживания.

18. На поверхность медного образца (площадь 1 см²) нанесён толстый слой цинка. Какое количество цинка q_1 проникнет в медь за 3 часа при 800 °С, если растворимость при этой температуре составляет 30% (масс.)? Оцените также количество цинка q_2 , находящегося на глубине не более 1 мкм через 3 часа при 800 °С.

19. Исследуется взаимная диффузия при контакте двух полубесконечных образцов. Слева – от поверхности раздела твердый

раствор В в А ($C_B = C_0$), а справа чистый А ($C_B = 0$). После отжига в течение 16 часов при постоянной температуре расстояние от первоначальной поверхности раздела до плоскости, в которой $C_B = 0,3C_0$, составляет при 800°C $x_1 = 0,125$ мм, а при 1000°C $x_2 = 0,321$ мм. Рассчитайте коэффициент диффузии D при двух температурах, D_0 и E .

20. В длинной полоске (площадь $S = 1 \text{ см}^2$) алюминия есть слой длиной 8 мкм, в котором 30% (масс.) цинка. Определите концентрацию цинка на расстоянии 25 мкм от краёв слоя через 2 часа отжига, если коэффициент диффузии цинка в алюминии составляет при температуре отжига $D = 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$.

21. Определите время удаления из железной пластины толщиной 0,5 см 90% первоначально содержащегося в ней водорода. Пластина помещена в вакуум, коэффициент диффузии водорода $D = 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$.

22. На внутренней и внешней поверхностях поллой сферы (внутренний радиус $r_1 = 0,5$ см, внешний $r_2 = 1$ см) поддерживается постоянная концентрация диффузанта $c_1 = 0,1 \text{ г/см}^3$ и $c_2 = 0,5 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте количество диффузанта в сфере в стационарном состоянии.

23. Исследуется взаимная диффузия при контакте двух образцов. Слева от первоначальной поверхности раздела – чистая медь, справа – твёрдый раствор цинка в меди, содержащий 29,5% (ат.) цинка. После отжига в течение 360 часов измерено концентрационное распределение цинка (приведено в таблице, в которой за ноль отсчёта принята не поверхность раздела, а левый – медный – край образца):

Таблица 3

№	1	2	3	4	5	6	7	8
x , мм	1,2	1,8	2,1	2,4	2,7	2,9	3,1	3,25
n , % ат	0	1,25	2,4	3,75	5,7	7,3	9,25	11,5
№	9	10	11	12	13	14	15	16
x , мм	3,4	3,55	3,65	3,75	3,85	4,0	4,15	>4,15
n , % ат	14,8	19,5	23,5	26,0	28,0	29,2	29,5	29,5

Найдите положение плоскости Матано и коэффициент взаимной диффузии при 10% и 25% (ат.) цинка.

24. Вычислите температуру, при которой атомы меди и молибдена при самодиффузии совершают 1 скачок в секунду.

25. Измеряется коэффициент самодиффузии меди абсорбционным методом. После отжига в течение 10 часов при постоянной температуре начальная активность уменьшается на 12%. Приняв коэффициент линейного поглощения в меди (ГЦК) $\mu = 0,2 \text{ мкм}^{-1}$, рассчитайте среднее время оседлой жизни τ при этой температуре.

26. Вычислите равновесную атомную долю вакансий (x_v^e) и собственных междоузельных атомов (x_v^i) в меди при $T \approx T_{\text{пл}}$, а также x_v^e в меди при 300 К. Энтальпия образования вакансий $\Delta H_v^f = 1,17 \text{ эВ/атом} = 112,8 \text{ кДж/моль}$, а междоузельных атомов $\Delta H_i^f = 878 \text{ кДж/моль}$.

27. Оцените частоту скачков атома (Γ) и вакансии (ω) в меди при $T_{\text{пл}}$ и 300 К.

28. Углерод в α -Fe находится в окта-поре ($\Delta = a/2$, где a – период решётки Fe). Оцените энтропию перемещения (ΔS_c^m) атома углерода, приняв $a = 0,29 \text{ нм}$ и частоту колебаний $\nu = 1013 \text{ с}^{-1}$.

29. Равновесная концентрация вакансий в алюминии при 600°C равна $3 \cdot 10^{-4}$, а при 500°C – $8,2 \cdot 10^{-5}$. Оцените энтропию (ΔS_v^f) и энтальпию (ΔH_v^f) образования вакансий.

30. Диффузионный путь равен корню квадратному из среднеквадратичного смещения. На какое расстояние (вдоль оси x) будут смещаться вакансии в меди за 1 час при 900°C ?

31. Какая температура выше: та, при которой вакансии в меди совершают 10^3 скачков в секунду, или та, при которой они смещаются на 10^3 периодов решётки в час?

32. Пользуясь результатами задачи № 22 и приняв энтальпию перемещения вакансий $\Delta H_v^m = 0,8 \Delta H_v^f$, а энтропию перемещения $\Delta S_v^m = \Delta S_v^f$, рассчитайте среднеквадратичное смещение атомов алюминия при 600°C за 10 часов. Частота колебаний атомов алюминия $\nu = 7 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, период решётки $a = 0,4 \text{ нм}$.

33. Отжиг избыточных вакансий в золоте изучается по изменению избыточного электросопротивления. Время релаксации избыточных вакансий, т.е. уменьшения их концентрации в “е” раз, со-

ставляет при 40°C $\tau_v = 200$ часов, а при 60°C $\tau_v = 32,2$ часа. Оцените коэффициент диффузии вакансий D_v и среднее расстояние L до стока. Образец представляет собой проволоку диаметром 5 мм.

34. Оцените долю избыточных вакансий, которая сохраняется в тонком (0,1 мм) медном листе после отжига при 400°C в течение 1 часа.

35. Оцените равновесную концентрацию комплексов вакансия – атом Mg в сплаве Cu+1% (ат.) Mg при 1000 К, если энергия взаимодействия в этой паре $\varepsilon = -0,27$ эВ/атом.

36. Эффект Киркендалла – явление смещения границы раздела двух веществ при диффузии через эту границу в случае различия диффузионных потоков из одного вещества в другое; при этом из-за разности этих потоков вблизи границы раздела появляется пористость. Исследуется эффект Киркендалла в системе Ag-Au при 940°C . За 100 часов отжига сдвиг меток составил $\xi = 0,029$ см. Коэффициент взаимной диффузии в плоскости меток составляет $\sim D = 3,7 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$; в этой же плоскости мольная доля серебра $x_{\text{Ag}} = 0,635$, а $\nabla x_{\text{Ag}} = 7,2 \text{ см}^{-1}$. Рассчитайте парциальные коэффициенты диффузии золота и серебра.

37. Руководствуясь эмпирическими правилами, оцените равновесную концентрацию и частоту скачков вакансий при $T = T_{\text{пл}}$ и $T = 0,2T_{\text{пл}}$, а также температуру (в долях $T_{\text{пл}}$) при которой атомы при самодиффузии совершают один скачок в секунду. Диффузия в многофазных системах. Диффузионный рост фаз. Диффузия в гетерогенных системах.

38. На поверхности полубесконечного образца из сплава Ag с 35% (ат.) Zn (насыщенного α -раствора) поддерживают постоянную концентрацию цинка $c_s = 50\%$ (ат.) при температуре 600°C в течение 10 часов. Рассчитайте толщину слоя β -фазы, если при этой температуре α -раствор, содержащий $c_{\alpha\beta} = 35\%$ (ат.) цинка находится в равновесии с β -раствором, содержащим $c_{\beta\alpha} = 40\%$ (ат.) цинка.

39. На поверхности полубесконечного железного образца поддерживают постоянную концентрацию хрома $c_s = 50\%$ (ат.) при температуре 1000°C в течение 50 часов. Рассчитайте толщину слоя α -фазы, если хром образует замкнутую область γ -фазы в железе, и при 1000°C в равновесии находятся γ -раствор, содержащий $c_{\gamma\alpha} = 12\%$

(ат.) хрома и α -раствор, содержащий $n_{\alpha\gamma} = 13\%$ (ат.) хрома. Коэффициент диффузии хрома в Fe- α составляет при 1000°C $D_\alpha = 3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, а отношение $\varphi = D_\alpha/D_\gamma = 625$.

40. В пересыщенном твёрдом растворе Fe-C, содержащем 8% (ат.) C возникают и растут кристаллы Fe_3C . Полагая, что скорость роста контролируется диффузией железа (более медленного диффузанта, чем углерод), рассчитайте средний размер кристаллов через 10 часов при 700°C . α -раствор, находящийся в равновесии с цементитом, содержит при 700°C 4% (ат.) C.

41. Одноатомный газ находится внутри металлической оболочки с радиусом $r = 0,5 \text{ м}$ и толщиной стенки $d = 0,1 \text{ мм}$ при 300 К . За 20 часов давление внутри оболочки упало от 0,5 атм до 0,36 атм. Давление снаружи равно нулю. Рассчитайте время, за которое давление внутри оболочки упадёт до 0,1 атм.

42. Двухатомный газ находится внутри металлической оболочки с радиусом $r = 0,5 \text{ м}$ и толщиной стенки $d = 0,1 \text{ мм}$ при 300 К . За 10 часов давление внутри оболочки упало от 0,81 атм до 0,49 атм. Давление снаружи равно нулю. Рассчитайте время, за которое давление внутри оболочки упадёт до 0,25 атм.

43. Магний испаряется при 800 К из сплава алюминия с 1% (масс.) магния. Измеряется убыль массы: вначале она зависит от времени линейно, затем – параболически. Оцените τ – время перехода от линейной зависимости к параболической, если коэффициент диффузии Mg в Al $D = 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, а давление пара магния $P = 10^{-4} \text{ Па}$. Как время перехода зависит от температуры?

44. Полубесконечный образец из углеродистой стали, содержащей $n_0 = 0,6\%$ (масс.) углерода, отжигают в течение $t = 4$ часов при $T = 900^\circ\text{C}$ в токе водорода с 0,25% CH_4 при общем давлении в 1 атм. Оцените концентрацию углерода после отжига на глубине $x = 600 \text{ мкм}$ от поверхности образца.

45. Полубесконечный образец из углеродистой стали, содержащей $C_0 = 0,6\%$ (масс.) углерода, отжигают в течение $t = 11$ часов при $T = 900^\circ\text{C}$ в токе CO с 2,8% CO_2 при общем давлении в 1 атм. Оцените концентрацию углерода после отжига на глубине $x = 1 \text{ мм}$ от поверхности образца.

ЗАДАЧИ ДЛЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Полубесконечный образец из сплава Cu-Zn отжигали 2 часа при постоянной температуре 900 °С в вакууме. Взвешивание показало, что образец стал легче на 0,03 грамма. Поверхность торца образца 3 см². Определите исходную концентрацию цинка в сплаве (в % по массе), если для диффузии цинка в меди $D_0 = 0,03$ см²/с и $E = 97,4$ кДж/моль. Принять $\rho_{\text{сплава}} = \rho_{\text{Cu}} = 8,9$ г/см³.

2. Полубесконечный образец из сплава Cu-Zn, содержащий 1% (по массе) Zn отжигали 2 часа при постоянной температуре в вакууме. Взвешивание показало, что образец стал легче на 0,03 грамма. Поверхность торца образца 3 см². Определите температуру отжига, если для диффузии цинка в меди $D_0 = 0,03$ см²/с и $E = 97,4$ кДж/моль. Принять $\rho_{\text{сплава}} = \rho_{\text{Cu}} = 8,9$ г/см³.

3. Полубесконечный образец из сплава Cu-Zn, содержащий 1% (по массе) Zn отжигали при постоянной температуре 900 °С в вакууме. Взвешивание показало, что образец стал легче на 0,03 грамма. Поверхность торца образца 3 см². Определите время отжига, если для диффузии цинка в меди $D_0 = 0,03$ см²/с и $E = 97,4$ кДж/моль. Принять $\rho_{\text{сплава}} = \rho_{\text{Cu}} = 8,9$ г/см³.

4. Полубесконечный образец из сплава Cu-Zn, содержащий 1% (по массе) Zn отжигали 2 часа при постоянной температуре 900 °С в вакууме. Поверхность торца образца 3 см². Определите потерю массы (в граммах) образцом из-за испарения Zn, если для диффузии цинка в меди $D_0 = 0,03$ см²/с и $E = 97,4$ кДж/моль. Принять $\rho_{\text{сплава}} = \rho_{\text{Cu}} = 8,9$ г/см³.

5. Полубесконечный образец из сплава Cu-Zn, содержащий 1% (по массе) Zn отжигали 2 часа при постоянной температуре 900 °С в вакууме. Взвешивание показало, что образец стал легче на 0,03 грамма. Определите поверхность торца образца, если для диффузии цинка в меди $D_0 = 0,03$ см²/с и $E = 97,4$ кДж/моль. Принять $\rho_{\text{сплава}} = \rho_{\text{Cu}} = 8,9$ г/см³.

6. Руководствуясь эмпирическими правилами, оцените равновесную концентрацию и частоту скачков вакансий при $T = T_{\text{пл}}$ и $T = 0,5T_{\text{пл}}$, а также температуру, при которой атомы при самодиффу-

зии совершают один скачок в секунду для Ag ($a = 0,41$ нм, ГЦК, $T_{пл} = 1235$ К).

7. Руководствуясь эмпирическими правилами, оцените равновесную концентрацию и частоту скачков вакансий при $T = T_{пл}$ и $T = 0,7T_{пл}$, а также температуру, при которой атомы при самодиффузии совершают один скачок в секунду для Al ($a = 0,405$ нм, ГЦК, $T_{пл} = 933$ К).

8. Руководствуясь эмпирическими правилами, оцените равновесную концентрацию и частоту скачков вакансий при $T = T_{пл}$ и $T = 0,3T_{пл}$, а также температуру, при которой атомы при самодиффузии совершают один скачок в секунду для Cu ($a = 0,36$ нм, ГЦК, $T_{пл} = 1357$ К).

9. Руководствуясь эмпирическими правилами, оцените равновесную концентрацию и частоту скачков вакансий при $T = T_{пл}$ и $T = 0,6T_{пл}$, а также температуру, при которой атомы при самодиффузии совершают один скачок в секунду для Ni ($a = 0,35$ нм, ГЦК, $T_{пл} = 1728$ К).

10. Руководствуясь эмпирическими правилами, оцените равновесную концентрацию и частоту скачков вакансий при $T = T_{пл}$ и $T = 0,4T_{пл}$, а также температуру, при которой атомы при самодиффузии совершают один скачок в секунду для Pb ($a = 0,50$ нм, ГЦК, $T_{пл} = 600$ К).

11. Фишер полагал, что коэффициент диффузии по границам много больше, чем в объеме зерен ($D_{гз} \gg D$), соответственно концентрация в границе также больше, чем в объеме на одном и том же расстоянии u от поверхности ($c_{гз} > c$). Исследуется диффузия никеля по границам зёрен меди. После отжига в течение 20 часов при 700°C наблюдали линейную зависимость $\ln I$ – активности тонкого слоя, находящегося на расстоянии u от поверхности – от глубины u . Тангенс угла наклона этой зависимости к оси u составил $\text{tg}\alpha = -0,05 \text{ мкм}^{-1}$. Оцените коэффициент зернограницной диффузии Ni в Cu в модели Фишера [5].

12. Толстый медный провод покрыт тонким (20 мкм) слоем серебра для защиты от окисления. Рассчитайте время, за которое медь пройдёт сквозь слой серебра по объёму и по границам зёрен при 200°C ? Данные о коэффициенте объёмной диффузии ($D_{Ag\beta}$) при-

ведены в таблице; относительно зернограницной диффузии данных нет.

13. Цинк диффундирует в алюминии (38° граница наклона $\langle 110 \rangle$). После отжига в течение 200 часов при 225°C фишеровская глубина $L = 113$ мкм, а после 75 часов при 325°C $L = 68$ мкм. Рассчитайте коэффициенты зернограницной диффузии ($\delta D'$) при обеих температурах и оцените энергию активации E' .

14. При каком условии путь диффузии по границе (фишеровская длина L) может уменьшаться с увеличением температуры?

15. Измерены углы при вершине изоконцентрационных профилей при диффузии по индивидуальной границе зерна цинка в алюминии. При температурах 225°C и 325°C углы составили $1,5$ и 23 градуса после 100 часов отжига. Рассчитайте $\delta D'$ при двух температурах.

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

а) основная литература:

1. *Диффузия*: учебно-методическое пособие по курсу Общая физика / П.В. Попов. — М.: МФТИ, 2016, 94 с.

https://mipt.ru/education/chair/physics/S_II/method/diff_full.pdf

2. *Х. Мерер*. Диффузия в твердых телах: учебно-справочное руководство / Пер. с англ. под ред. Е.Б. Якимова и В.В. Аристова/ Х. Мерер. — Долгопрудный: Интеллект, 2011, 536 с.

3. *Б. С. Бокштейн*. Диффузия атомов и ионов в твердых телах / Б.С. Бокштейн, А.Б. Ярославцев. — М.: МИСИС, 2005, 362 с.

4. *А.А. Кузьминых*. Диффузия в металлах и сплавах : учеб. пособие / А.А. Кузьминых, В.З. Бихбулатова. — Уфа: УГАТУ, 2006, 58 с.

б) дополнительная литература:

1. *Б.С. Бокштейн*. Диффузия в металлах, М.: Metallurgia, 1978, 249 с.

2. Большой энциклопедический словарь / гл. ред. А.М. Прохоров. — М.: Изд-во «Большая Российская энциклопедия», — СПб.: «Норинт», 1997.

3. *Р.М. Имаев*. Диффузия в металлах : учеб. пособие / Р.М. Имаев. — Уфа: УГАТУ, 2000, 103 с.

4. *И.Н. Бекман*. Математика диффузии. : учеб. пособие, М.: «ОнтоПринт» 2016, 400с.

5. Диффузия в твердых телах: учеб.-метод. комплекс дисцип. [Электронный ресурс]/ сост. Б.С. Бокштейн, В.А. Есин, А.О. Родин. — М.: Изд. Дом МИСИС, 2010. — 125 с.

в) перечень ресурсов сети «интернет»

— Электронная библиотека Российской Государственной Библиотеки (РГБ): <http://www.rsl.ru/>

- Мировая цифровая библиотека: <http://wdl.org/ru>
- Европейская цифровая библиотека Europeana: <http://www.europeana.eu/portal>
- Свободная энциклопедия Википедия: <https://ru.wikipedia.org>
- Электронная библиотека учебников: <http://studentam.net>
- Словари и энциклопедии на Академике: <http://dic.academic.ru>
- Электронная библиотека IQlib: <http://www.iqlib.ru>
- <http://metaltrade.ru/abc/a.htm>
- <http://www.all-fizika.com>

Приложение 1

Таблица 4

Диффузионные характеристики для металлов

Растворенное вещество	Растворитель	D_0 (м ² /с)	Q (кДж/моль)
Углерод	ГЦК железо	$20 \cdot 10^{-6}$	142
Углерод	ОЦК железо	$220 \cdot 10^{-6}$	122
Железо	ГЦК железо	$22 \cdot 10^{-6}$	268
Железо	ОЦК железо	$200 \cdot 10^{-6}$	240
Никель	ГЦК железо	$77 \cdot 10^{-6}$	280
Магний	ГЦК железо	$35 \cdot 10^{-6}$	282
Цинк	Медь	$34 \cdot 10^{-6}$	191
Медь	Алюминий	$15 \cdot 10^{-6}$	126
Медь	Медь	$20 \cdot 10^{-6}$	197
Серебро	Серебро	$40 \cdot 10^{-6}$	184
Углерод	Гексагональный титан	$511 \cdot 10^{-6}$	182

Приложение 2

Таблица 5

Диффузионные характеристики для неметаллов

Растворенное вещество	Растворитель	D_0 (м ² /с)	Q (кДж/моль)
Al	Al ₂ O ₃	$2,8 \cdot 10^{-6}$	477
O	Al ₂ O ₃	0,19	636
Mg	MgO	$24,9 \cdot 10^{-6}$	330
O	MgO	$4,3 \cdot 10^{-9}$	344
Ni	MgO	$1,8 \cdot 10^{-9}$	202
Si	Si	0,18	460
Ge	Ge	$1,08 \cdot 10^{-3}$	291
B	Ge	$1,1 \cdot 10^3$	439

Приложение 3

Функция ошибок

Функция ошибок (функция Лапласа или интеграл вероятности) это неэлементарная функция, возникающая в теории вероятностей, статистике и теории дифференциальных уравнений в частных производных:

$$\operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt$$

Дополнительная функция ошибок, определяется через функцию ошибок:

$$\operatorname{erfc} x = 1 - \operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt$$

Функция ошибок нечётна:

$$\operatorname{erf}(-x) = -\operatorname{erf}(x)$$

Справедливы следующие соотношения:

$$\operatorname{erf}(0) = 0; \quad \operatorname{erf}(\infty) = 1;$$

Производная функции ошибок выводится непосредственно из определения функции:

$$\frac{d \operatorname{erf} x}{dx} = (2 / \sqrt{\pi}) \exp(-x^2)$$

Вторая производная функции ошибок:

$$\frac{d^2 \operatorname{erf} x}{dx^2} = -(4 / \sqrt{\pi}) x \exp(-x^2) \text{ и т.д.}$$

Функция ошибок не может быть представлена через элементарные функции, но, разлагая интегрируемое выражение в ряд Тейлора и интегрируя почленно, мы можем получить её представление в виде ряда. Обозначим:

$$a^k \operatorname{erfc}(x) = \int_x^{\infty} a^{k-1} \operatorname{erfc}(t) dt,$$

где $k=1, 2, 3, \dots$, причём $a^0 \operatorname{erfc}(x) = \operatorname{erfc}(x)$. Тогда, интегрируя по частям, получим:

$$a^1 \operatorname{erfc}(x) = \int_x^{\infty} \operatorname{erfc}(t) dt = \pi^{-1/2} \exp(-x^2) - x \operatorname{erf}(x)$$

$$a^2 \operatorname{erfc}(x) = 1/4[(1+2x^2)\operatorname{erfc}(x) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} x \exp(-x^2)]$$

$$a^2 \operatorname{erfc}(x) = 1/4[\operatorname{erfc}(x) - 2xa \exp(x)]$$

Общая формула: $2ka^k \operatorname{erfc}(x) = a^{k-2} \operatorname{erfc}(x) - 2xa^{k-1} \operatorname{erfc}(x)$

Отсюда следует, что:

$$a^k \operatorname{erfc}(0) = 1/2^k \Gamma(\frac{k}{2} + 1)$$

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k x^{2k+1}}{(2k+1)k!} \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} (x) - \frac{2}{3\sqrt{\pi}} x^3 + \frac{2}{10\sqrt{\pi}} x^5 - \dots$$

При малых значениях аргумента ($x \ll 1$) функцию ошибок можно разложить в ряд и ограничиться несколькими членами:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k x^{2k+1}}{(2k+1)k!} \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} (x) - \frac{2}{3\sqrt{\pi}} x^3 + \frac{2}{10\sqrt{\pi}} x^5 - \dots$$

При больших значениях аргумента x :

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-x^2) \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{2x^3} + \frac{1 \cdot 3}{2^2 x^5} - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2^3 x^7} + \dots \right)$$

Таблица 6

Функция ошибок

x	0	1	2	3	4	5	6	7
0,0	0,00000	0,01128	0,02256	0,03384	0,04511	0,05637	0,06762	0,07886

x	0	1	2	3	4	5	6	7
0,1	0,11246	0,12362	0,13476	0,14587	0,15695	0,16800	0,17901	0,18999
0,2	0,22270	0,23352	0,24430	0,25502	0,26570	0,27633	0,28690	0,29742
0,3	0,32863	0,33891	0,34913	0,35928	0,36936	0,37938	0,38933	0,39921
0,4	0,42839	0,43797	0,44747	0,45698	0,46623	0,47548	0,48466	0,49375
0,5	0,52050	0,52924	0,53790	0,54646	0,55494	0,56332	0,57162	0,57982
0,6	0,60386	0,61168	0,61941	0,62705	0,63459	0,64203	0,64938	0,65663

Приложение 4

Таблица 7

Значения $c/c_0 = 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ для различных значений $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$

c/c_0	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	c/c_0	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	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

Приложение 5

Таблица 8

Эмпирические корреляции между параметрами самодиффузии и температурой плавления для металлов с различной решеткой.

Металл	Структура	D_0 , см ² /с	ΔH_D , эВ	$\Delta H_D/T_{пл}$, эВ/К	$\Delta H_D/L_{пл}$
Au	ГЦК	0,09	1.8	$1,5 \cdot 10^{-3}$	13,2
Ag	ГЦК	0,4	1.9	$1,6 \cdot 10^{-3}$	16,2
Cu	ГЦК	0,2	2.0	$1,5 \cdot 10^{-3}$	15,2
Ni	ГЦК	1,9	2.9	$1,7 \cdot 10^{-3}$	15,6
γ -Fe	ГЦК	0,4	2.8	$1,6 \cdot 10^{-3}$	17,4
W	ОЦК	1,9	5.6	$1,6 \cdot 10^{-3}$	16,9
γ -Fe	ОЦК	2,0	2.5	$1,4 \cdot 10^{-3}$	15,5
Nb	ОЦК	1,3	4.1	$1,5 \cdot 10^{-3}$	14,8
Na	ОЦК	0,24	0.5	$1,3 \cdot 10^{-3}$	16,7
Mg	ГПУ	1,3	1.4	$1,5 \cdot 10^{-3}$	18,5

$$D = D_0 \exp(-\Delta H_D / kT)$$

Отношение энтальпии активации ΔH_D к температуре плавления $T_{пл}$ или теплоте плавления $L_{пл}$ практически постоянно.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	2
Общие рекомендации к выполнению работ.....	3
Теоретические основы.....	5
Примеры решения задач.....	24
Задания для самостоятельных работ.....	30
Задачи для контрольной работы.....	36
Рекомендательный библиографический список	39
Приложения.....	40
Содержание.....	44