

VASTASTIKDIFUSIOON METALLISÜSTEEMIDES

ACTA UNIVERSITATIS TALLINNENSIS

Realia et Naturalia

SARJA KOLLEGIUM

Mihkel Kangur (Tallinna Ülikooli Ökoloogia Instituut)

Mihkel Koel (Tallinna Tehnikaülikool)

Tiit Land (Tallinna Ülikool)

Romi Mankin (Tallinna Ülikool)

Hannes Palang (Tallinna Ülikool)

Margus Pensa (Tallinna Ülikool)

Ruth Shimmo (Tallinna Ülikool)

Jüri Siigur (Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut)

Raivo Stern (Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut)

Tallinna Ülikool

Ülo Ugaste

VASTASTIKDIFUSIOON METALLISÜSTEEMIDES

TLÜ Kirjastus
Tallinn 2015



ACTA Universitatis Tallinnensis

Acta Universitatis Tallinnensis. Realia et naturalia

Ülo Ugaste

Vastastikdifusioon metallisüsteemides

Raamatu väljaandmist on toetanud Robert Kitt,
Swedbank ASi juhatuse esimees

Kujundanud ja küljendanud Sirje Ratso
Sarja makett: Rakett

Autoriõigus: Ülo Ugaste, 2015

Autoriõigus: Tallinna Ülikooli Kirjastus, 2015

ISSN ISSN 2461-1875

ISBN 978-9985-58-797-3

TLÜ Kirjastus

Narva mnt 25

10120 Tallinn

www.tlupress.com

Trükk: Pakett

SISUKORD

Eessõna	7
Sissejuhatus	11
1. Vastastikdifusiooni fenomenoloogilise teooria alused	
1.1. Vastastikdifusioon ja pöördumatute protsesside termodünaamika	19
1.2. Vastastikdifusiooni fenomenoloogilise teooria põhivõrrandid	23
1.3. Efektiivsetel vastastikdifusioonitegurite kasutamisel põhinev teooria.....	29
1.4. Partsiaalsed difusioonitegurid ja Darkeni teooria	33
1.5. Difusioonivõrrandi lahendid tüüpilistel vastastikdifusiooni katsete ääretingimustel	37
1.6. Vastastikdifusiooni intensiivsuse sõltuvus temperatuurist.....	48
2. Difusioonitegurite eksperimentaalse määramise meetodid	
2.1. Difusioonitsoonitsooni eksperimentaalne uurimine. Röntgenspektraalmikroanalüüs	53
2.2. Vastastikdifusiooniteguri arvutamine binaarsetes süsteemides. Matano graafiline meetod	62
2.3. Kirkendalli efekti eksperimentaalse uurimise meetodid. Partsiaalsed vastastikdifusioonitegurid	73
2.4. Vastastikdifusioonitegurite eksperimentaalse määramise meetodid mitmekomponendilistes süsteemides	79
2.5. Vastastikdifusiooni temperatuurisõltuvuse eksperimentaalne uurimine	86
3. Vastastikdifusioon binaarsetes tahketes lahustes	
3.1. Vastastikdifusiooni eksperimentaalse uurimise tulemustest binaarsetes metallisüsteemides	93
3.2. Vastastikdifusiooniteguri kontsentratsioonisõltuvus komponentide piiramatul vastastikuse lahustuvusega süsteemides	95
3.3. Vastastikdifusiooniteguri kontsentratsioonisõltuvus piiratud lahustuvusega tahketes lahustes	104
3.4. Vastastikdifusiooniteguri seosest sulami tahkumistemperatuuriga (<i>solidus</i>).....	114
3.5. Vastastikdifusiooniteguri seos süsteemi termodünaamiliste omaduste ja komponentide omadifusiooniteguritega.....	121
3.6. Kirkendalli efekt ja partsiaalsed difusioonitegurid.....	129
3.7. Vastastikdifusiooniga kaasnevad nähtused. Vastastikdifusiooni eksperimentaalse uurimise tulemuste täpsusest	136

4. Vastastikdifusioon mitmefaasilistes binaarsetes süsteemides	
4.1. Vastastikdifusiooni eksperimentaalse uurimise metoodilisi iseärasusi mitmefaasilistes süsteemides	140
4.2. Vastastikdifusiooniteguri kontsentratsioonisõltuvus intermetallilistes faasides	149
4.3. Vastastikdifusioon kitsa homogeensusintervalliga faase sisaldavates süsteemides.....	156
4.4. Vastastikdifusiooni iseärasused faasisiirete läheduses.....	163
4.5. Kirkendalli efekt mitmefaasilistes difusioonitsoonides. Kirkendalli tasandi bifurkatsioon.....	176
5. Faasikihtide kasvu kineetika mitmefaasilistes binaarsetes süsteemides	
5.1. Faasikihtide vaheline vastastiktoime difusioonitsoonis	182
5.2. Faasipiirete nihkumine difusioonitsoonis. Faasikihtide kasvu kiirus	185
5.3. Faasikihtide kasvukonstant ja selle sõltuvus kasvutingimustest.....	190
5.4. Faasikasvu kineetika põhivalem.....	195
5.5. Faasikasvu aktivatsioonienergia seos vastastikdifusiooni aktivatsioonienergiaga	200
5.6. Faasisiirete mõju faasikihtide kasvu kineetikale.....	206
6. Vastastikdifusioon mitmekomponendilistes metallisüsteemides	
6.1. Vastastikdifusiooni eksperimentaalse uurimise meetodite rakendamine mitmekomponendilistes süsteemides.....	218
6.2. Vastastikdifusiooni eksperimentaalse uurimise tulemusi mitmekomponendilistes süsteemides	220
6.3. Vastastikdifusioon süsteemis Co-Fe-Ni	230
6.4. Vastastikdifusioon süsteemis Cu-Fe-Ni.....	241
6.5. Difusioonitee seos efektiivsete vastastikdifusiooniteguritega ja süsteemi termodünaamiliste omadustega kolmekomponendilistes süsteemides. Suhtelised kontsentratsioonid ja nende kasutamine difusioonitee omaduste analüüsimisel	253
6.6. Difusioonitee teoreetilise kirjeldamise probleem. Entropia tootluse minimumi printsiip	262
Järelsõna	268
Lisad	
1. Difusiooniprofilide arvutamine kahe- ja kolmekomponendilistes süsteemides Boltzmanni lahendi abil	272
2. Vastastikdifusiooni meetodi rakendamine metallisüsteemide faasidiagrammide kindlaksmääramisel	286
3. Omadifusioonitegurite empiirilisi seaduspärasusi binaarsetes süsteemides.....	294
Kirjandus	303
Terminid ja tähistused	327

EESSÕNA

Difusiooniprotsesside uurimine metallisüsteemides on viimastel aastakümnetel üha laienenud, mis on seotud eelkõige sellega, millist märkimisväärt rolli need protsessid paljudes uuema aja tehnikas ja tehnoloogias mängivad. On ilmunud mitmetes keeltes terve rida sellele probleemile pühendatud monograafiaid, teatmikke ja kõrgkoolidele mõeldud õpikuid, märkimata kümnetesse tuhandetesse küündivat hulka erialaseid artikleid mitmesugustes laia levikuga rahvusvahelistes ajakirjades. Neis on käsitletud difusioonialaste uurimuste põhilisi tulemusi erinevatest aspektidest. Huvi difusiooninähtuste vastu tahketes metallides on tegelikult sama vana kui füüsikaline metallurgia ja materjaliteadus ning see huvi on tekkinud ühtaegu nii rakenduslikust kui ka puhtteaduslikust küljest. Teadmised difusioonist aitavad mõista paljusid mikrostruktuurseid muutusi, mis leiavad tahkistes aset kõrgendatud temperatuuridel, kuid samas võimaldab difusiooninähtuste uurimine rohkem teada saada ka sellest, *kuidas aatomid liiguvad* tahkes kehas.

Mitmekesistest difusiooninähtuste ilmingutest metallisüsteemides on eriti tähtsad vastastikdifusiooni protsessid (ingl. k. *interdiffusion*, vene k. *взаимная диффузия*), mis on esile kutsutud aine keemilise koostise ruumilisest ebaühtlusest. Vastastikdifusiooni ehk keemilise difusiooni iseloomulikuks tunnuseks on ajas ja ruumis aine ümberjaotumine, millega kaasneb uute faaside, keemiliste ühendite ja sulamite teke ja kasv, kusjuures nende omadused võivad drastiliselt erineda kontakti viidud ainete omadustest. Mõistagi on sellisel protsessil suur hulk praktilisi rakendusi. Vastastikdifusioon mängib võtmerolli sulamite termilisel töötlemisel, pulbermetallurgias, mikroelektroonika elementide valmistamise tehnoloogias, tahketel elektrolüütidel põhinevates patareides ning paljudes materjali töötlemise protsessides (nt. difusiooniline keevitamine, jootmine, bimetallide valmistamine, komposiitmaterjalide tootmine, sulamite sisepingete maandamine, materjalide pinnale kaitsekihtide tekitamine (tsementiitimine, tsinkimine), sulamite homogeniseerimine). Samas on difusiooninähtused ja sealhulgas eriti vastastikdifusioon üheks metallisulamite olulisemaks „seesmiseks mootoriks“, mis mõjutab metall-konstruktsioonide käitumist kogu nende eksploatatsiooni vältel ja mida tuleb seetõttu arvestada kõikide enam-vähem kõrgetel temperatuuridel funktsioneerivate masinate ja seadmete pikaajalisel kasutamisel. Üheks selliseks oluliseks arvestamist vajavaks omaduseks on näiteks metallisulamite vananemine, mis on otseselt põhjustatud difusioonist.

Metallide ja sulamite vastastikdifusioon on samas küllaltki eksootiline nähtus, kuna ta ilmneb katseliselt tuvastatavana vaid kõrgetel temperatuuridel (tavaliselt kõrgemal kahest kolmandikust metallide või sulamite sulamistemperatuurist). Oma eksootilisusele vaatamata annab eespool öeldu tunnistust vastastikdifusiooni protsesside praktilisest tähtsusest. Kuid huvi selle nähtuse vastu ei piirdu siiski üksnes tehnoloogiliste aspektidega. Vastastikdifusiooni uurimine on oluline reaalsete kristalliliste ainete teooria arengu seisukohalt, sest selle protsessi intensiivsust iseloomustavad para-

meetrid on tihedalt seotud paljude teiste nähtuste kulgemisega tahkistes, nagu näiteks faasisiirded, tahkumine, tahkete sulamite dissipatsioon ja korrastumine, rekristallisatsioon ja palju muud, ning loomulikult ka sulamite endi füüsikaliste omadustega. Samas on vastastikdifusiooni-protsess teatud mõttes proovikiviks ka pöördumatute protsesside teooriale lineaarse termodünaamika lähenduses, mistõttu uuringud selles valdkonnas on tasakaaluläheduse kriteeriumi väljaselgitamiseks väga olulised. Vaatamata käsitletava probleemi – metallide vastastikune difusioon – näilisele „kitsusele“, kujutab see endast samal ajal ka tähtsat osa fundamentaalsest probleemist „reaalsete kristallide füüsika“.

Vastastikdifusiooniga metallisüsteemides seotud nähtuste spekter on isegi sellises suhteliselt kitsas valdkonnas niivõrd lai, et ühes monograafias pole võimalik kõiki sellega seoses olevaid probleeme üksikasjalikult käsitleda. Teatud mõttes on difusioon üldse ja vastastikdifusioon sealhulgas interdistsiplinaarne nähtus, mis esineb peaaegu kõikjal, kus tegemist aatomite ja molekulide soojusliikumise, olgu see siis gaasides, vedelikes või tahkistes. Seetõttu on difusiooninähtusi käsitlevad publikatsioonid enamasti väga spetsiifilised ning puudutavad vaid kitsast valdkonda, kus need nähtused olulist rolli mängivad. Samas on difusiooni fundamentaalsele probleemidele pühendatud süstemaatilisi uurimusi väga vähe, mis on kahtlemata takistuseks selle nähtuse spetsiifiliste ilmingute mõistmisel. Õeldu kehtib mõistagi ka vastastikdifusiooni kohta. Vastastikdifusiooni omapära seisneb selles, et kõigist difusiooninähtustest on see kõige komplitseeritum, kuna peale difusiooni kui sellise aluseks oleva aatomite soojusliikumise on siin protsessi käivitajaks aatomite kontsentratsiooni ruumiline ebaühtlus ning sellest tulenevad termodünaamilised jõud. Seetõttu on vastastikdifusiooni iseärasuste mõistmiseks vaja läbi viia süstemaatilisi ja töömahukaid eksperimentaalseid uuringuid. Fundamentaalseid töid selles valdkonnas on aga arusaadavatel põhjustel tehtud vähe. Seetõttu ei ole põhjust imestada, et difusiooniprotsesse käsitlevates monograafiates on üldiselt vähe ruumi pühendatud vastastikdifusiooni spetsiifilistele probleemidele ning enamasti on püütud anda ülevaadet kõigist difusiooniga seotud nähtusest mingis ühes valdkonnas (näiteks metallides) või mõnest kitsast vaatenurgast lähtuvalt (keemiliste ühendite ja uute faaside tekke või pinddifusiooni kineetika jms). Samal ajal on vastastikdifusiooni probleemid metallisüsteemides väga oluline valdkond, mille kokkuvõtlik käsitlemine monograafilises kirjanduses on aktuaalne ning vajalik ka uute uurimisuundade kindlaksmääramisel.

Vaatamata teema suhtelisele kitsusele laialdaste difusiooniuuringute seas on siiski ka selles valdkonnas aastate jooksul avaldatud nii suurel hulgal erinevate uurimuste tulemusi kirjeldavaid artikleid, et isegi nendest enamvähem põhjaliku ülevaate tegemine ei ole praktiliselt võimalik. Peale kõige muu on nende uurimuste eesmärkide ja samas ka saavutatud tulemuste taseme ja põhjendatuse erinevus üheks põhjuseks, miks tuleb alati teha küllaltki range valik selles osas, milliste küsimuste käsitlemisest loobuda ning millistest mitte. Mõistagi on selline valik subjektiivne ja sõltub suuresti ülevaate tegija kogemustest.

Käesolev raamat ei kujuta endast kiretut ülevaadet vastastikdifusiooni käsitlevatest uuringutest metallisüsteemides, vaid esitab pigem autori nägemuse nende uuringutega seotud probleemidest, kusjuures suuremat

tähelepanu on pööratud teatud objektiivseid asjaolusid silmas pidades eksperimentaalse uurimise meetodilistele küsimustele. Seejuures on püütud esitada võimalikult suurel hulgal eksperimentaalsete uuringute tulemusi nii graafilisel kui – võimaluse korral – ka numbrilisel kujul, andmaks lugejale võimaluse nende andmete kasutamiseks oma praktilises tegevuses. Viimaste esitamisel on praktilistel kaalutustel kasutatud paralleelselt SI-ühikute süsteemile ka varasemates töodes esinenud füüsikaliste suuruste ühikuid. Nii näiteks on paralleelselt absoluutse temperatuuriga kasutatud tavapärasemat Celsiuse temperatuuri, samuti energia ühikuna varemates töodes valdavalt kasutatud kalorit (cal) SI-süsteemi džauli (J) asemel, säilitamaks niiviisi raamatus esitatud ning originaalartiklites toodud andmete suuremat homogeensust. Seda kõike lootuses, et nende ühikute ümberarvutamine vajaduse korral ei peaks lugejal tekitama mingeid probleeme. Üldiselt on taotletud, et raamatus kirjeldatud eksperimentaalsed tulemused vastastikdifusiooni kohta metallisüsteemides moodustaksid mingi minimaalse andmebaasi, mis võimaldaks saada ettekujutuse probleemide olemusest ning asendaks mingil määral selles valdkonnas puuduvaid teadmikke.

Materjali esitamise käigus on enamasti viidatud vaid neile allikatele, millest on ammendatud raamatus esitatud eksperimentaalsed andmed, ja neile töödele, mis erinevatel etappidel on suuremal või vähemal määral mõjutanud autori vaateid ja ettekujutust isotermiliste vastastikdifusiooni-protsesside kulgemisest metallisüsteemides ning neid protsesse iseloomustavate füüsikaliste suuruste olemusest. Parema ülevaate saamiseks on kirjanduse nimekiri esitatud eraldi rubriikidena. Esimeses neist (kirjed [1–46]) on nende artiklite täielik bibliograafiline kirje, mis on autori seisukohti ja vaateid läbi aegade kõige rohkem mõjutanud. Teises osas [47–75] on esitatud difusiooniuuringutele pühendatud monograafiad, millega autoril on õnnestunud tutvuda ja mõne koostamisel ka osaleda. Eraldi osana [76–172] on autori osalusel valminud difusioonialaste artiklite nimistu, mis võimaldab lugejal saada paremat ülevaadet autori enda tegevusest selles vallas. Viimasest rubriigist leiab lugeja tavalisi viiteid allikatele, millest monograafia kirjutamisel on ammendatud täiendavat informatsiooni.

Raamat on pühendatud peamiselt vastastikdifusiooni eksperimentaalse uurimise probleemidele ja tulemustele. Teooriat on käsitletud vaid niivõrd, kui see on oluline ja hädavajalik katsetulemuste töötlemise ja lahtimõtestamise jaoks ning efektiivsete katsete väljatöötamiseks. Raamatu esimeses peatükis on antud lühiülevaade vastastikdifusiooni fenomenoloogilisest teoriast, mis on eksperimentaalsete uuringute aluseks ning mis on ka vastastikdifusiooni protsessi füüsikalise olemuse mõistmisel olulisemaks abivahendiks. Edasi on käsitletud sellel teorial põhinevaid vastastikdifusiooni eksperimentaalse uurimise meetodeid ning nende meetodite kasutamisega seotud probleeme. Kolmas peatükk kujutab endast vastastikdifusiooni eksperimentaalsete uuringute tulemuste kriitilist analüüsi lihtsaimates, komponentide piiramatul vastastikusel lahustuvusega binaarsetes metallisüsteemides; käsitletud on ka mõningate teoreetiliste järelduste paikapidavust ning vastastikdifusiooniteguri kontsentratsioonisoolevuse empiirilisi seoseid sulamite tahkumistemperatuuriga. Neljas ja viies peatükk on pühendatud vastastikdifusiooni eksperimentaalsete uuringute tulemustele mitmefaasilistes binaarsetes metallisüsteemides. Kui neljandas peatükis on põhitähelepanu osutatud vastastikdifusiooni protsessi iseärasustele neis

süsteemides ning vastastikdifusiooni teguri kontsentratsiooni- ja temperatuurisõltuvuse uuringute tulemustele, siis viies peatükk käsitleb täielikult faasikihtide kasvu kineetikaga seotud küsimusi mitmefaasilistes süsteemides. Kuues – viimane – peatükk kirjeldab vastastikdifusiooni uurimise hetkeseisu mitmekomponendilistes metallisüsteemides. Siin on antud ülevaade selles vallas saadud eksperimentaalsetest tulemustest ning käsitletud ka käesoleval ajal eriti aktuaalseid vastastikdifusiooni eksperimentaalse uurimise meetodilisi probleeme mitmekomponendilistes süsteemides.

Lisadesse 1–3 on paigutatud mõningate põhiteemaga seotud spetsiifiliste probleemide lahendusi, mis on publitseeritud väiksema levikuga ajakirjades või kogumikes, kuid mis võivad pakkuda huvi probleemi olemusse sügavamalt tungida soovivale lugejale.

Kuna vastastikdifusiooni protsesside uurimise ajalugu on suhteliselt lühike ja vaidlusaluseid küsimusi on palju, ei ole veel lõplikult välja kujunenud ka vastavat terminoloogiat ei inglise ega vene keeles, eesti keelest rääkimata. Sel põhjusel on autor pidanud vajalikuks lisada lühikese põhiliste vastastikdifusiooniga seotud terminite inglise- ja venekeelsete vastetega nimekirja, mis peaks kaasa aitama eestikeelse terminoloogia väljakujunemisele selles valdkonnas. Raamatu lõpust leiab ka kasutamist leidnud põhiliste füüsikaliste suuruste üldkasutatavad tähistused, hõlbustamaks temaatikale pühendatud artiklite lugemist.

Nii käesoleva raamatu ideelise tausta kui ka praktiliste lahenduste väljatöötamisel on autoril aastate vältel hindamatuks abiks olnud kandidaadi- ja doktoritöö juhendajate, professorite Igor Borisovitš Borovski ja Kirill Petrovitš Gurovi nõuanded ja kriitika ning loomulikult ka minu õpilaste ja kaasautorite toetus. Viimaste hulgast on mul erilist põhjust tänada Valeri Pimenovi ja Juri Zaikinit, kes minu iseseisva uurimistöö algaastail Metallurgia Instituudis Moskvast nõu ja jõuga abiks olid ning kelle kandidaaditöö juhendajaks mul rõõm oli olla. Pikkade aastate vältel on minu toetajateks ja kriitikuteks olnud sellised väljapaistvad teadlased nagu Boris Ljubov, Jevgeni Smirnov, Anatoli Mokrov, Boris Bokštein, Leonid Larikov, Andrei Gusak, Mihail Kurkin ja Frans van Loo, kellele ma olen väga tänulik minu töid ja tegemisi soosiva ja heatahtliku kriitika eest.

Viimastel aastatel on minu ettevõtmiste toetajateks olnud Tallinna Ülikooli loodusteaduste osakonna töötajad, füüsika seminarist osavõtjad, doktorandid ja üliõpilased, kellele ma samuti võlgnen palju tänu. Eriti tahaksin tänada professor Romi Mankinit ja dotsent Ain Ainsaart ning muidugi oma endisi üliõpilasi ning nüüd juba filosoofiadoktoreid Viktoria Širokovat ja Jaanis Priimetsa.

Erilise tänu võlgnen ma aga oma lähedastele – Ivile, Andresele ja Lembile, kes selle raamatu kirjutamise ajal on mind igati toetanud ja igasugustest olmemuredest üle saada aidanud.

SISSEJUHATUS

1896. aastal avaldas professor W. C. Roberts-Austen Londoni Kuningliku Seltsi toimetistes Philosophical Transactions of the Royal Society artikli „On the diffusion in metals“ [1]. Selles artiklis on antud põhjalik ülevaade varasematel aastatel tehtud uuringutest difusiooninähtuste olemasolu kohta nii vedelates kui ka tahketes metallides. Kõige olulisem selles publikatsioonis on aga see, et autori enda poolt tehtud difusioonikatsetes kulla ja seatinaga ilmnes, et vastastikdifusioon nende metallide vahel leiab vaieldamatult aset ka tahkes olekus. See teade jättis kaasaegsetele kahtlemata sügava mulje ning oli suureks stiimuliks difusiooninähtuste edasiseks uurimiseks tahketes metallides. Tolleaegne eksperimentaaltehnika oli suhteliselt algeline ega võimaldanud kuigivõrd korrektselt tuvastada, millised sulamid kahe metalli vastastikdifusioonil difusioonitsoonis moodustuvad, s.t. milline on tegelikult „üleminekutsooni“ struktuur. Samas eeldati, et protsessile on rakendatav sama fenomenoloogiline teooria, mis oli välja töötatud vedelike difusiooni jaoks ja leidnud kajastamist A. Ficki tuntud artiklis „On liquid diffusion“ [2]. Need nn. Ficki seadused said aluseks ka juba artiklis [1] saadud tulemuste analüüsil ja difusioonitegurite suuruse hindamisel. Kõige selle juures jäi aga arusaamatuks, kuidas saavad ained teineteisesse tungida tahkes olekus, kus erinevalt vedelikest ei saa aatomid „vabalt“ üksteise suhtes liikuda, vaid ainult võnkuda teatud tasakaaluasendite suhtes. On mõistetav, et selles küsimuses tekkis kohe suur diskussioon, kus ühest küljest asetati kahtluse alla tahkete metallide vahelise vastastikdifusiooni eksperimentide tulemused, teisest küljest aga püüti hinnata aatomite kohavahetuse võimalike teoreetiliste mehhanismide tõenäosust. See kõik stimuleeris jätkama eksperimentaalseid uuringuid ning täiustama katsemetoodikat. Uued katsed kinnitasid aga jätkuvalt vastastikdifusiooni olemasolu tahkete ainete vahel ning kahe metalli vahelises difusioonitsoonis tekkinud kontsentratsioonijaotust sai juba võrrelda nn. Ficki teise seaduse ehk lihtsalt difusioonivõrrandi lahendit eksperimentaalselt mõõdetuga. Seejuures ilmnes aga varsti, et kontsentratsioonikõverate üha täpsema kindlaksmääramise juures ei ühti eksperimentitulemused difusioonivõrrandi lahendiga eeldusel, et difusioonitegur on konstantne. Täiustatud eksperimentaaltehnika abil teostatud katsetes näitasid Grube ja Jedele 1932. aastal [173], et difusioonitegur ei ole konstantne ning sõltub märkimisväärselt kontsentratsioonist. Sellele järeldusele tulid autorid kaudsete hinnangute alusel, sest korralikku katsetulemuste analüüsi ei olnud võimalik teha difusioonivõrrandi analüütilise lahendi puudumise tõttu [173–174]. Difusioonivõrrandi formaalne lahend mittekonstantse difusiooniteguri korral oli antud küll juba L. Boltzmanni artiklis [3], kuid selle kasutamine katsetulemuste analüüsiks osutus võimatuks, kuna see kujutas endast integraalvõrrandit, kus tundmatu koordinaadist sõltuv difusioonitegur oli integraali märgi all ning selle väärtust ei saanud eksperimentitulemuste alusel hinnata.

Uue hingamise selle probleemi lahendamisse andis 1933. aastal jaapani füüsik C. Matano, kes oma artiklis [5] näitas, et Boltzmanni poolt antud

standardsetele alg- ja ääretingimustele vastavat difusioonivõrrandi teisen- dust saab rakendada nii, et sellest avaldatud vastastikdifusioonitegur väljenduks eksperimentaalse kontsentratsioonikõvera elementide abil. Matano valem sisaldas tuletist ja integraali katseliselt mõõdetud kontsent- ratsioonikõverast, mida oli võimalik leida selle kõvera graafilise diferentsee- rimise ja integreerimise teel. Need operatsioonid on teatavasti küll suhteliselt ebatäpsed ning sõltuvad suurel määral ka tegija hoolikusest ja kogemustest, kuid vaatamata sellele avas Matano meetod uue lehekülje metallide vastastikdifusiooni eksperimentaalse uurimise ajaloos. Kuigi graafilise arvu- tamisega olid seotud teatavad probleemid, õnnestus nüüd selle meetodi abil siiski põhimõtteliselt korrektselt eksperimentaalselt kindlaks määrata vastastikdifusiooniteguri sõltuvus kontsentratsioonist ja analüüsida sellest tulenevaid järeldusi. Samas püüti ka graafilist arvutamist parendada mõningate analüütiliste protseduuride abil (Halli asümptootiline meetod [175], Barody interpolatsiooni meetod [176] jt.). Igatahes stimuleeris Matano meetodi kasutuselevõtmine koos võimalike katsevigade ja nende vähendamise võimaluste analüüsiga järgnevatel aastatel suuresti vastastik- difusiooni eksperimentaalset uurimist metallisüsteemides. Sellist vastastik- difusiooniteguri kontsentratsioonisõltuvuse arvutusmetoodikat koos sellega kaasnevat eksperimentaalse kõvera töötlemist ning Boltzmanni lahendi tingimustele vastavuse praktilist väljaselgitamist nimetataksegi tihti Matano- Boltzmanni analüüsiks/meetodiks ning see on jäänud siiani vastastik- difusiooni eksperimentaalse uurimise metoodika alustalaks.

Üheks difusiooniuringute versta-postiks said ka L. Onsageri tööd, millest eriti oluliseks võib pidada ajakirjas Physical Review 1931. aasta detsembris ilmunud artiklit „Reciprocal relations in irreversible processes. II“ [4]. Selles artiklis on mikroskoopiliste protsesside pööratavusest tuletatud üldised nn. vastastikkuse suhted (neid nimetatakse sageli ka Onsageri vastastikkuse relatsioonideks), mis on rakendatavad sellistele ülekandeprotsessidele nagu soojus- ja elektrijuhtivus ning difusioon. Onsageri teooria üheks põhiliseks väiteks on ülekandeprotsesside vastastikkuse sõltuvuse olemasolu – nii näi- teks kutsub soojusjuhtivus (energiaülekanne) esile difusiooni (massiüle- kande) ja vastupidi jne. Onsageri teooria tähtsus seisneb selles, et see avas uue horisondi tasakaalulähedaste pöördumatute protsesside seaduspära- suste mõistmisel, mille kõik aspektid ei ole käesolevalgi ajal veel täielikult selged.

Samal ajal jätkus teadusajakirjades tõsine diskussioon difusiooni mehha- nismide üle tahketes metallides ja tahkistes üldse, sest teoreetilised hinnangud ei andnud piisavalt rahuldavat vastust küsimusele, kuidas on võimalik seletada aatomite nii suurt „läbitungimisvõimet“, nagu seda eksperimentaalselt tuvastatud oli. Nii ümberpaigutumise ringmehhanism kui ka vahetu kohavahetusmehhanism ei suutnud kuidagi seletada nii suurt aatomite ühest ainest teise tungimise kiirust, nagu seda katseliselt tuvastatud oli. Ka vakantsmehhanism, s.t. aatomite liikumine kristallvõre vakantsete sõlmede kaudu, vahetades viimastega hüppeliselt kohta, ei andnud samuti paremat seletust, sest nagu kristallide struktuuri uurimised näitasid, oli vakantside ehk tühimike arv tavalistel temperatuuridel kaduvväike. Hilisemad vakantside tekkemehhanismi uuringud (Shottky ja Frenkeli vakantside teooria) küll näitasid, et kristallvõre vakantside tekke tõenäosus suureneb temperatuuri kasvades eksponentsiaalselt, ei suuren-

danud esialgu need tulemused veel optimismi difusiooni vakantsmehhanismi edukuses.

Tõeliselt revolutsiooniliseks osutusid aga ühe suhteliselt lihtsa ja praktiliselt „põlvel“ tehtud katse tulemused, mida nüüd tuntakse Kirkendalli efekti nimetuse all. Iseenesest on selle efekti avastamislugu küllaltki intriigeriv ja isegi dramaatiline. Oma akadeemilise karjääri jooksul publitseeris Ernest Kirkendall vaid kolm artiklit tsiingi difusioonist α -messingus, kaks neist ilmusid II maailmasõja ajal (1939 ja 1942) ning kuigi need sisaldasid hulganisti huvitavaid ideid, ei leidnud nad siiski piisavat tähelepanu. Alles kolmas artikkel [6], mis ilmus 1947. aastal, osutus tõeliselt epohhaalseks. Selles artiklis esitasid Kirkendall ja tema üliõpilane Alice Smigelskas eksperimentide tulemused difusiooniprotsessist, mis leidis aset messingu (70 massi%Cu, 30 massi%Zn) ja puhta vase vahel. Nendes katsetes oli risttahukakujulisele (pindlaga 180 x 19 mm²) hoolikalt poleeritud messinguploki mõlemale küljele paigutatud 130-mikromeetrilise diameetriga molübdeenist traati (inertset markerit, mis difusiooniprotsessis molübdeeni kõrget sulamistemperatuuri silmas pidades ei osalenud). Messinguplokk kaeti hiljem elektrolüütiliselt 2,5 mm paksuse vase kihiga. Sellist kompositsiooni lõõmutati seejärel temperatuuril 785 °C erinevatel ajavahemikel (suurusjärgus 100 tundi). Pärast igat lõõmutamist lõigati risttahukast teatud osa edaspidise analüüsi jaoks ning ülejäänud osaga jätkati lõõmutamist, mis kestis kokku 1300 tundi. Pärast viimase osa lõõmutamist eksperiment lõpetati ning asuti saadud proove analüüsima. Analüüs näitas, et molübdeenist traadid olid aja jooksul nihkunud sissepoole, s.t. nende omavaheline vahemaa oli vähenenud, kusjuures see vähenemine oli toimunud aja suhtes paraboolselt ehk võrdeliselt ruutjuurega ajast. Sellest tulemusest sai järeldada ainult seda, et Cu ja Zn aatomid difundeerisid erineva kiirusega ning et kiiremini „seestpoolt välja“ difundeerinud Zn aatomid põhjustasidki lahustumatute Mo-traatide nihkumise „sissepoole“.

See oli selle aja kohta täiesti uus järeldus, mis nõudis mitmete seisukohtade revideerimist ning oli selge, et nende tulemuste aktsepteerimine ei saanud toimuda valutult. Nimetatud artikkel oli esitatud publitseerimiseks ajakirja Transaction of American Institute of Metal Engeneering (AIME) toimetusse juba aprillis 1946, kuid jäi esialgu toimetuse poolt aktsepteerimata. Sel ajal tuntud ja tunnustatud metallurgia ja metallograafia eriteadlane prof. R. Mehl oli ajakirja peatoimetajaks ning tema vaated vakantsmehhanismi ja inertsete markerite nihkumise võimaluste kohta difusioonitsoonis olid rangelt eitavad. Vastuväited Kirkendalli artikli suhtes on kokku võetud tema tuntud seisukohavõtus [7]:

„Kui see oleks tõsi, siis see „Kirkendalli efekt“ sunniks suuresti muutma mitte ainult difusiooniandmete käsitlemist, vaid ka difusioonimehhanismi teooriat. Sel juhul ei oleks, näiteks, enam võimalik esitada difusiooni andmeid tahketes asenduslahustes ühe teguri abil mõlema metalli aatomite jaoks, vaid peaks näitama kaht tegurit, mõlema kahe metalli aatomite jaoks eraldi.“

Prof. Mehl keeldus Kirkendalli artiklit avaldamast ning vaid tänu viimase sõprade tugevale survele see siiski järgmisel aastal avaldati. Kuid professor jäi ikkagi kahtlema selles, kas Kirkendallil oli õigus või mitte, ning pärast artikli publitseerimist võttis ta koos Brasiiliast pärit doktorandi L. C. C. da Silvaga ette süstemaatilisi vastastikdifusioonile ja markerite nihkumise

uurimisele pühendatud eksperimente mitmetes binaarsete süsteemide difusioonipaarides ja mitte ainult paaris Cu-*a*-messing, vaid ka süsteemides Cu-Ni, Cu-Au, Ag-Au, Cu - *a*-tahke lahus jt. (vt. nt. [12]). Need uuringud tõestasid vastupidiselt Mehli ootustele, et Kirkendalli efekt leiab aset kõikides süsteemides, mis omakorda andis kinnitust sellele, et komponentide difusiooniline liikuvus ei saa olla ühesugune ning vastastikdifusiooni kirjeldamisel asenduslahustes peaks tõepoolest „näitama kaht tegurit, mõlema kahe metalli aatomite jaoks eraldi“.

Kirkendalli efektile leidus otsekohe ka toetajaid. Juba 1948. aastal ilmus L. Darkeni artikkel „Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems” [8], milles autor andis teoreetilise põhjenduse Kirkendalli efektile, ehitades üles fenomenoloogilise teooria, milles ühe difusiooniteguri asemel oli kasutusele võetud binaarse süsteemi komponentide jaoks omavahel mittevõrdsed partsiaalsed difusioonitegurid. Samas leidis toetust ka vastastikdifusiooni vakantsmehhanism, mille teoreetilisi põhjendusi on eredalt väljendatud F. Seitzi prestiižikas füüsikaajakirjas *Physical Review* samal, 1948. aastal avaldatud artiklis „On the theory of vacancy diffusion in alloys“ [9].

Avaliku tunnustuse osaliseks sai Kirkendalli efekt aga alles oktoobris 1950 ühel difusiooniseminaril Chicagos. Frederick Seitz [9] ja Lawrence Darkeni uus teooria [8] toetasid mõlemad sulami komponentide difusioonitegurite erinevuse ideed ning Mehl pidi tunnistama oma eksimust ja nõustuma Kirkendalli efekti olemasoluga. Aastaid hiljem ta isegi vabandas Kirkendalli ees ning lisas, et ta sooviks vaid, et ka temal oleks selline tähtis omanimeline efekt.

Metallide difusiooni vakantsmehhanismi ja Darkeni teooria võidukäik tekitasid suurt huvi nii vastastikdifusiooniprotsessi teooria kui ka selle eksperimentaalse uurimise vastu järgnevatel aastatel. Münsteri ülikooli füüsikalise keemia professori Wolfgang Seithi 1955. aastal ilmunud monograafia „Diffusion in Metallen. Platzwechselreaktionen“ [47], mille esmatrükk oli ilmunud juba 1939. aastal, annab tolle aja kohta üksikasjaliku ja süstematiseeritud ülevaate difusiooniprotsessi uurimise tulemustest metallides ja sulamites. Seejuures, nagu märgib autor raamatu eessõnas, oli viimastel aastatel saavutatud märkimisväärsed tulemused metallide difusiooni vallas lausa nõudnud raamatu uue redaktsiooni väljatöötamist. Münsteri koolkond (W. Seith, T. Heumann, H. Mehrer) on ka edaspidi säilitanud juhtiva positsiooni difusiooniuuringute valdkonnas. Oma monograafias on prof. Seith andnud kriitilise ülevaate tolleaegsetest vaadetest valdkonnas ning püüdnud näidata, millised võiksid olla metallide difusiooni uuringute edasise arengu teed. Kahjuks on selle raamatu kui ka teistele „raudse eesriide“ tagustele autoritele jäänud tundmatuks mitmete tolle aja tegijate (nagu näiteks Pines, Frenkel, Gertzriken, Gruzin, Bokštein, Larikov, Geguzin jt. [49, 50, 54, 56, 57, 62]) difusiooniuuringute-alased tööd, mis kahtlemata väärinuks tähelepanu ning aidanuks suuresti rikastada ettekujutust difusiooniprotsesside olemusest.

Ei saa märkimata jätta asjaolu, et paralleelselt eksperimentaalsete uurin-gutega tegi suuri edusamme ka pöördumatute protsesside termodünaamilal rajanev difusiooniteooria. Nii oli tänu Casimiri [177, 178], Meixneri [179, 180] ja Prigogine'i [181] töödele loodud pöördumatute protsesside fenomenoloogiline teooria, mis sisaldas endas nii Onsageri vastastikkuse relatsiooni

kui ka entroopia tootluse vahetuid arvutusi mitmete füüsikaliste protsesside jaoks. Osutus, et mittetasakaalulises termodünaamikas mängib kesket rolli just nn. entroopia tasakaalu võrrand, kusjuures entroopia tootlust saab avaldada summa abil, mille liikmeteks on kahe suuruse – pöördumatut protsessi iseloomustava voo ja süsteemi ebaühtlusega seotud termodünaamilise jõu – korrutised. Seda teooriat tuli täiendada fenomenoloogiliste võrranditega, mis seostaksid pöördumatuid vooge neid esile kutsuvate termodünaamiliste jõududega. Esimeses lähenduses loetakse vooge termodünaamiliste voogude lineaarfunktsioonideks. Mis difusiooninähtustesse puutub, siis selliseks lineaarseks seoseks ongi Ficki seadus, mistõttu difusiooni protsessi fenomenoloogiline teooria kuulub pöördumatute protsesside lineaarse termodünaamika klassi ning sellisena on seda tõlgendatud ka tänapäeval. Samas on lineaarse termodünaamika rakendusala piiride tunnetamine ülekandeprotsesside kirjeldamisel esmase tähtsusega selle teoreetilise mudeli kasutamise võimaluste seisukohalt, kusjuures oluline ja huvipakkuv Prigogine'i entroopia tootluse miinimumi teoreem on senini jäänud diskussioonide objektiks.

Tähtsaks sündmuseks vastastikdifusiooni eksperimentaalse uurimise ajaloos on kahtlemata röntenspektraalmikroanalüüsi kasutuselevõtmine kontsentratsioonikõverate kindlaksmääramisel. Raimond Castaingi doktori töös (1951) [182] esitatud ja katseliselt kinnitatud meetod, mis põhines fokuseeritud elektronikiire abil uuritava proovi mikroruumalas (mõõtmetega $\sim 1 \mu\text{m}^3$) ergastatud selles leiduva keemilise elemendi karakteristikliku röntgenikiirguse intensiivsuse kasutamisel kontsentratsiooni iseloomustajana. See meetod leidis otsekohe suurt tähelepanu.

Uue meetodi võimalused võrreldes tavalise keemilise analüüsiga olid erakordselt suured. Kaks põhilist asja, mis põhjustasid selle meetodi rakendamise eelistamist võrreldes traditsioonilise keemilise analüüsiga, olid röntenspektraalmikroanalüüsi lokaalsus ja analüüsitava ainehulga korduva uurimise võimalus. Tänu meetodi laialdastele kasutamisevõimalustele töötati välja üsna kiiresti ka vajalik aparatuur ning juba 1950. aastate lõpus ilmusid Prantsusmaal (firma CAMECA) ja ka Venemaal esimesed tööstuslikult toodetud mikroanalüsaatorid, mida järgmisel kümnendil märkimisväärselt täiendati. ka aparatuuri tootjate ring suurenes.

Seoses uue keemilise analüüsi meetodi laialdase kasutuselevõtmisega elavnes 1960. aastatel lausa plahvatuslikult ka vastastikdifusiooni eksperimentaalne uurimine metallisüsteemides. Röntenspektraalmikroanalüüs (*X-Ray microanalysis*, локальный рентгеноспектральный анализ) võimaldas saada vastastikdifusiooni uurimisel varasemast palju suurema täpsusega tulemusi hoopis väiksema töö- ja ressursikuluga, mis teatavasti nende uuringute juures ei ole vähese tähtsusega asjad. Kuna uurimistäpsus oli hüppeliselt suurenenud, siis stimuleeris see ka mitmesuguste vastastikdifusiooniprotsessi „peenemate“ omaduste eksperimentaalset ning ka teoreetilist uurimist, nagu näiteks kontsentratsioonikõverate sõltuvust ajast (nn. paraboolse kasvu seadust), Darkeni teooria koos Manningu teoreetiliste täpsustustega [20] kehtivust, Kirkendalli efekti sõltuvust kontsentratsioonist inertseid markereid sisaldavate mitmekihiliste difusioonipaaride abil, mitmefaasiliste difusioonitsoonide faasistruktuuri kooskõlastamist tasakaaluliste faasidiagrammidega, vastastikdifusiooniteguri kontsentratsioonisõltuvuse ja sulamistemperatuuri vaheliste seoste otsinguid ja palju muud. Seni olid

eksperimentaatorite tähelepanu all olnud valdavas enamuses vaid binaarsed süsteemid. Eksperimentaalse tehnika uued võimalused avasid tee aga ka vastastikdifusiooni uuringutele mitmeefaasilistes ja mitmekomponendilistes süsteemides. Kui binaarsete süsteemide jaoks oli eksperimentaalse uurimise meetodid selleks ajaks põhimõtteliselt välja töötatud ja praktikas kasutatud leidnud, siis mitmekomponendiliste süsteemide jaoks selline metoodika puudus. Oli selgunud, et erinevalt binaarsetest süsteemidest võib difusioon isegi juba lihtsaimates, kolmekomponendilistes süsteemides toimuda vahel ka kontsentratsioonigradiendile vastupidises suunas, mis oli vastuolus seni üldiselt rahuldava fenomenoloogilise ettekujutusega difusiooniprotsesside kulgemisest metallisüsteemides. See asjaolu näitas, et binaarsetes süsteemides kasutatava teoreetilise mudeli rakendamine mitmekomponendilistes süsteemides pole võimalik. Nimetatud nähtust – kontsentratsioonigradiendile vastassuunalist difusioonivoogu – õnnestus aga seletada süsteemi teiste komponentide gradientide mõjuga antud komponendi difusioonivoole, mis teatavate difusioonitegurite ja kontsentratsioonigradientide kombinatsiooni korral võib tõepoolest viia sellise tulemuseni. Pöördumatute protsesside termodünaamilisel põhinev difusiooniteooria, mis difusioonivoo esilekutsujana käsitleb mitte kontsentratsiooni-, vaid komponendi keemilise potentsiaali gradienti, ei välistanud samuti sellist võimalust ning kuna praktiliseks kasutamiseks mõeldud difusioonivõrrand peab sisaldama katseliselt mõõdetavaid suurusi, siis eksperimentaalsetes uuringutes mitmekomponendilistes süsteemides võeti kasutusele teoreetiline skeem, mis eeldab, et antud komponendi difusioonivoog on tekitatud kõikide süsteemi komponentide kontsentratsioonigradientide koosmõjul ning seetõttu võib olla mõnikord suunatud ka selle komponendi gradiendi suhtes mitte nii, nagu see on seaduspärane binaarsetes süsteemides. Selle teoreetilise skeemi tõsiseks puuduseks oli ja on aga asjaolu, et isegi kolmekomponendilistes süsteemides kirjeldab protsessi kahest diferentsiaalvõrrandist koosnev nelja difusioonitegurit sisaldav võrrandisüsteem, mille lahendamine pole üldjuhul võimalik. Samuti pole võimalik ka ühest difusioonikatsest määrata nelja tegurit. Viimase probleemi lahendamiseks on välja pakutud nn. lõikuvate difusiooniteede meetod [24, 272], mis annab võimaluse erinevate ääritingimustega difusioonipaaride difusiooniteede lõikepunkti jaoks koostada neljast võrrandist koosneva süsteemi nelja teguri kindlaksmääramiseks. On selge, et mingigi ülevaate saamiseks nende difusioonitegurite sõltuvusest sulami koostisest on vaja läbi viia hulgaliselt difusioonikatsed erinevate difusioonipaaridega, mis on äärmiselt suure ressursi- ja töökuluga ettevõtmine. See asjaolu on kahtlemata peamiseks põhjuseks, miks vastastikdifusiooni eksperimentaalseid uuringuid mitmekomponendilistes süsteemides on senini väga vähe. On tehtud küll mitmeid katseid uurimismetoodikat lihtsustada [183, 184], kuid üldiselt aktsepteeritava tulemuseni pole seni veel jõutud. Peab tunnustama, et eksperimentaalsete tööde vähesus selles valdkonnas ja saadud tulemuste ebatäielik publitseerimine enamikus artiklites (siin on silmas peetud eelkõige algandmete – s.o. kontsentratsioonikõverate – arvulist esitamist), on olnud suureks piduriks vastastikdifusiooni kirjeldavate teoreetiliste mudelite täiendamisel ja edasiarendamisel mitmekomponendilistes süsteemides.

Õeldust võib järeldada, et vaatamata suurtele edusammudele metallisüsteemide vastastikdifusiooni uurimisel, mis viimase 50 aasta jooksul on

toimunud, seisavad nii eksperimentaatorite kui teoretikute ees suured väljakutsed leida optimaalne tee edasiliikumiseks, eriti mitmekomponendiliste süsteemide valdkonnas. Et paremini mõista perspektiive, tuleb aga ennekõike teha kriitiline ülevaade saavutatust, nii edusammudest kui ka vigadest ja vajakajäämistest. Sellele eesmärgile ongi pühendatud järgnevad leheküljed.