

ДИФФУЗИЯ ОЛОВА В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ СИСТЕМЫ МЕДЬ–ОЛОВО

© 2020 г. В.П. Никулкина, А.О. Родин, Б.С. Бокштейн

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 13.05.19 г., доработана 24.06.19 г., подписана в печать 01.07.19 г.

Методом микрорентгеноспектрального анализа получены концентрационные кривые и рассчитаны коэффициенты объемной диффузии в твердых растворах системы медь–олово в интервале концентраций Sn менее 13,9 мас.% (7,96 ат.%) и диапазоне температур от 500 до 650 °С. Диффузионные пары изготавливали из чистой меди (99,995 %) и двухкомпонентного сплава, полученного путем прямого сплавления металлической меди с химически чистым оловом в атмосфере смеси аргона с водородом при температуре 1100 °С в кварцевом реакторе в течение 2 ч. Коэффициенты диффузии рассчитывали методом Матано–Больцмана, а также способом, предложенным Грубе, — по верхней части концентрационной кривой в интервале концентраций олова от 6 до 8 ат.% (D_1) и по нижней — от 2 ат.% до нуля (D_2). Выявлено, что коэффициенты диффузии олова в концентрированном растворе в несколько раз больше, чем в разбавленном растворе. Показано, что значения энергии активации диффузии практически совпадают с результатами изотопных измерений диффузии олова в чистой меди (187 кДж/моль). Предложено качественное толкование эффекта ускорения диффузии олова в концентрированном твердом растворе системы медь–олово.

Ключевые слова: диффузия, олово, твердый раствор олова в меди, микрорентгеноспектральный анализ.

Никулкина В.П. — аспирант кафедры физической химии НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4).
E-mail: nikulkinavp@gmail.com.

Родин А.О. — канд. физ.-мат. наук., доцент кафедры физической химии НИТУ «МИСиС». E-mail: rodin@misis.ru.

Бокштейн Б.С. — докт. физ.-мат. наук., профессор кафедры физической химии НИТУ «МИСиС».
E-mail: bokstein@mail.ru.

Для цитирования: Никулкина В.П., Родин А.О., Бокштейн Б.С. Диффузия олова в твердом растворе системы медь–олово. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 2. С. 32–38.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-32-38.

Nikulkina V.P., Rodin A.O., Bokshtein B.S.

Diffusion of tin in copper–tin system solid solution

Electron probe microanalysis (EPMA) was used to obtain concentration curves and calculate bulk diffusion coefficients in solid solutions of the copper–tin system in the tin concentration range of less than 13.9 wt.% (7.96 at.%) and temperature range of 500 to 650 °C. Diffusion couples were made of pure copper (99.995 %) and two-component alloy obtained by direct alloying of metallic copper with chemically pure tin in Ar–H₂ atmosphere at 1100 °C in the quartz reactor during 2 hours. Diffusion coefficients were calculated using the Matano–Boltzmann method and the method proposed by Grube, i.e. in the tin concentration range from 6 to 8 at.% (D_1) on the top of the concentration curve, and from 2 at.% to zero (D_2) on the bottom of the concentration curve. It is shown that tin diffusion coefficients in the concentrated solution were several times greater than in the diluted one. It is shown that diffusion activation energy values virtually coincide with isotope measurement data on tin diffusion in pure copper (187 kJ/mol). A qualitative interpretation is proposed for the tin diffusion acceleration effect in the concentrated solid solution of the copper–tin system.

Keywords: diffusion, tin, solid solution of tin in copper, EPMA.

Nikulkina V.P. — Postgraduate student, Department of physical chemistry, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: nikulkinavp@gmail.com.

Rodin A.O. — Cand. Sci. (Phys.-Mat.), Associate prof., Department of physical chemistry, NUST «MISIS».
E-mail: rodin@misis.ru.

Bokshtein B.S. — Dr. Sci. (Phys.-Mat.), Prof., Department of physical chemistry, NUST «MISIS».
E-mail: bokstein@mail.ru.

Citation: Nikulkina V.P., Rodin A.O., Bokshtein B.S. Diffusion of tin in copper–tin system solid solution. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 2. P. 32–38 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-2-32-38.

Введение

Система Cu—Sn широко используется в электро-технике, так как имеет высокую теплопроводность, удовлетворительные механические (антифрикционные) свойства, хорошее сопротивление коррозии и при этом экономически выгодна [1]. Кроме того, олово является одним из основных элементов припоев, в том числе для медных сплавов [2], поэтому особенности диффузионного поведения олова в значительных концентрациях в меди представляют определенный интерес.

Следует отметить, что в литературе имеется целый ряд работ, связанных с изучением диффузионных процессов в системе Cu—Sn. В большей степени эти исследования были посвящены образованию интерметаллидных фаз Cu_3Sn и Cu_5Sn между медной подложкой и припоем, а также изучению эффекта Киркендола, приводящего к возникновению избыточных вакансий и коагуляции их в поры [3–6]. В значительной части работ были сделаны прямые измерения (изотопные и методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА)) коэффициентов диффузии (D) [7–14], однако основные данные получены при высоких (более 700 °C) температурах, что, по-видимому, связано

с трудностью измерения величины D при относительно низких температурах.

Согласно фазовой диаграмме (рис. 1 [15]) α -твердый раствор на основе Cu существует в достаточно широком концентрационном интервале (до 9,1 ат.% Sn при $t = 586$ °C), а растворимость олова практически постоянна в диапазоне $t = 350 \div 798$ °C. При низких температурах (около 350 °C и ниже) растворимость начинает резко уменьшаться. Твердый раствор находится в равновесии с жидкой фазой при $t > 798$ °C, с β -фазой со структурой A2 (равновесные концентрации 13,1–14,9 ат.% Sn) — в диапазоне $t = 586 \div 798$ °C, с γ -фазой со структурой DO_3 (равновесные концентрации 15,5–16,5 ат.% Sn) — при $t = 520 \div 586$ °C, с δ - и ϵ -фазами — при более низких температурах.

Термодинамические данные для системы Cu—Sn позволяют достаточно точно описать эти равновесия, так что химические потенциалы компонентов и их активности можно считать известными [16, 17].

Целью настоящей работы было измерение параметров диффузии в широком концентрационном диапазоне при умеренно высоких температурах (500–650 °C), для чего был выбран метод микрорентгеноспектрального анализа.

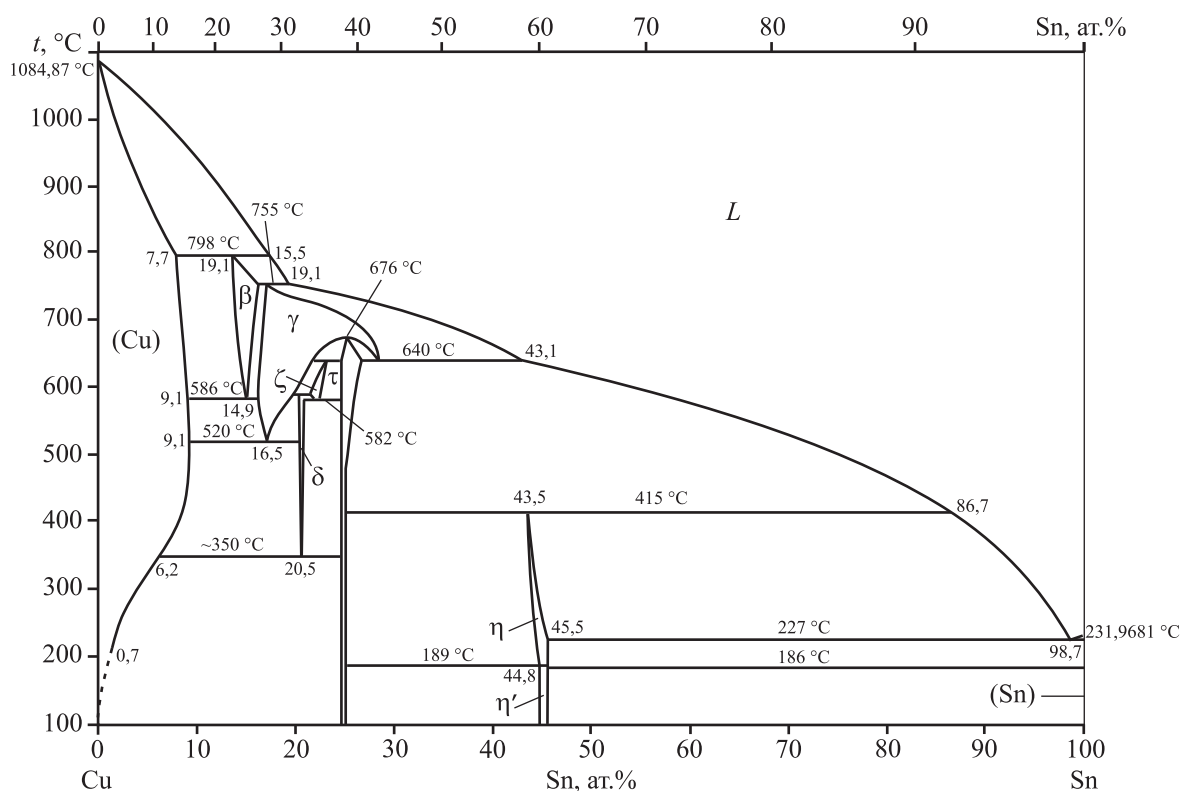


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Cu—Sn [15]

Методика исследования

Диффузионные пары изготавливали из чистой меди и двухкомпонентного сплава Cu—Sn с концентрацией Sn, соответствующей растворимости олова в меди при температуре перитектической реакции 798 °С. Двухкомпонентный сплав был получен путем прямого сплавления металлической меди с оловом в атмосфере аргона с водородом при температуре 1100 °С в кварцевом реакторе в течение 2 ч. Для приготовления сплава использовали медь чистотой 99,995 % и химически чистое олово. Состав сплава контролировали атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Анализ показал, что содержание олова в различных областях слитка колебалось в пределах 8,0—8,3 ат. %.

Из сплава и чистой меди вырезали пластины толщиной около 1 мм, их поверхность шлифовали и полировали до зеркального блеска с использованием алмазной суспензии. После этого пластину сплава зажимали между двумя пластинами чистой меди в графитовой струбине. Полученный образец предварительно отжигали в инертной атмосфере при температуре 800 °С в течение 1 ч и проверяли надежность соединения.

Диффузионный отжиг образцов проводили в вакуумированных кварцевых ампулах при давлении

3·10⁻³ Па в интервале температур 500—650 °С. Затем образцы разрезали вдоль направления диффузионного потока, после чего предварительно отшлифованные и отполированные образцы травили в 40 %-ном водном растворе аммиака и 1—2 %-ном водном растворе 10 %-ного пероксида водорода [12].

Концентрационные профили олова получали с помощью низковакуумного растрового электронного микроскопа (SEM) JSM-6480LV фирмы «JEOL» с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии INCA ENERGY DryCool, а также на микроскопе FEGFEINavaNanoSEM с приставкой Bruker. Рабочее напряжение для элементного анализа составляло 20 кВ, вакуум в камере — 3·10⁻³ Па, диаметр пучка электронов — около 100 нм. Соответственно, диаметр области анализа был примерно 1—3 мкм. Приборная ошибка не превышала несколько десятых процента.

Для определения коэффициентов диффузии исследовали элементный состав в точках, расположенных перпендикулярно исходной поверхности раздела медь/сплав, вдали от границ зерен. Типичная микрофотография поверхности образца представлена на рис. 2.

Результаты исследования объемной диффузии

Были получены зависимости концентрации олова (C) от глубины проникновения (x) после отжигов при 500 °С (100 ч), 580 °С (200 ч) и 650 °С (50 ч). Малое время отжига при 500 °С было выбрано в связи с перспективой измерения зернограничной диффузии.

Обращает на себя внимание асимметричный вид концентрационной зависимости (рис. 3). Хорошо видно, что кривизна верхней части кривой меньше, чем нижней. Такая асимметрия, как правило, связана с зависимостью коэффициента диффузии от концентрации $D(C)$.

В этом случае для определения величины D используют метод Матано—Больцмана [18] или его аналоги (например, [19]). На рис. 4 для концентрационного профиля, полученного после отжига при 650 °С в течение 50 ч, показано положение плоскости Матано ($x_M = 82$ мкм и $C_M = 4,3$ ат. %).

Коэффициент диффузии рассчитывали при $C_1 = 7$ ат. % и $C_2 = 1$ ат. %, т.е. в точках, наиболее сильно отличающихся по концентрации олова в твердых растворах, по формулам

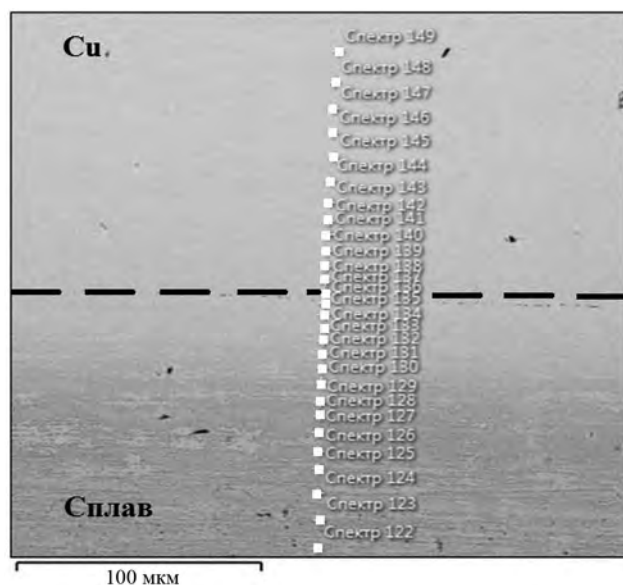


Рис. 2. Микрофотография поверхности диффузионной пары медь/сплав

Маркерами показаны места проведения микрорентгеноспектрального анализа

$$D_1 = -\frac{1}{2\tau} \frac{\partial x}{\partial C} \int_7^{8,2} x dC, \quad (1)$$

$$D_2 = -\frac{1}{2\tau} \frac{\partial x}{\partial C} \int_0^1 x dC, \quad (2)$$

где τ — время отжига.

Заметим, что в методе Матано определяется коэффициент взаимной диффузии. Однако согласно Даркену [20] его величина описывается следующим образом:

$$D = D_{\text{Cu}}X_{\text{Sn}} + D_{\text{Sn}}X_{\text{Cu}}, \quad (3)$$

где D_i — парциальные коэффициенты диффузии

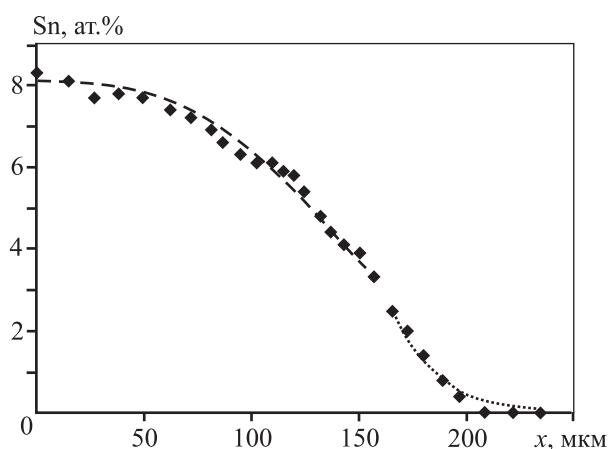


Рис. 3. Концентрационный профиль Sn после отжига при $t = 580^\circ\text{C}$, $\tau = 200$ ч

Штриховая линия (D_1) показывает распределение концентрации в области, богатой Sn (6–8 ат.%), пунктирная линия (D_2) — в области, содержащей от 0 до 2 ат.% Sn, ◆ — экспериментальные точки

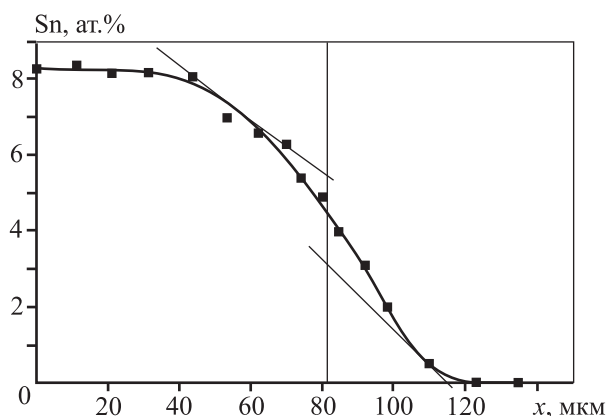


Рис. 4. Концентрационный профиль Sn после отжига при $t = 650^\circ\text{C}$, $\tau = 50$ ч

Вертикальная линия показывает положение плоскости Матано, а наклонные — производные в указанных точках концентрационного профиля

компонентов. Так как $D_{\text{Sn}} > D_{\text{Cu}}$, а мольная доля олова $X_{\text{Sn}} \ll X_{\text{Cu}}$, то $D \sim D_{\text{Sn}}$, т.е. коэффициент взаимной диффузии приблизительно равен парциальному коэффициенту диффузии Sn в твердом растворе.

Результаты расчета по формуле (7) дают значения $D_1 = 3,8 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ и $D_2 = 1,6 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ соответственно.

Таким образом, коэффициент диффузии олова в более концентрированном растворе, как можно было предположить по виду концентрационного профиля, больше, чем в разбавленном, однако различие невелико — всего в 2,4 раза. Следовательно, зависимость $D_{\text{Sn}}(C)$ — слабая, особенно если учесть (а были измерены концентрационные профили на 4 образцах), что статистическая ошибка составила около 20 % в более концентрированном растворе и около 10 % в более разбавленном.

Известно [21], что определение коэффициента взаимной диффузии методом Матано—Больцмана на концах концентрационного профиля приводит к грубым ошибкам. Поэтому мы воспользовались более точным и простым в использовании методом Грубе [22], который применим в случае слабой зависимости $D(C)$ и фактически является реализацией метода конечных разностей, основанного на замене производных разностными схемами. В этом случае концентрационный профиль разбивается на малые отрезки, для которых принимается $D = \text{const}$ и используется решение второго уравнения Фика для двух полубесконечных пластин [23]:

$$C = \frac{C_0}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x - x_0}{2(D\tau)^{0,5}} \right), \quad (4)$$

где erfc — дополнение к функции ошибок, со следующими начальными и граничными условиями:

$$C(-\infty, \tau) = C_0, \quad C(\infty, \tau) = 0,$$

$$C(x, 0) = C_0 \text{ при } x < x_0, \quad C(x, 0) = 0 \text{ при } x > x_0.$$

При расчетах принимали $C_0 = 8,2 \text{ ат.}\%$ и $x_0 = 4,3 \text{ мкм}$, а коэффициент диффузии определяли по верхней части концентрационного профиля в интервале концентраций олова от 6 до 8 ат.% (D_1) и по нижней — от 2 ат.% до нуля (D_2).

При $t = 500^\circ\text{C}$ были рассчитаны коэффициенты диффузии по трем концентрационным профилям, при 580°C — по девяти и при 650°C — по четырем. Следует отметить, что измерения при 500°C были наименее точными ввиду малого пути диффу-

зии. Полученные результаты приведены в табл. 1 в сравнении с литературными данными о диффузии олова в чистой меди. Статистическая ошибка расчетов по методу Грубе составляла от 7 до 17 %.

Во всех случаях значения D_2 близки к литературным данным, а отношение D_1/D_2 составляет несколько единиц.

На рис. 5 представлена Аррениусовская зависимость полученных данных.

Температурная зависимость коэффициентов диффузии может быть представлена в виде следующих уравнений:

$$D_1 = 5,6 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-194 \text{ кДж/моль}}{RT}\right) \text{ м}^2/\text{с}, \quad (5)$$

$$D_2 = 0,92 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-188 \text{ кДж/моль}}{RT}\right) \text{ м}^2/\text{с}. \quad (6)$$

И первое и, тем более, второе значения энергии активации (–194 и –188 кДж/моль) практически полностью совпадают с результатами изотопных измерений диффузии олова в чистой меди

Таблица 1
Коэффициенты объемной диффузии олова в α -твердом растворе системы Cu–Sn

$t, ^\circ\text{C}$	$D \cdot 10^{16}, \text{ м}^2/\text{с}$			$\bar{D}_1/\bar{D}_2$
	D [8]	$\bar{D}_1$	$\bar{D}_2$	
500	0,17	0,35	0,16	2,2
580	2,7	7,8	3,5	2,2
650	20	44	18	2,4

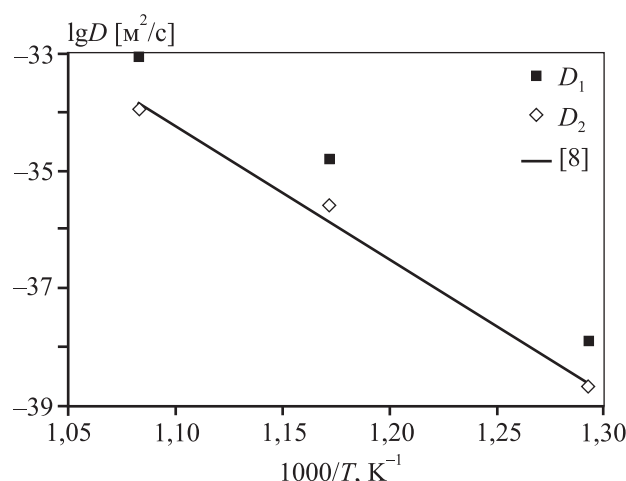


Рис. 5. Аррениусовская зависимость коэффициента диффузии олова в сплавах, богатых и бедных оловом, и в чистой меди

(187 кДж/моль). Отметим, что коэффициент D_1 соответствует диффузии в твердом растворе с температурой ликвидуса значительно ниже, чем температура плавления чистой меди, поэтому следовало бы ожидать уменьшения энергии активации, однако наши результаты показали, что этого не происходит.

Обсуждение результатов

Среди полученных результатов отметим некоторое увеличение D_{Sn} в α -твердом растворе Cu–Sn по сравнению с диффузией Sn в чистой Cu. Целесообразно рассмотреть две возможные причины этого эффекта. Первая может быть связана с термодинамическим фактором. Согласно Даркену [20] коэффициенты диффузии в концентрированном (неидеальном) растворе (D) и разбавленном растворе (D^*) связаны соотношением

$$D = D^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C}\right), \quad (7)$$

где γ — коэффициент активности.

Это объяснение коррелирует с термодинамическими данными, поскольку согласно [16] в α -твердом растворе Cu–Sn коэффициент активности Sn повышается с ростом концентрации (табл. 2).

Таким образом, $D > D^*$. Оценка показывает, что второй член в уравнении (7) меняется от 1 до 0,9 в интересующем нас интервале концентраций, что и дает удвоение коэффициента диффузии.

Другая причина повышения величины D в сплаве может быть связана с образованием избыточных вакансий вследствие большей подвижности атомов олова в сплаве по сравнению с чистой медью. Эта идея была впервые выдвинута авторами [24, 25] при анализе связи между эффектом Киркендола и процессами образования/исчезновения вакансий. Согласно этой модели разница атомных потоков компенсируется потоком вакансий. Избыточные вакансии образуются в той области материала, где диффузия быстрее.

Таблица 2
Зависимость активности олова в α -твердом растворе системы Cu–Sn от концентрации Sn ($t = 1273 ^\circ\text{C}$)

X_{Sn}	0,015	0,03	0,04	0,05	0,06	0,08
$a_{\text{Sn}} \cdot 10^4$	0,09	0,4	0,6	1,0	1,6	2,8
$\gamma_{\text{Sn}} \cdot 10^3$	0,6	1,3	1,5	2,0	2,7	3,5

Как известно [26], при вакансионном механизме диффузии

$$D = D_v X_v, \quad (8)$$

$$E = E_v^f + E_v^M, \quad (9)$$

где D_v — коэффициент диффузии вакансий, X_v — мольная доля вакансий, E_v^f и E_v^M — энергии образования и перемещения вакансий.

В соответствии с полученным результатом прием, что энергии образования и перемещения вакансий постоянны. Тогда избыточная концентрация вакансий (X_v^{ex}) связана только с избыточной энтропией их формирования (S_v^{ex}):

$$X_v^{ex} = X_v^{eq} \exp(S_v^{ex}/R), \quad (10)$$

где X_v^{eq} — равновесная концентрация вакансий, R — газовая постоянная.

В нашем случае концентрация вакансий возрастает по отношению к равновесной как D_1/D_2 , т.е. в 2–3 раза. Это соответствует избыточной энтропии образования вакансий, равной приблизительно R , следовательно, концентрация вакансий удваивается.

Выводы

1. Методом МРСА получены концентрационные профили и рассчитаны коэффициенты диффузии Sn в твердом растворе системы Cu—Sn с концентрацией Sn до 8 ат.% в интервале температур 500–650 °C.

2. Показано, что коэффициенты диффузии олова в концентрированном растворе в несколько раз больше, чем в разбавленном.

3. Температурные зависимости коэффициентов диффузии Sn в интервалах концентраций от 6 до 8 ат.% и от 2 ат.% до нуля могут быть представлены в виде уравнений (5) и (6). Входящие в них значения энергии активации (–194 и –188 кДж/моль) практически полностью совпадают с результатами изотопных измерений диффузии олова в чистой меди (187 кДж/моль).

4. Предложено качественное толкование эффекта ускорения диффузии олова в концентрированном твердом растворе системы Cu—Sn, основанное на том, что коэффициент термодинамической активности олова растет с повышением его концентрации в α -твердом растворе Cu—Sn, а также с предположением о возникновении избыточных вакансий в сплаве вследствие большей

подвижности атомов олова в сплаве по сравнению с чистой медью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-12-10478).

Авторы выражают благодарность В. Есину (Centre des matériaux, CNRS UMR 7633, Paris, France) за помощь в проведении экспериментов.

Литература/References

1. Костржицкий А.И., Гусарева О.Ф. Закономерности формирования структуры железохромистых покрытий при ионном осаждении. *Изв. АН СССР. Металлы*. 1987. No. 1. С. 169–172.
Kostrzhitsky A.I., Gusareva O.F. Patterns of formation of the structure of iron-chromium coatings during ion deposition. *Izv. AN SSSR. Metall.* 1987. No. 1. P. 169–172 (In Russ.).
2. Wang J., Leinbach C., Liu H.S., Roth M., Jin Z.P. Re-assessment of diffusion mobilities in the face-centered cubic Cu—Sn alloys. *CALPHAD*. 2009. No. 33. P. 704–710.
3. Minh O., Vakanas G., Moelans N., Kajihara M., Zhang W. Formation of compounds and Kirkendall vacancy in the Cu—Sn system. *Microelectronic Engineering*. 2014. Vol. 120. P. 133–137.
4. Baheti V.A., Kashuap S., Kumar P., Chattopadhyaya K., Paul A. J. Solid—state diffusion— controlled growth of the intermediate phases from room temperature to an elevated temperature in the Cu—Sn and the Ni—Sn systems. *J. Alloys Compd.* 2017. No. 727. P. 832–840.
5. Labie R., Ruythooren W., VanHumbeeck J. Solid state diffusion in Cu—Sn and Ni—Sn diffusion couples with flip-chip scale dimensions. *Intermetallics*. 2007. No. 15. P. 396–403.
6. Chao B., Chae S-H., Zhang X., Lu K-H., Im J., Ho P.S. Investigation of diffusion and electromigration parameters for Cu—Sn intermetallic compounds in Pb-free solders using simulated annealing. *Acta Mater.* 2007. No. 55. P. 2805–2814.
7. Горбачев В.А., Клоцман С.М., Рабовский Ю.А., Талинский В.К., Тимофеев А.Н. Диффузия примесей в меди. IV. Диффузия олова и сурьмы в монокристаллах меди. *ФММ*. 1973. No. 35. С. 889–893.
Gorbachev V.A., Klotzman S.M., Rabovskiy Y.A., Talinskiy V.K., Timofeev A.N. Diffusion of impurities in copper. IV. Diffusion of tin and antimony in single crystals of copper. *Fizika metallov i metallovedenie*. 1973. No. 35. P. 889–893 (In Russ.).
8. Fogelson R.L., Ugay Y.A., Akimova I.A. Diffusion of tin in copper. *Fiz. Met. Metallogr.* 1974. No. 37. P. 1107–1108.

9. Oikawa H., Hosoi A. Interdiffusion in Cu—Sn solid solutions confirmation of anomalously large Kirkendall effect. *Scripta Metallurgica*. 1975. No. 9. P. 823—828.
10. Hoshino K., Iijima A.Y., Hirano K.I. Inter-diffusion and Kirkendall effect in Cu—Sn alloys. *Trans. Jap. Inst. Metals*. 1980. No. 21(10). P. 674—682.
11. Santra S., Paul A. Vacancy wind effect on interdiffusion in a dilute Cu(Sn) solid solution. *Philosophical Magazine Letters*. 2012. No. 92(8). P. 1—11.
12. Onishi M., Fujibuchi M. Reaction-diffusion in the Cu—Sn system. *Trans. Jap. Inst. Metals*. 1975. No. 16. P. 539—547.
13. Paul A., Ghoshi C., Boettinger W.J. Diffusion parameters and growth mechanism of phases in the Cu—Sn system. *Metal. Mater. Trans.* 2011. No. 42A. P. 952—963.
14. Kumar S., Handwerker C., Dayamanda M., Phase J. Intrinsic and interdiffusion in Cu—Sn system. *Equilibria and Diffusion*. 2011. No. 32(4). P. 309—319.
15. Massalski B. Binary alloy phase diagrams. Ohio: Metals Park, Amer. Soc. Met., 1986.
16. Predel B., Schallner U. Thermodynamic investigation of the Cu—Ga, Cu—In, Cu—Ge and Cu—Sn Systems. *Mater. Sci. Eng.* 1972. No. 10. P. 249—258.
17. Wallbrecht R.C., Blachnik R., Mills R.C. The heat capacity and enthalpy of some hume—rothery phases formed by copper, silver and gold. Part II. Cu + Ge, Cu + Sn, Ag + Sn, Au + Sn, Au + Pb systems. *Thermochimica Acta*. 1981. No. 46. P. 167—174.
18. Matano C. On the relation between the diffusion coefficient and concentration of solid metals. *Jap. J. Phys.* 1933. No. 8. P. 109—113.
19. den Broeder E.J.A. A general simplification and improvement of the matano-boltzmann method in the determination of the interdiffusion coefficients in binary systems. *Scripta Met.* 1969. No. 3(5). P. 321—325.
20. Darken L. Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems. *Trans. AIME*. 1948. No. 175. P. 184—201.
21. Adda Y., Philibert J. La diffusion dans les solides. Paris: Press Universitaires de France, 1966.
22. Grube G., Jedele A. Die Diffusion der Metalle im esten Zustand. *Z. Elektrochem.* 1932. No. 38. S. 799—807.
23. Crank J. Mathematics of diffusion. Oxford: Clarendon Press, 1956.
24. Bardeen J., Herring C. Atom movements. A.S.M. Cleveland. 1951. P. 87—288.
25. Bardeen J., Herring C. Imperfections in nearly perfect crystals. N.Y.: Wiley, 1952.
26. Mendelev M.I., Srolovitz D.J. Thermodynamics and kinetics in materials science. Oxford University Press, 2005.