

УДК 539.219; 548.316

О.Е. Вашкевич

Аналіз аномальних відхилень значень коефіцієнтів дифузії при хіміко-термічній обробці металів

*Прикарпатський університет імені Василя Стефаника,
вул.Шевченка, 57, м.Івано-Франківськ, 76000, Україна*

В даній статті аналітично досліджується поведінка коефіцієнтів дифузії при хіміко-термічній обробці (ХТО). Розглянуто аномальні відхилення від закону Арреніуса, виведено ряд співвідношень з позицій різних підходів, які описують типові експериментальні ситуації при дифузійному насиченні металів.

Ключові слова: дифузія, коефіцієнт дифузії, аномалія.

Стаття постуила до редакції 27.08.2002; прийнята до друку 23.10.2002

I. Аномальні відхилення від закону Арреніуса

На початку 60-х років узгоджені результати вимірювань дифузії в ОЦК металах показали суттєві відхилення від рівняння Арреніуса, а також області з аномально низькими значеннями як D_0 , так і Q (в той час як, наприклад, в ГЦК металах аномалій закону Арреніуса не спостерігалось) [1]. В перехідних ОЦК металах β -титані, β -цирконії і γ -урані була виявлена сильна угнутість кривої залежності $\ln D$ від $\frac{1}{T}$ [1]. В

області низьких температур D_0 і Q цих металів мали незвичайно низькі значення. Залежність можна було представити, неперервною кривою, але також (з врахуванням похибок експерименту) і двома прямими.

Пояснення даного явища включали уявлення про специфічну взаємодію домішок з атомами металів ОЦК структури, вплив дислокаційної сітки та інші фактори.

Пірт і Ескіл [2] навіть запропонували новий механізм дифузії, згідно якого низькотемпературна дифузія йде з участю окремих вакансій, в той час як високотемпературна здійснюється бівакансіями. Однак, для узгодження теорії довелось частину низькотемпературної дифузії в β -титані і β -цирконії приписати дислокаційним сіткам.

Використовуючи ці та ряд інших даних, П.І. Мельником в роботі [1] показано, що причиною відхилення від закону Арреніуса є твердофазне перетворення в системі, що спричиняє ріст дефектної структури і зростання кількості вакансій які є відповідальними за дифузійні процеси. В

системах, які утворюють тверді розчини, ініціатором твердофазних перетворень виступає поліморфізм металу.

Відштовхуючись від вище наведеного, опишемо аналітично аномальне відхилення від закону Арреніуса. Насамперед зауважимо, що наявність багатьох дифузійних механізмів на базі вакансійного механізму дифузії, спричинених ростом дефектної структури, веде до відмови від закону дебаєвської релаксації [3]. Враховуючи ієрархічність (фрактальність) процесу, запишемо закон релаксації як:

$$\frac{d^{\nu}D}{dQ^{\nu}} \sim D,$$

де ν – мірність фрактального простору [4].

Звідси

$$D = D_0 e^{BQ^{\nu}},$$

де B – коефіцієнт, який пропорційний $\frac{1}{(kT)^{\nu}}$.

Отримана залежність описує закон Арреніуса з можливим аномальним від нього відхиленням. Справді, з останньої формули випливає:

$$\frac{dD}{dt} = \nu \frac{D_0 Q^{\nu}}{kT^{\nu+1}} e^{-\frac{Q}{kT^{\nu}}},$$

що підтверджує думку Пірта і Ескіла [2] про можливість представити залежність закону Арреніуса двома прямими у випадку аномальних відхилень експериментальних даних.

II. Залежність коефіцієнтів дифузії від зміни температури в процесі насичення

Виведемо ряд співвідношень з позицій різних підходів, що описують дифузійні процеси при ХТО і широко зустрічаються в експерименті.

Виходячи з того що задана температура протікання дифузійного насичення при ХТО не є ізотермічною, а має місце термоциклічний процес в певному інтервалі відносно заданої температури, розглянемо дифузійний процес, який протікає при змінній температурі, що практично і відбувається при ХТО. Знайдемо залежність глибини проникнення дифундуючої речовини від часу при одночасній зміні температури.

Скористаємось формулою Смолюховського-Ейнштейна

$$2D \frac{dt}{dx} = x, \quad (1)$$

де x , t – глибина і час проникнення дифундуючої речовини, при постійній температурі, D – коефіцієнт дифузії.

Коефіцієнт дифузії візьмемо з рівняння Ареніуса

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{kT}}, \quad (2)$$

Q – енергія активації дифундуючого атому, T – температура.

Розглянемо випадок, коли $T = \alpha t$, тоді

$$e^{-\frac{Q}{2kT}} \approx 1 - \frac{Q}{2kT}$$

з точністю 5%, що не виходить за межі відтворюваності експериментів. Тому:

$$x = 2\sqrt{D_0 t} \left(1 - \frac{Q}{2kT} \right); \quad (3)$$

$$\Delta x = \frac{Q\sqrt{D_0 t}}{k} \Delta \frac{1}{T}. \quad (4)$$

В такому вигляді залежність враховує зміну глибини проникнення дифундуючої речовини в метал із зміною температури, що може бути використано для дослідження дифузійних процесів при хіміко-термічній обробці металів.

Вашкевич О.Е. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] П.И. Мельник. *Диффузионное насыщение железа и твердофазные превращения в сплавах*. Металлургия, М, 129 с. (1991).
- [2] R.F. Peart, J. Askill. The mechanism of diffusion in b.c.c. transition metals. // *Phys. Status Solid*, **23**(1), pp. 263-275 (1967).
- [3] А.А. Кацнельсон, М.А. Князева, А.И. Олемский. Кинетика $\beta \rightarrow \alpha$ превращения и иерархичность дефектов структуры в двухфазном состоянии в системе Pd-H // *ФТТ*, **41**(9), с.1621 (1999).
- [4] И.С. Градштейн, И.М. Рыжик. *Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений*. Наука, М., 1108 с. (1971).

O.E. Vashkevych

The Assaying of Abnormal Rejections of Values of Diffusivities at Chemical and Heat Treatment of Metals

*Prekarpathian university named after V.Stefanik,
57 Shevchenko St, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

In given article the behaviour of diffusivities analytically is investigated at chemical and heat treatment. The abnormal rejection from the low of the Arrhenius is considered, deduced a number of parities from positions of different approaches which describe sample experimental dependences at diffusive saturation of metals.