

- личной интенсивностью для исследованных систем легирования.
4. Показано, что увеличение концентрации марганца в пределах $0 \div 0,5$ сопровождается увеличением зерна с возрастающей интенсивностью. В тех же условиях увеличение концентрации никеля в Fe-Ni твердом растворе сопровождается слабым уменьшением размера зерна при всех исследованных температурах.

Список использованных источников:

1. Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч. 1./ М.А. Штремель.– М.: Металлургия, 1982. – 278с.
2. Ткаченко, И.Ф. Порівняльний аналіз електронного стану заліза і мікролегуючих елементів: Ti, V, Nb, Zr, Al./ И.Ф. Ткаченко, В.И. Мирошниченко, К.И. Ткаченко // Вісник Призов. держ. техн. ун-ту. Сер.: Техн. науки: Зб. наук. праць. – 2010. – № 20. – С.113-116.
3. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах / П.Шьюмон.– М.: Металлургия, 1966.–195с.

Рецензент: А.П. Чейлях
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 28.03.2011

УДК 669.017.07

Ткаченко Ф.К.¹, Мирошниченко В.И.², Ткаченко И.Ф.³

О ФАКТОРАХ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ УРОВЕНЬ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ САМОДИФФУЗИИ В МЕТАЛЛАХ

В работе выполнен анализ тесноты корреляционной связи между энергией активации самодиффузии и теплофизическими параметрами, а также величиной активационного объёма. Установленная относительно слабая связь между энергией активации и активационным объёмом даёт основание предполагать, что активационный объём, вычисленный в рамках теории Грюнейзена, не определяет однозначно уровень энергии активации самодиффузии. Обращено внимание на высокую степень тесноты связи ($R^2=1$) энергии активации от кинетической энергии электронного газа.

Ключевые слова: энергия активации самодиффузии, электронный газ, активационный объём, температура плавления, теплота плавления, теплота сублимации.

Ткаченко Ф.К., Мирошниченко В.И., Ткаченко И.Ф. Про чинники, що визначають рівень енергії активації самодифузії в металах У роботі виконаний аналіз тісноти кореляційного зв'язку між енергією активації самодифузії і теплофізичними параметрами, а також величиною активаційного об'єму. Встановлений відносно слабкий зв'язок між енергією активації і активаційним об'ємом дає підставу передбачати, що активаційний об'єм, обчислений в рамках теорії Грюнейзена, не визначає однозначно рівень енергії активації самодифузії. Звернено увагу на високу міру тісноти зв'язку ($R^2=1$) енергії активації від кінетичної енергії електронного газу.

Ключові слова: енергія активації самодифузії, електронний газ, активаційний об'єм, температура плавлення, теплота плавлення, теплота сублимації.

F.K. Tkachenko, V.I. Miroshnichenko, I.F. Tkachenko. Factors are determining the level of energy of activating of self-diffusion in metals. The analysis of correlation tightness between activating self-diffusion energy and thermal parameters was accomplished. It was found a weak bond between activation energy and activation volume grounds to suppose that an activation volume calculated within the framework

¹ д-р техн. наук, профессор, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

² ассистент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

³ д-р техн. наук, профессор, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

Grynazén's theory does not determine energy the activation level of self-diffusion simply. Paid regard to high degree correlation tightness ($R^2=1$) between activation energy and kinetic gas energy.

Keywords: *activation energy of self-diffusion, electronic gas, activation volume, melting temperature, melting warmth, sublimation warmth.*

Постановка проблеми. Процессы фазовых и структурных превращений в металлах и сплавах происходят путем перегруппировки атомов, совершающих скачкообразные переходы в вакансионные узлы кристаллической решетки. Интенсивность этого процесса определяется потенциальным барьером, который характеризуется величиной энергии активации самодиффузии. Выявление факторов, определяющих уровень этой величины, имеет важное значение для решения задач, связанных с управлением процессами структурообразования в металлах и сплавах.

Анализ последних исследований и публикаций. Диффузионные процессы играют важную роль в производстве металлопродукции, поэтому исследованию закономерностей их уделяется значительное внимание. Среди актуальных вопросов этой проблемы следует отметить вопросы, связанные с выявлением факторов, определяющих уровень энергии активации самодиффузии, её механизм и кинетику. Последние исследования в этом направлении выполнены рядом авторов: Перевезенцев В.Н. (2001), Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. (2010) и другие.

Цель статьи. Выявить физическую природу вкладов в энергию активации самодиффузии на основе анализа её корреляционных связей с теплофизическими характеристиками.

Изложение основного материала. Самодиффузия представляет собой процесс перераспределения атомов в кристаллической решетке путем скачкообразного перехода в ближайшие вакансионные узлы. В условиях термодинамического равновесия процесс самодиффузии подчиняется закону Аррениуса:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q}{R \cdot T}\right), \quad (1)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель,

Q – энергия активации самодиффузии,

R – газовая постоянная.

Наиболее важным параметром, характеризующим механизм и интенсивность процесса самодиффузии, является энергия активации Q . Эта величина определяет уровень потенциального барьера, который преодолевает атом, совершающий элементарный акт самодиффузии. Согласно современным представлениям [1,2] самодиффузия протекает преимущественно по вакансионному механизму и энергия активации элементарного акта включает две составляющие: энергию E_v , соответствующую образованию вакансии и энергию, связанную с переходом в вакансию одного из окружающих её атомов, E_n .

$$Q = E_v + E_n. \quad (2)$$

Расчетное определение этой величины в настоящее время базируется на приближенной теории Грюнейзена, согласно которой свободная и внутренняя энергия являются функциями температуры и объема. В таком случае, согласно [3], элементарный акт самодиффузии должен сопровождаться изменением объема, связанного с образованием вакансии ($\Delta V/V_0$) и изменением объема ($\Delta V/V_0$)_п, вызванного переходом одного из атомов, окружающих вакансию в свободный узел. Суммарное изменение объема в расчете на один атом объемом V_0 составит

$$\Omega = \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_v + \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_п, \quad (3)$$

и его принято называть *активационным объемом*. Как следует из работы [3], между величинами энергии активации самодиффузии Q активационным объемом Ω существует прямая зависимость, которая характеризуется соотношением

$$Q = \delta \cdot q \cdot \Omega, \quad (4)$$

где $q = \frac{c_p}{\beta \chi}$, δ – параметр, характеризующий изменение атомного объема, c_p – теплоёмкость, β – объемный коэффициент теплового расширения.

С использованием полученных соотношений, отражающих корреляционную связь между теплофизическими характеристиками (теплотой плавления $H_{пл}$, теплотой сублимации $H_{суб}$ и

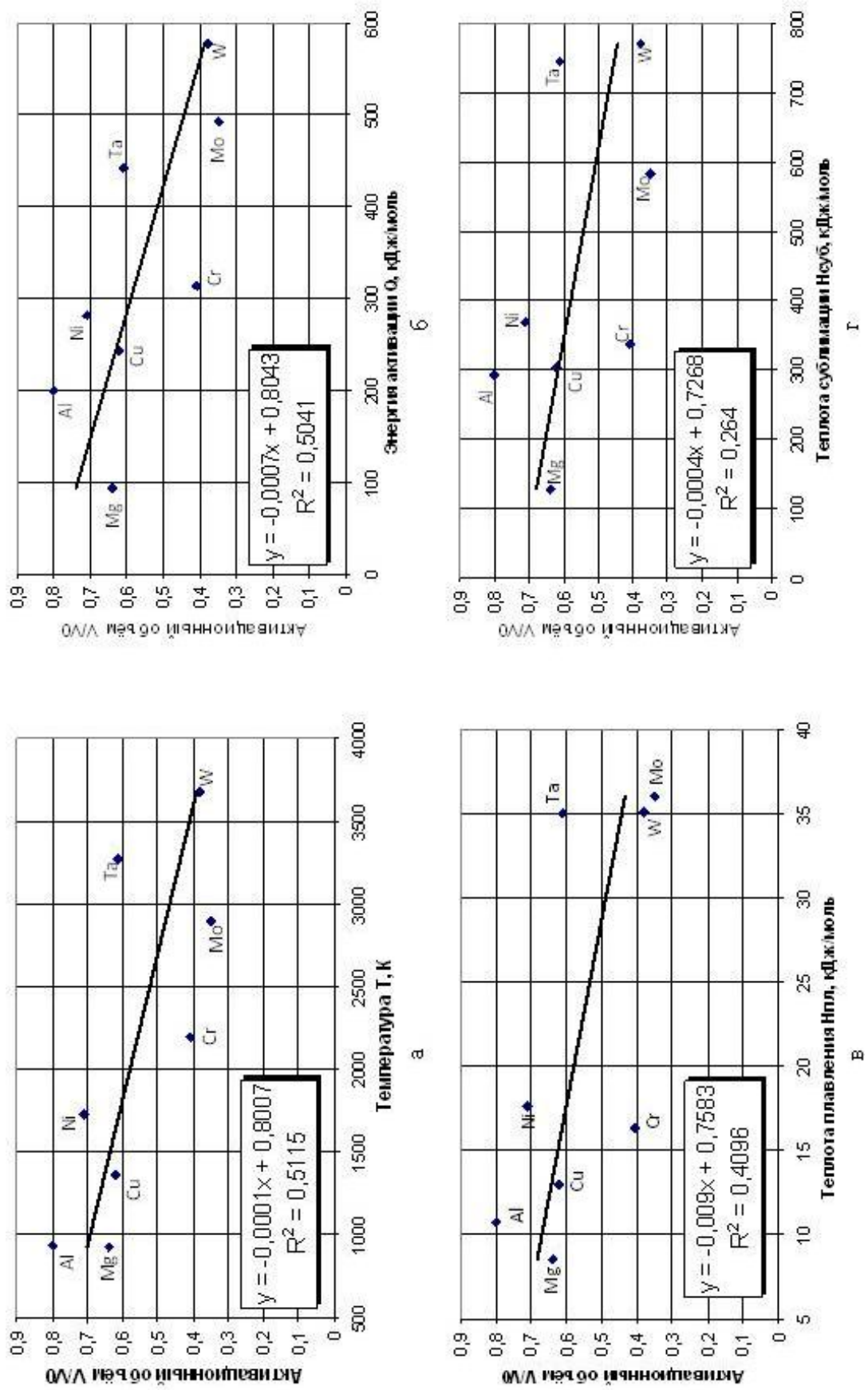


Рис. 1 Корреляція між величиною активационного об'єма і теплофізическими характеристиками металов: а – температурой плавления; б – энергией активации самодиффузии; в – теплотой плавления; г – теплотой сублимации.

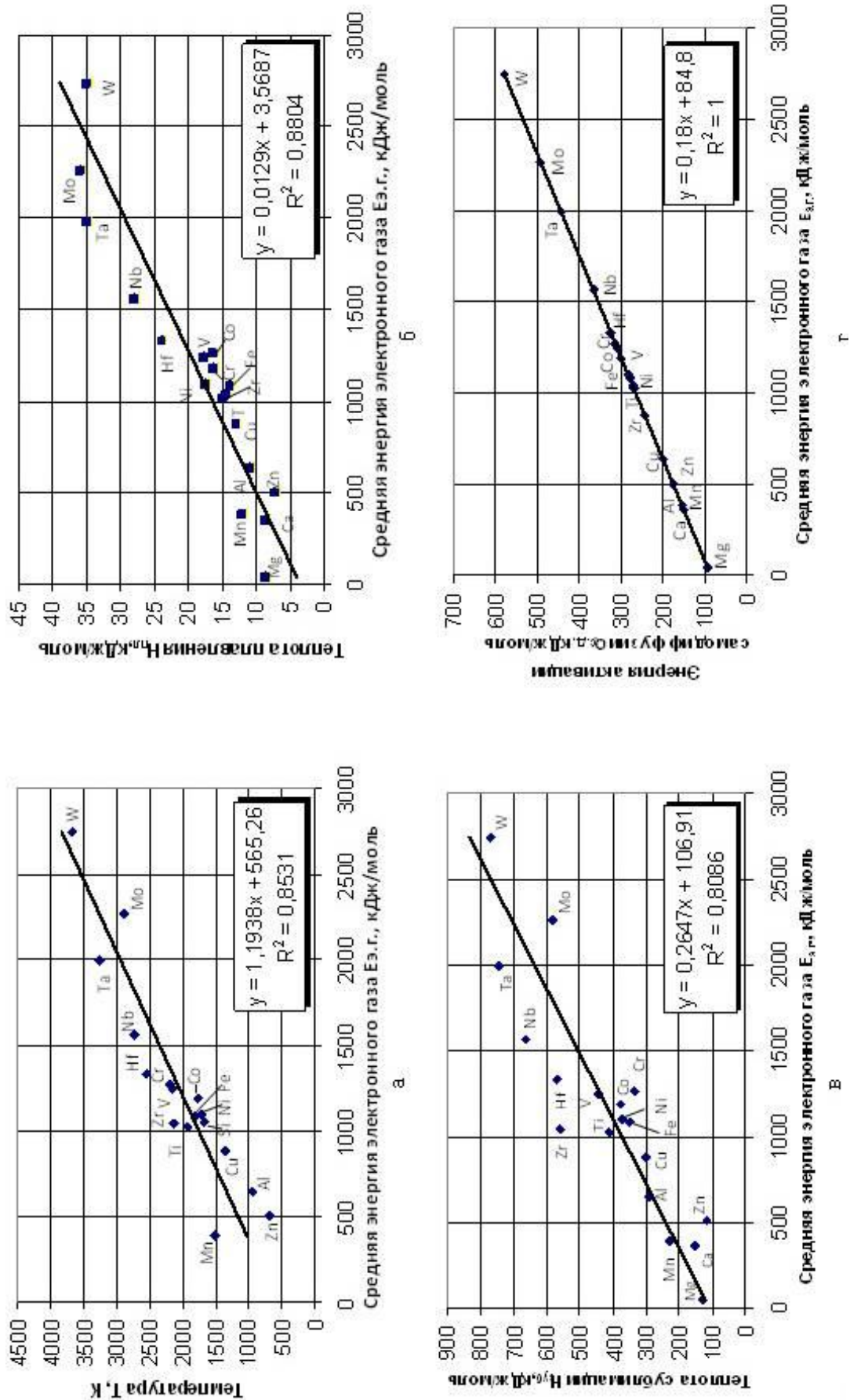


Рис. 2 Корреляционные связи энергии активации самодиффузии с теплофизическими характеристиками: а – температурой плавления; б – теплотой плавления; в – теплотой сублимации; г – кинетической энергией электронов проводимости.

объёмным коэффициентом термического расширения β), а также активационным объёмом в работе [3], выполнены расчеты величины Ω для металлических элементов: Mn, Al, Cu, Ni, Ta, W и Mo. Результаты расчетов представляются достоверными, так как отмечено [5] хорошее согласие их при использовании трёх вариантов расчетов. Учитывая сказанное, в данной работе упомянутые выше результаты [3] использованы для оценки уровня тесноты связи между величиной активационного объёма Ω и энергией активации самодиффузии Q , а также теплофизическими характеристиками ($H_{пл}$, $H_{суб}$ и $T_{пл}$), взятыми из справочника [4]. Результаты выполненного корреляционного анализа графически представлены на рис. 1.

Как видно из рисунка, приемлемый уровень тесноты связи, $R^2 \geq 0,7$ отмечаются для следующих пар исследуемых параметров $\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_A - T_{пл}$ и $\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_A - Q$. Более низкие показатели уровня корреляционной связи $R=0,63$ и $0,51$ соответствуют корреляционным парам $\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_A - H_{пл}$ и $\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_A - H_{суб}$.

представляет интерес сравнение приведенных уровней тесноты связи с такими же показателями корреляции энергии активации самодиффузии с теми же теплофизическими характеристиками исследуемых элементов. Как видно из результатов анализа, приведенных на рисунке 2, уровнем тесноты связи энергии активации самодиффузии с параметрами $H_{пл}$, $H_{суб}$ и $T_{пл}$ соответствует значениям $R^2=0,94$; $0,90$ и $0,93$, что существенно превышает корреляционную связь расчетных значений активационных объёмов. Из сравнения результатов анализа, приведенных на рисунке 1 и 2 видно, что увеличение численных значений теплофизических характеристик $H_{пл}$, $H_{суб}$ и $T_{пл}$ сопровождается ростом энергии активации самодиффузии, при этом выявляется явная тенденция к снижению активационного объёма. Низкий уровень тесноты связи между активационными объёмами элементов и их энергетическими параметрами, по-видимому, свидетельствует о том, что объёмные изменения, сопровождающие элементарный акт самодиффузии, не является фактором, однозначно определяющим величину энергии активации. Подтверждением такого предположения может служить установленный высокий уровень тесноты связи $R^2=1$ между энергией активации самодиффузии и средней энергией электронов проводимости, представленной на рис. 2.г. Как видно, связь между Q и E аппроксимируется уравнением (5)

$$Q = 0,18 \cdot E + 84,8, \quad (5)$$

из которого следует, что элементарный акт самодиффузии в металлах сопровождается изменением энергии электронного газа, которое в расчете на 1 атом составляет $\sim 0,18$.

Выводы:

1. Результаты выполненного анализа дают основания считать, что полученные расчетным путем на основе теории Грюнейзена значения активационных объёмов не являются фактором, однозначно определяющим энергию активации самодиффузии металлов.
2. Установлено, уровень корреляционной связи между теплофизическими характеристиками и активационным объёмом R не превышает $0,5$, в то время как значение R для связей Q с параметрами $H_{пл}$, $H_{суб}$ и $T_{пл}$ превышает $0,9$.
3. Установлена линейная зависимость ($R^2=1$) между энергией активации самодиффузии и кинетической энергией электронного газа в металлах: показано, что изменение среднего уровня энергии электронов на один атом составляет $\sim 18\%$.

Список использованных источников:

1. Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч. 1./ М.А. Штремель. – М.: Металлургия, 1982. – 278с.
2. Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. Вклад различных механизмов самодиффузии в ГЦК-металлах в условиях равновесия / Г.М.Полетаев, М.Д. Старостенков // Физика твердого тела. –2010.–Т.52.–№6.–С.1075-1082.
3. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах / П.Шьюмон. – М.: Металлургия, 1966.–195с.
4. Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. акад. И.К. Кикоина. М., Атомиздат. 1976, 1008 с.
5. Ткаченко И.Ф., Мирошниченко В.И., Ткаченко К.И. Порівняльний аналіз електронного стану заліза і мікролегуючих елементів: Ti, V, Nb, Zr, Al. Вісник ПДТУ. – 2010. -№ 20.-с.113-116.

Рецензент: А.П. Чейлях
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 28.03.2011