

О температурной зависимости коэффициента диффузии

С. А. Фирстов, Г. Ф. Саржан

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича
НАН Украины, Киев, e-mail: fsa@ipms.kiev.ua

Показано, что отклонение зависимости коэффициента диффузии от температуры от аррениусовской зависимости $D(T)$ обусловлено нелинейным характером изменения сил связи в материале и, соответственно, энергии активации диффузии. В подтверждение этого для циркония и ванадия построены теоретические зависимости коэффициента диффузии от температуры, совпадающие с экспериментальными данными.

Ключевые слова: диффузия, коэффициент диффузии, энергия активации диффузии, модуль упругости.

Установлено [1—3 и др.], что зависимость коэффициента диффузии от температуры описывается аррениусовской зависимостью вида

$$D(T) = D_0 \exp(-Q/RT), \quad (1)$$

где Q — энергия активации диффузии, представляющая для вакансионного механизма диффузии сумму энергий образования и миграции вакансий, а предэкспоненциальный член определяется как

$$D_0 = a v_0 a^2 (\Delta S_v + \Delta S_m)/R, \quad (2)$$

где a — численный множитель, зависящий от типа кристаллической решетки; v_0 — средняя частота колебаний атомов, принимаемая равной 10^{13} с^{-1} ; a — межатомное расстояние; ΔS_v и ΔS_m — изменение энтропии при образовании и миграции вакансий соответственно.

Многочисленные данные свидетельствуют о том, что выражение (1) действительно неплохо согласуется с экспериментом в относительно узком интервале температур. Очевидно, что энергия активации диффузии Q при таком подходе является некоторой постоянной величиной. Многочисленные таблицы, в которых представлены конкретные экспериментальные данные, содержат значения D_0 и Q — величины, различающиеся для каждого материала в зависимости от интервала температур, в котором выполнено экспериментальное определение $D(T)$.

Соответственно, имеются и упоминания о существенных отклонениях от аррениусовской зависимости $D(T)$ при анализе

экспериментальных данных в широком диапазоне температур (рис. 1). Обычно это объясняется тем, что в реальных материалах при повышенных температурах преобладает объемная диффузия с относительно высокой энергией активации, а с понижением температуры в связи с резким замедлением диффузионных процессов по объему зерен могут "проявиться" вклады диффузии по границам зерен или дислокациям с меньшей энергией активации и с меньшей величиной множителя D_0 [4].

© С. А. Фирстов, Г. Ф. Саржан, 2014

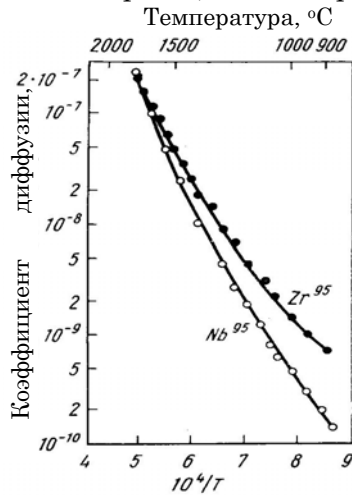


Рис. 1. Зависимости D от $1/T$ для самодиффузии ниобия и циркония [1].

Однако отклонение от идеальной зависимости типа аррениусовской может быть вызвано температурной зависимостью D_0 и Q . Впервые возможное влияние температуры на энергию активации диффузии Q обсуждал еще Я. И. Френкель [2], поскольку при повышении температуры тепловое расширение увеличивает расстояние между атомами, что должно снижать работу образования вакансий и энергию ее перемещения.

Полагая в первом приближении, что энергия активации зависит от температуры как

$$Q(T) = Q_0 - \varphi T \quad (3)$$

и, подставив $Q(T)$ в выражение (1) вместо Q_0 , получим

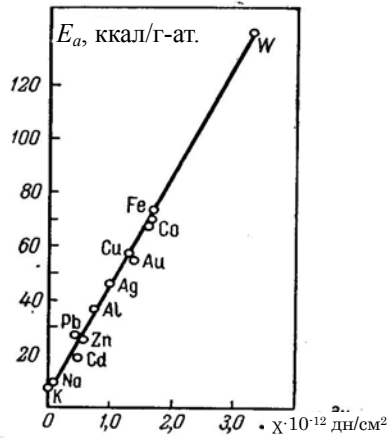
$$D(T) = D_{01} \exp(-Q_0/RT), \quad (4)$$

в котором $D_{01} = D_0 \exp(\varphi/R)$.

То есть, если в некотором температурном интервале энергия активации диффузии зависит от температуры по линейному закону, то обработка экспериментальных данных в координатах $\ln D - T^{-1}$ позволит определить обычную, не зависящую от температуры энергию активации Q_0 . Это обстоятельство и привело к тому, что, как правило, в относительно узком диапазоне температур выполняется аррениусовская зависимость (4). При этом все же существует некоторая неопределенность в конкретных экспериментально определяемых величинах Q_0 и D_0 в зависимости от границ температурного интервала их определения [5]. В частности, указывается на существование линейной

зависимости между энергией активации диффузии и логарифмом предэкспоненциального множителя [1, 6].

Строго говоря, с повышением температуры могут изменяться как минимум три величины, входящие в уравнение (1): межатомное расстояние,



энтропийный фактор и сама энергия активации. Влияние последнего фактора представляется наиболее существенным, поскольку зависимость $Q(T)$ может быть и нелинейной. Например, достаточно очевидной является связь Q с физическими свойствами твердых тел, характеризующими уровень сил межатомного сцепления, например температурами плавления, упругими

Рис. 2. Связь между энергией активации диффузии и модулем сжимаемости [3].

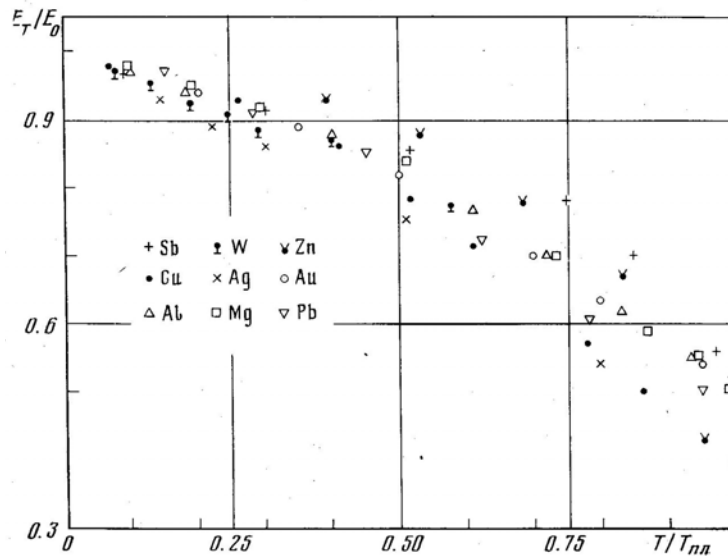


Рис. 3. Зависимость относительного изменения модуля Юнга металлов от гомологической температуры [7].

модулями [1—4]. Последнее представляется особенно интересным, поскольку еще в работе [3] было показано, что энергия активации диффузии пропорциональна модулю сжимаемости (рис. 2). Существует

достаточно много исследований по влиянию температуры на упругие модули, которые демонстрируют нелинейный характер

температурной зависимости [7, 8 и др.]. Часть экспериментальных результатов, обобщенных в работе [7], представлена на рис. 3. Как видно на рисунке, в области низких температур модуль Юнга E практически линейно снижается с повышением температуры, а в области высоких температур зависимость $E(T)$ становится существенно нелинейной. Представленная на рис. 3 совокупность экспериментальных данных в координатах $E_T/E_0 - T/T_{пл}$ может быть хорошо аппроксимирована полиномами второй степени:

$$E(T) = E_0 [1 - \varphi (T/T_{пл}) - \chi (T/T_{пл})^2]. \quad (5)$$

Значения коэффициентов φ и χ из (5) для конкретных материалов приведены в таблице и находятся в диапазонах 0,06—0,3 и 0,1—0,44 соответственно. Однако коэффициенты φ и χ могут иметь и другие значения в зависимости от интервала температур, в котором выполнено экспериментальное исследование. Например, у вольфрама, испытанного в более широком интервале температур, по данным работы [5], $\varphi = 0,09$, а $\chi = 0,72$.

Учитывая отмеченную в работе [3] пропорциональность между величинами Q и E , температурную зависимость энергии активации диффузии можно представить как

$$Q(T) = Q_0 [1 - \varphi (T/T_{пл}) - \chi (T/T_{пл})^2]. \quad (6)$$

Тогда

$$D(T) = D_0 \exp(-Q_0/RT + \exp(-Q_0 \varphi /RT_{пл}) + \exp(Q_0 \chi T/RT_{пл}^2)) \quad (7)$$

и

$$\ln D(T) = \ln D_0 - Q_0/RT + Q_0 \varphi /RT_{пл} + Q_0 \chi T/RT_{пл}^2. \quad (8)$$

Коэффициенты φ и χ для металлов, указанных на рис. 3

Металл	φ	χ
Mg	0,17	0,33
Pb	0,23	0,33
Au	0,22	0,28
Ag	0,3	0,25
Cu	0,18	0,44
Al	0,16	0,29
Zn	0,1	0,4
Sb	0,3	0,27
W	0,3	0,1

На рис. 4, а представлена зависимость $\ln D$ от $1/T$ для циркония, построенная в соответствии с уравнением (8), в котором коэффициенты равны: $\varphi = 0,1$, $\chi = 1,34$, а экспериментальные точки взяты из работы [1] (см. рис. 1). Достаточно хорошее совпадение теоретических кривых ($\varphi = 0,13$; $\chi = 0,61$) с экспериментальными данными [7] видно и на рис. 4, б для ванадия.

Более высокое значение коэффициента $\chi = 1,34$ для циркония (по сравнению с данными, приведенными в таблице для материалов, не испытывающих фазовых превращений) обусловлено, по-

видимому, сильной нелинейной зависимостью модулей упругости и, соответственно, энергии активации диффузии от температуры для материалов, обладающих полиморфными превращениями. Отметим, что в работе [6] подчеркнут следующий факт. Известная корреляция энергии активации диффузии и температуры плавления нарушается в системах с аллотропными превращениями. Но она практически восстанавливается, если для таких систем использовать температуру не плавления, а фазового перехода. Расчет коэффициента χ по формуле (8) при подстановке вместо температуры плавления температуры фазового перехода дает более "разумное" значение $\chi = 0,38$, практически совпадающее с данными таблицы для материалов, не испытывающих фазовые превращения.

Таким образом, выполненный анализ показал, что основной причиной отклонения зависимости коэффициента диффузии $D(T)$ от аррениусовской является нелинейный характер изменения сил связи с температурой и, соответственно, энергии активации диффузии. При более точном рассмотрении следует, возможно, учесть и температурную зависимость энтропийного члена в выражении для D_0 .

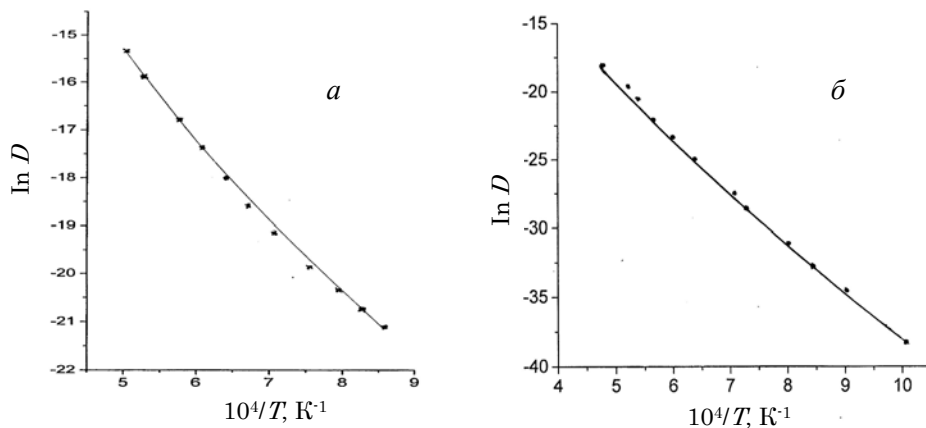


Рис. 4. Зависимости $\ln D$ от $1/T$ для циркония (а) и ванадия (б).

1. Бокштейн С. З. Строение и свойства металлических сплавов. — М. : Металлургия, 1971. — 496 с.
2. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. — М., 1958. — 368 с.
3. Герцикен С. Д. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе / С. Д. Герцикен, И. Я. Дехтяр. — М., 1960. — 564 с.
4. Бокштейн С. З. Диффузия и структура металлов. — М. : Металлургия, 1973. — 206 с.
5. Лариков Л. Н. Структура и свойства металлов и сплавов: (Справ.) / Л. Н. Лариков, В. И. Исайчев. — К. : Наук. думка, 1987. — 512 с.
6. Драпкин Б. М. Влияние различных факторов на модуль Юнга металлов // Изв. АН СССР. Металлы. — 1980. — № 3. — С. 193—197.
7. Повзнер А. А. Влияние фононного и магнитного ангармонизма на тепловые и упругие свойства почти магнитного δ -плутония / А. А. Повзнер, А. Г. Волков, А. Н. Филанович // Физика тв. тела. — 2011. — 53, вып. 9. — С. 1672—1675.

8. Максимова Е. Л. Компенсационный эффект при диффузии по одиночным межфазным границам олово—германий / [Е. Л. Максимова, Б. Б. Страумал, В. Ф. Фрадков, Л. С. Швиндлерман] // Физика металлов и металловедение. — 1983. — **56**, вып. 5. — С. 979—984.

Про температурну залежність коефіцієнта дифузії

С. О. Фірстов, Г. Ф. Саржан

Показано, що відхилення залежності коефіцієнта дифузії від температури від арреніусівської залежності $D(T)$ зумовлено нелінійним характером зміни сил зв'язку в матеріалі і, відповідно, енергії активації дифузії. В підтвердження цього для цирконію та ванадію побудовано теоретичні залежності коефіцієнта дифузії від температури, які співпадають з експериментальними даними.

Ключові слова: дифузія, коефіцієнт дифузії, енергія активації дифузії, модуль пружності.

On temperature dependence of diffusion constant

S. O. Firstov, G.. F. Sarzhan

It is shown that a deviation of the diffusion constant dependence on temperature from its Arrhenius behaviour is resulted from a non-linear behaviour of bonding forces in material and activation energy respectively. It is confirmed by comparing analytical and experimental data on temperature dependencies of diffusion constants in Zr and V.

Keywords: diffusion, diffusion constant, diffusion activation energy, modulus of elasticity.