

ՀՏԴ 621.785.5

ՆՅՈՒԹԱԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆ

Գ.Ս. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ն.Գ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Կ.Ս. ԱՂԲԱԼՅԱՆ,
Ս.Ո. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Կ.Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

**ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՋԵՐՄԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՄՇԱԿՄԱՆ ԳՈՐԾՆԹԱՅՈՒՄ ԴԻՖԴԵՐԵՆՑԻԱԼ
ՀՆԱՐԱՎՈՐ ՏԱՐԲԵՐԱԿՆԵՐԸ**

Քննարկված են մետաղների ծավալային դիֆուզիայի հնարավոր տարբերակները՝ տեղակայման, օղակաձև, միջհանգուցային ներդրման, միջհանգուցային արտամղման, էստաֆետային, թափուր տեղերում տեղակայման: Ցույց է տրվել, որ ռենիումով և այլ տարրերով լեգիրված պողպատների ջերմաքիմիական մշակումը դիֆուզիոն բարդ գործընթաց է, երբ տեղի ունեն ռենիումի և դիֆուզիոն ատոմների բազմաբնույթ տեղաշարժեր և բյուրեղային ցանցերի շեղումներ:

Առանցքային բառեր. դիֆուզիա, ատոմ, տեղաշարժ, էներգիա, ատոմի տրամագիծ, ջերմաքիմիական մշակում, բյուրեղային ցանց:

Դիֆուզիան նյութի ինքնին տարածումն է որևէ միջավայրում, որն ընթանում է համակարգի ազատ էներգիայի նվազմամբ: Ցանկացած ինքնին ընթացող գործընթացում համակարգի ազատ էներգիան կարող է արտաքին միջավայրի հետ փոխակերպվել ջերմային էներգիայի:

Դիֆուզիայի գործընթացի ջերմադինամիկական պոտենցիալների շարժիչ ուժը համակարգի սկզբնական (ոչ հավասարակշռված) և վերջնական (հավասարակշռված) ազատ էներգիաների տարբերությունն է:

Դիֆուզիայի գործընթացը կարելի է պատկերացնել երկու մոտեցմամբ՝ միկրոսկոպիկ և մակրոսկոպիկ: Միկրոսկոպիկ դիֆուզիայի դեպքում ատոմների տեղաշարժը պայմանավորված է մետաղի կառուցվածքով: Մակրոսկոպիկ դեպքում՝ արտաքին տարրեր պայմաններում, տեղի է ունենում տարրերի զանգվածափոխանակում մեկ տեղամասից դեպի մյուսը [1]:

Ատոմների տեղաշարժման հիմնական ձևը տատանումներով հավասարակշռված դիրքի գրավումն է, որը տեղի է ունենում -10^{13}C^{-1} հաճախականությամբ:

Ջերմային էներգիան ատոմների միջև տեղաբաշխվում է ոչ հավասարաչափ և հարաբերական հավասարակշռության դիրքում ջերմային էներգիան ատոմների տատանումներով չի սահմանափակվում: Առանձին ատոմներ կարող են հավասարակշռության մեկ դիրքից տեղաշարժվել մեկ այլ դիրքի, դրանով իսկ առաջ բերելով դիֆուզիայի գործընթացի ձևավորման տարրական «թռիչքային» տեսակը:

Մետաղների բյուրեղային ցանցերում ատոմների դիֆուզիոն տեղաշարժերը բարդ գործընթացներ են, որոնք ճիշտ նկարագրելու համար անհրաժեշտ է հաշվի

առնել բյուրեղային ցանցերում առկա ատոմների միմյանց նկատմամբ ունեցած կապերը և բյուրեղային ցանցերում առկա արատները: Դրանցից էլ բխում են հետևյալ առնչությունները.

- դիֆուզիոն “թռիչքները” պայմանավորում են բյուրեղներում մեծ թվով կապերի թուլացում,
- դիֆուզիոն “թռիչքների” ժամանակ հավասարակշռված վիճակում գտնվող ատոմների շեղումը կարող է հասնել մեծ քանակների, սակայն դրանք համատեղելի են բյուրեղային ցանցերին,
- դիֆուզիոն “թռիչքները” սովորաբար տեղի են ունենում արատներ ունեցող բյուրեղային ցանցերում:

Փաստորեն, ատոմների դիֆուզիոն տեղաշարժերի հետազոտման ցանկացած մոդել կարող է ունենալ բացթողումներ, որոնք կարող են էական ազդեցություն ունենալ դիֆուզիայի գործընթացի վրա:

Դիֆուզիայի ժամանակ ատոմը “թռիչքի” ընթացքում կորցնում է իր ավելցուկային կինետիկական էներգիան, սակայն կարող է փոխներգործել հարևան ատոմների հետ և ձեռք բերել լրացուցիչ էներգիա՝ դիֆուզիայի հաջորդ ակտն իրականացնելու համար:

Դիֆուզիոն հոսքերի համար բոլոր բյուրեղային նյութերն անիզոտրոպ են, որով և պայմանավորվում է դիֆուզիայի դժվար կամ հեշտ գործընթացը: Որոշակի ուղղությամբ հոսքի ներթափանցման աստիճանը կախված է ատոմների դասավորությունից, արատներից, բյուրեղային ցանցի տիպերից, ինչպես նաև դիֆուզիոն ակտն իրականացնող տարրական բջջի չափերից:

Դիֆուզիայի իրականացման բոլոր մեխանիզմներում կարևոր դեր ունեն բյուրեղային ցանցում գտնվող թափուր տեղերը, միջհանգուցային ատոմները և խառնուկ ատոմները:

Դիֆուզիան կարող է տեղի ունենալ ինչպես մետաղի մակերևույթում, այնպես էլ ծավալում: Մակերևութային դիֆուզիայի ժամանակ ատոմների դիֆուզիան կատարվում է մարմնի մակերևույթի վրա, ինչպես նաև մետաղի մակերևույթին հարող միկրոծավալներում [2]:

Ծավալային դիֆուզիան տեղի է ունենում նյութի կառուցվածքներում, հատկապես կետային արատների և խառնուկների տիրույթում: Խառնուկների ատոմները խարխլում են հատիկի բյուրեղային ցանցը, դրանով իսկ հեշտացնելով մետաղի ներթափանցումը դեպի դիֆուզիայի ենթարկվող նյութի ծավալային մասերը:

Մետաղների ծավալային դիֆուզիայի հնարավոր տարբերակները բերված են նկ.1-ում: Դրանք ներկայացված են տեղակալման, օդակաձև, միջհանգուցային ներդրման, միջհանգուցային արտամղման, էստաֆետային և թափուր տեղերում տեղակալման ձևերով:

1. Դիֆուզիոն տեղակալման գործընթացում (1) և (2) հարևան ատոմները (նկ.1-ի 1) տեղերը փոխում են, և տեղի է ունենում բյուրեղային ցանցի կտրուկ աղավաղում: Այդ ընթացքում (3) և (4) հարևան ատոմները ատոմի մոտ երկու տրամագծի չափով տեղաշարժվում են, կամ էլ (1) և (2) ատոմները տեղափոխանակմամբ ենթարկվում են զգալի դեֆորմացիայի:

2. Դիֆուզիայի օղակաձև մեխանիզմը (նկ.1-ի 2) էներգետիկական առումով ավելի ակնառու է, քան ատոմների տեղակալումը: Օղակաձև պտտվող երկու և ավելի փոխներգործող ատոմների տեղաշարժման ժամանակ բյուրեղային ցանցի տվյալ տեղամասում աղավաղումները (շեղումները) համեմատաբար փոքր են լինում: Ենթադրվում է [2], որ դիֆուզիոն օղակաձև մեխանիզմը հատուկ է խորանարդային նիստակենտրոնացված բյուրեղային ցանց ունեցող մետաղներին:

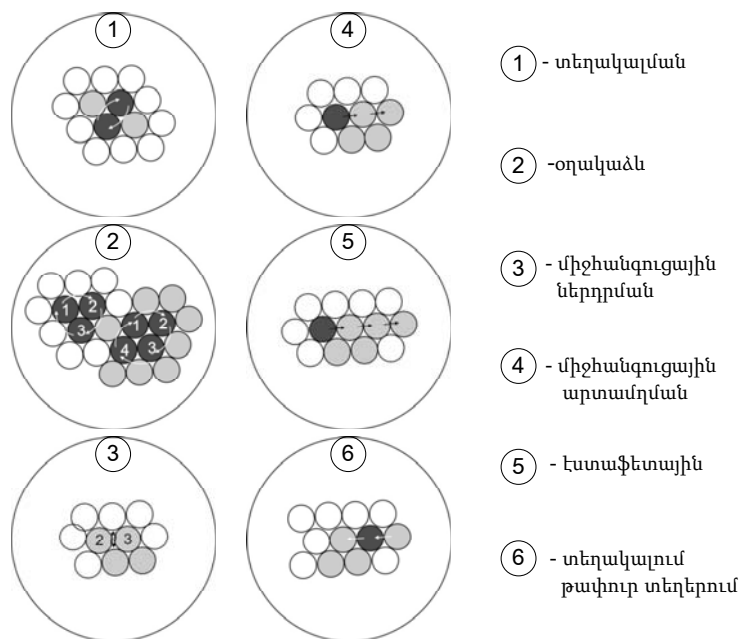
3. Դիֆուզիայի “միջհանգուցային ներդրման” մեխանիզմում ատոմը բյուրեղային ցանցի մեկ հանգույցից տեղափոխվում է մեկ այլ հարևան հանգույց, առաջացնելով էական շեղումներ: Այս մեխանիզմում, որպեսզի ատոմը հնարավորություն ունենա տեղափոխվելու հարևան միջհանգուցային տիրույթ, անհրաժեշտ է, որ (2) և (3) ատոմները տեղաշարժվեն (նկ.1-ի 3): Որքան փոքր է դիֆուզիոն պտտման չափը, այնքան նվազագույն է բյուրեղային ցանցի շեղումը:

Դիֆուզիայի “միջհանգուցային ներդրման” մեխանիզմն արտահայտվում է մայրակի հետ ներդրման պինդ լուծույթներ առաջացնող տարրերով (ածխածնի, ազոտի, ջրածնի, բորի դիֆուզիա և այլն): Միջհանգուցային արտամղման մեխանիզմի պայմաններում միջհանգույցում գտնվող ատոմը տեղաշարժվում և դիրքավորվում է նույն հանգույցում գտնվող մեկ այլ ատոմի տեղում:

4. Դիֆուզիայի “միջհանգուցային արտամղման” մեխանիզմում միջհանգույցում գտնվող արտամղված ատոմը բյուրեղային ցանցից դուրս է մղում մեկ այլ ատոմի և դիրքավորվում դրա տեղում (նկ.1-ի 4):

5. Դիֆուզիայի էստաֆետային մեխանիզմում ատոմների՝ որևէ ուղղությամբ սեղմված խումբը շղթայական դասավորվածությամբ տեղաշարժվում է նույն ուղղությամբ (նկ.1-ի 5): Այդ խմբերը համեմատաբար հեշտ տեղաշարժվում են բյուրեղային ցանցերի ատոմների խիտ դասավորված տեղանքում՝ առանց փոփոխելու իրենց շարժման ուղղությունը:

6. Դիֆուզիայի իրականացման հավանական մեխանիզմը պինդ լուծույթներում և մաքուր մետաղներում դիֆուզիան է թափուր տեղերում (նկ.1-ի 6): Մեխանիզմի ակտի այս տարատեսակում տեղի է ունենում ատոմի տեղաշարժ հարևան թափուր տեղանքում՝ իր նախնական դիրքում առաջացնելով թափուր տեղ: Դիֆուզիայի այս մեխանիզմն անընդհատ կրկնվում է:

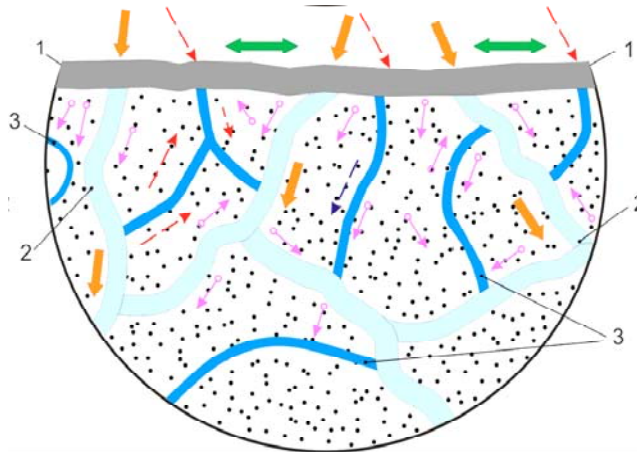


Նկ.1. Մետաղների ծավալային դիֆուզիայի հնարավոր տարբերակները

Առավել մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում ռենիումի դիֆուզիոն փոխազդեցությունը պարբերական աղյուսակի մի շարք տարրերի հետ: Ռենիումը, գտնվելով պարբերական աղյուսակի VIII խմբում, փոխազդեցության մեջ է մտնում մի շարք մետաղների՝ Co-ի, Ru-ի, Tc-ի, Os-ի հետ՝ առաջացնելով պինդ լուծույթների անընդհատ շարք, որոնք ունեն խորանարդային նիստակենտրոնացված բյուրեղային ցանցեր, և որոնց ատոմային շառավիղները տատանվում են 0,127 ... 0,136 նմ սահմաններում: Նման փոխազդեցության պայմաններում առավել հատկանշանական է դիֆուզիայի մեխանիզմի տեղակալման ձևը:

Ռենիումը Fe-ի, Mn-ի, Cr-ի, V-ի հետ առաջացնում է δ ֆազ՝ խորանարդային ծավալակենտրոնացված բյուրեղային ցանցով և 0,126...0,134 նմ ատոմային շառավիղներով: W-ի, Ta-ի, Mo-ի հետ Re-ը առաջացնում է $(\alpha+\delta)$ ֆազ՝ խորանարդային ծավալակենտրոնացված բյուրեղային ցանցով, 0,14...0,146 նմ ատոմային շառավիղների միջակայքում: Բյուրեղային նման ցանցերում առկա են մի շարք արատներ և աղավաղումներ, որով և պայմանավորված է դիֆուզիայի մեխանիզմի մի շարք տարատեսակների առկայությունը (նկ. 1-ի 1, 3, 4, 6):

Ջերմաքիմիական մշակման ընթացքում բազմաբյուրեղային մետաղներում դիֆուզիոն հոսքը բարդ գործընթաց է, որտեղ ատոմների դիֆուզիան տեղի է ունենում ինչպես մետաղի մակերևույթի վրա, այնպես էլ միջհատիկների եզրային սահմաններում և բուն հատիկի ներսում (նկ. 2):



Նկ.2. Ջերմաքիմիական մշակման ընթացքում բազմաբյուրեղային մետաղներում դիֆուզիոն հոսքի սխեմա.

1-հազեցված մակերևույթ, 2-միջհատիկային սահմաններ, 3-դիսլոկացիաներ

- ← → -- մակերևույթի վրա դիֆուզիոն հոսքի ուղղությունը,
- -- դիֆուզիան միջհատիկային եզրային սահմաններում,
- - - → -- դիֆուզիան դիսլոկացիաներով,
- - - - → -- դիֆուզիան հատիկի ծավալում

Ատոմների “թռիչքային” դիֆուզիայի ընթացքում ատոմները կորցնում են իրենց կինետիկական ավելցուկային էներգիան, սակայն դրանք, փոխազդեցության մեջ մտնելով հարևան ատոմների հետ, կարող են ձեռք բերել կորցրած էներգիան, որն անհրաժեշտ է դիֆուզիայի նոր ակտի համար [3]:

Մաքուր մետաղներում ինքնադիֆուզիոն ատոմների ակտիվացման էներգիան համաչափության մեջ է գտնվում տվյալ մետաղի հալման ջերմաստիճանի հետ ($Q/T_{\text{հալ}}=33$): Դիֆուզիոն ատոմի ֆիզիկաքիմիական հատկությունները բնորոշվում է դիֆուզիայի տվյալ ձևով. հավասար պայմանների դեպքում էական դեր է խաղում դիֆուզիայի տվյալ ձևի ակտիվացման նվազագույն էներգիան: Դիֆուզիայի մեխանիզմի բոլոր ձևերում վճռորոշ դեր ունեն բյուրեղային կառուցվածքներում առկա արատները:

Այսպիսով, բացահայտելով բազմաբյուրեղային մետաղներում դիֆուզիայի մեխանիզմները և ձևերը, հնարավոր է դառնում ջերմաքիմիական մշակման գործընթացների նախնական կառավարումը, որը թույլ կտա մետաղների տաքացման և սառեցման գործընթացներում խուսափել անցանկալի երևույթներից, ճիշտ պատկերացում կազմել դիֆուզիայի այս կամ այն ձևի ժամանակ ատոմների շարժունակության վերաբերյալ և հաշվի առնել դրանց ազդեցությունները ֆիզիկաքիմիական հատկությունների վրա:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. **Агбальян С.Г., Карапетян К.Г., Овсепян Г.С.** Упрочнение твердосплавных инструментальных материалов тугоплавкими металлами // Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки: Материалы 8-й Международной практической конференции-выставки. – СПб., 2006. - Часть 2. - С. 3 - 9.
2. **Лариков Л.Н., Исайчев В.И.** Диффузия в металлах и сплавах: Справочник.- Киев: Наукова думка, 1987. - 510 с.
3. **Кристал М.А.** Механизм диффузии в железных сплавах.- М.: Металлургия, 1985.- 176 с.

ՀՊՃՀ (ՊՈԼԻՏԵԽՆԻԿ). Նյութեր ներկայացվել է խմբագրություն 20.07.2011:

**Г.С. ОВСЕПЯН, Н.Г. ОВСЕПЯН, К.С. АГБАЛЯН,
С.В. ВАРДАНИЯН, К.Г. КАРАПЕТЯН**

ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ДИФФУЗИИ В ПРОЦЕССЕ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ

Для описания объемной диффузии в металлах предложено несколько возможных механизмов: обменный, циклический (кольцевой), междоузельный простой и междоузельный с вытеснением, краудсионный и вакансионный. Выявлено, что при химико-термической обработке металлов процесс диффузии достаточно сложный с многомерным движением атомов и смещением кристаллических решеток.

Ключевые слова: диффузия, атом, смещение, диаметр атома, химико-термическая обработка, кристаллическая решетка.

**G.S. HOVSEPYAN, N.G. HOVSEPYAN, K.S. AGBALYAN,
S.V. VARDANYAN, K.G. KARAPETYAN**

DIFFUSION MECHANISMS FOR CHEMICAL-THERMAL METAL PROCESSING

To describe volumetric diffusion in metals, some possible mechanisms are offered-exchange, cyclic (circular), interstitial idle time and interstitial with cumulative and vacancy replacement. It is revealed that at chemical-thermal processing the diffusion process is complex where there is multidimensional movement of atoms and displacement of crystal lattices.

Keywords: diffusion, atom, displacement, diameter of atom, chemical-thermal working out, crystal line lattice.