

В.Ф. Мороз, Э.В. Приходько

К ДИФФУЗИИ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСПЛАВАХ И СПЛАВАХ

Институт черной металлургии НАН Украины

С использованием физико–химической модели металлических расплавов с ОЦК–подобной структурой выполнен анализ влияния особенностей межатомного взаимодействия на диффузионные характеристики легирующих и других элементов в расплавах и твердых сплавах. Установлена связь коэффициента диффузии с интегральными параметрами d , Z^Y и $tg\alpha$.

Диффузионные процессы в металлических расплавах играют важную роль как при растворении различного рода добавок, так и при их очистке от вредных примесей, кристаллизации и получения сплавов с заданным комплексом физико–химических свойств. Кроме того, протекание фазовых превращений в твердых сплавах определяется результатами диффузионных процессов с участием легирующих, модифицирующих и другого рода добавок. Поэтому изучение и обобщение экспериментальных данных о диффузионных характеристиках элементов в расплавах и сплавах на основе железа с учетом особенностей межатомного взаимодействия в них даст возможность глубже понять механизм процессов растворения или удаления различного рода добавок, и сопутствующих фазовых превращений.

Задача обобщения экспериментальной информации о параметрах диффузии весьма сложна и, прежде всего, из–за большой её противоречивости. Поэтому в настоящей работе основное внимание мы уделяли анализу результатов, полученных одной группой исследователей при использовании единой методики получения и обработки опытных данных [1–4].

Согласно развитым авторами работы [1] представлениям, металлические расплавы при незначительных перегревах, свойственных технологическим процессам выплавки металла в черной металлургии, над температурой плавления имеют микронеоднородное строение, представленное зонами (кластерами) с расположением атомов, близких к таковому в кристаллической решетке, и зонами с хаотическим расположением атомов. Поэтому применительно к расплавам железа можно ожидать, что элементы, имеющие значительную растворимость, будут располагаться в кластерах, а незначительную – в зонах с хаотическим расположением атомов.

Используя такую модель строения металлических расплавов, авторы работы [1] полагали, что в зависимости от положения атомов разных элементов в расплаве будет осуществляться механизм их диффузии:

атомы в кластерах будут перемещаться кооперативным способом, а в разупорядоченных зонах с хаотическим расположением атомов – в основном за счёт моноатомного механизма. Таким образом, в зависимости от размещения атомов элементов в расплаве диффузия будет осуществляться кооперативным или индивидуальным перемещением, что отразится на параметрах диффузии. При этом кооперативно перемещающемуся элементу будет соответствовать более высокие значения энергии активации (E) диффузии, чем у элементов, перемещающихся по моноатомному механизму.

В связи с этим, считая структуру металлического расплава экстенсивно складывающийся из отдельных структурных составляющих–кластеров и разупорядоченной зоны с хаотическим расположением атомов, можно ожидать, что в зависимости от соотношения структурных составляющих расплава, коэффициенты диффузии элементов будут иметь различные значения.

Используемая в наших исследованиях физико–химическая модель структуры металлических расплавов [5] является квазихимической и её параметры d и Z^Y определяются для расплава как химически единой гомогенной системы. Вероятность образования каких–либо ассоциатов или кластеров, равно как и других видов микрооднородности строения связывается нами с неравноценностью энергий парных связей. Поэтому анализ данных работ [1–4] с позиций квазихимической модели [5], предполагающей полностью разупорядоченное расположение атомов в расплавах, представляет несомненный научный интерес.

В табл.1 приведены данные по диффузионным характеристикам легирующих и примесных элементов в расплавах железа [1–3] и интегральные параметры межатомного взаимодействия в этих расплавах. Следует отметить, что эти параметры рассчитаны для максимальной растворимости элементов. Анализ этих данных показывает, что коэффициент диффузии D коррелирует с химическим эквивалентом системы Z^Y , причём эта зависимость близка к логарифмической (рис1.)

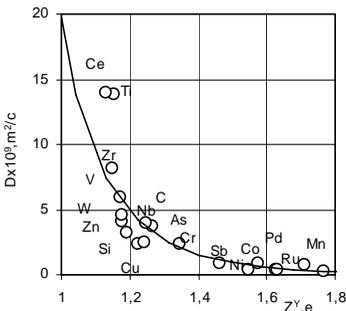


Рис.1. Зависимость коэффициента диффузии элементов в жидком железе при $t=1600^{\circ}C$ от химического эквивалента расплава

Таблица 1. Интегральные параметры межатомного взаимодействия и диффузионные характеристики элементов в жидком железе (1600°C).

Металл	C, ат. %	d·10 ⁻¹ , нм	Z ^Y , e	tg α	D*10 ⁹ , м ² /с	Do*10 ⁸ , м ² /с	E, кДж/моль
Co	50	2,8464	1,6249	0,0925	0,4	5,83	79,97
Mn	50	2,8837	1,7663	0,0850	0,3	3,12	73,27
Ni	50	2,8326	1,5458	0,0980	0,4	5,71	79,13
Cr	12	2,8268	1,4609	0,0854	0,9	11,7	67,41
C	8,6	2,5534	1,2648	0,0906	3,7	15,7	57,78
Si	4,2	2,7647	1,2243	0,0881	2,4	7,6	54,43
Mo	1,6	2,8354	1,1934	0,0875	3,2	15,2	60,71
V	1,6	2,8337	1,1780	0,0878	4,1	11,1	51,5
Nb	1,4	2,8409	1,1800	0,0877	4,6	25,5	63,64
W	1	2,8337	1,1734	0,0877	5,9	27,6	66,29
Zr	0,5	2,8351	1,1495	0,0879	8,1	22,5	51,92
Ti	0,7	2,8330	1,1524	0,0880	13,8	31	48,15
Ru	30	2,8917	1,7133	0,0841	0,8	8,53	71,18
Pd	50	2,9818	1,6330	0,0920	0,4	5,9	79
Sb	20	2,9470	1,5768	0,0852	0,9	11,5	66,8
Zn	8,5	2,8355	1,2479	0,0920	3,9	15,9	56,7
Cu	7	2,8303	1,2447	0,0901	2,5	0,7	53,8
As	9,6	2,8123	1,3444	0,0876	2,4	7,6	54
Ce	0,04	2,8284	1,1371	0,0880	14	31	48,5

Логарифм коэффициента диффузии элементов в жидком железе и энергия активации диффузии связаны с интегральными параметрами межатомного взаимодействия в виде следующих регрессионных уравнений :

$$\ln D_{\text{ме}} = -7,278 + 0,151 d - 5,218Z^Y - 68,062 \text{tg}\alpha \quad (r=0,947) \quad (1)$$

$$E_{\text{ме}} = -107,501 + 11,984 d + 38,343Z^Y + 944,541 \text{tg}\alpha \quad (r=0,88) \quad (2)$$

Сопоставления расчетных значений энергии активации диффузии элементов в железе и определенных экспериментально показано, что расчетные значения E для W, Nb, Mo и Cr ниже, определенных экспериментально.

Аналогичный анализ проведен и для диффузионных характеристик элементов в жидком Co (табл.2) и Ni (табл.3).

Диффузионные характеристики элементов в жидком кобальте и никеле связаны с интегральными параметрами следующими регрессионными зависимостями:

в кобальте –

$$\ln D_{\text{ме}} = 5,751 + 6,071 d - 3,544Z^Y - 44,048 \text{tg}\alpha \quad (r=0,73) \quad (3),$$

$$E_{\text{ме}} = -198,429 + 66,595 d + 35,098Z^Y + 256486 \text{tg}\alpha \quad (r=0,85) \quad (4);$$

в никеле –

$$\ln D_{\text{ме}} = -7,381 + 0,74 d - 4,363Z^Y - 52,81 \text{tg}\alpha \quad (r=0,909) \quad (5),$$

$$E_{\text{ме}} = -48,281 + 5,673 d + 38,953Z^Y + 451,368 \text{tg}\alpha \quad (r=0,937) \quad (6).$$

Таблица 2. Интегральные параметры межатомного взаимодействия и диффузионные характеристики элементов в кобальте (1600⁰С).

Металл	C, ат.%	d·10 ⁻¹ , нм	Z ^Y ,e	tg α	D*10 ⁹ , м ² /с	Do*10 ⁸ , м ² /с	E, кДж/моль
Cr	38	2,8377	1,8423	0,0843	0,38	5,78	78,5
Zn	37,5	2,9119	1,3313	0,1103	0,25	3,25	72,9
Mo	27	2,9072	1,6032	0,0892	0,74	8,43	68,5
Cu	13	2,8766	1,2089	0,0996	0,79	8,39	67,2
Sb	10	2,9088	1,1623	0,0958	0,93	11,61	65,4
As	8,5	2,8521	1,1832	0,0961	0,97	12,72	61,4
Nb	8	2,911	1,1893	0,0952	0,89	11,83	64,8
Al	7,5	2,9033	1,1848	0,1059	3,71	15,61	56,9
Si	7	2,68	1,2905	0,0962	4,24	12,5	49,2
Sn	2,5	2,8755	1,0649	0,0967	8,2	21,7	46,7

Анализ приведенных данных показал, что из зависимостей выпадают в случае Co расчётные значения E для W, Mo и Sn, а в случае Ni – для Sn. Такое поведение диффузионных характеристик W, Nb, Mo и Sn, заключающиеся в значительном отклонении рассчитанных значений от экспериментальных, в расплавах Fe, Co и Ni пока трудно поддается объяснению и требует более детального рассмотрения.

Таблица 3. Интегральные параметры межатомного взаимодействия и диффузионные характеристики элементов в жидком никеле (1600⁰С).

Металл	C, ат. %	d·10 ⁻¹ , нм	Z ^Y ,e	tg α	D*10 ⁹ , м ² /с	Do*10 ⁸ , м ² /с	E, кДж/моль
Cr	50	2,8134	1,8418	0,0857	0,38	5,82	78,8
V	43	2,9208	1,6752	0,0927	0,28	3,14	73,2
Zn	39,5	2,8244	1,245	0,118	0,77	8,54	69,2
Si	17,6	2,5111	1,4104	0,1028	0,82	8,43	67,1
Sn	10,4	2,8711	1,0683	0,1061	0,91	11,71	65,4
Sb	8,4	2,8921	1,036	0,1066	3,71	15,65	57,8
Pb	1,2	2,8654	0,9358	0,1079	4,22	11,31	50,9
Zr	0,5	2,8663	0,9343	0,1079	8,25	22,7	48,2

Совместный анализ диффузионных характеристик элементов (табл.1–3) в жидких Fe, Co и Ni показал наличие их связи с интегральными параметрами в виде уравнений:

$$\ln D = -2,871 - 1,744 d - 4,599Z^Y - 67,177 \operatorname{tg}\alpha \quad (r=0,88)$$

$$E = -71,649 + 15,521 d + 38,280Z^Y + 422,164 \operatorname{tg}\alpha \quad (r=0,86) \quad (8),$$

где d и Z^Y характеризуют электронную структуру расплава с примесью.

Полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что диффузионные характеристики элементов в расплавах можно описывать, применяя модель полностью разупорядоченных расплавов, используя интегральные параметры межатомного взаимодействия и не выделяя кластерных образований.

Установленные зависимости можно использовать для прогнозирования и численной оценки диффузионных характеристик элементов в расплавах на основе Fe, Co и Ni.

Изучено влияние легирующих элементов на диффузию углерода в аустените [6]. Диффузионные характеристики и интегральные параметры межатомного взаимодействия в аустените при введении в него легирующих элементов частично приведены в табл.4. Диффузионные параметры – энергия активации диффузии (E) и коэффициент диффузии углерода ($D_c^{\text{Fe}^Y}$) в системе Fe–C–Me описывается уравнением:

$$E_c, D_o, D_c^{\text{Fe}^Y} = a_0 + a_1 d + a_2 Z^Y + a_3 \operatorname{tg}\alpha \quad (9).$$

Как видно из табл.5, параметры диффузии углерода в легированном аустените E_c , D_o и $D_c^{\text{Fe}^Y}$ достаточно тесно коррелирует с параметрами межатомного взаимодействия при варьировании состава (изменении содержания легирующего элемента и углерода). Обобщить одним уравнением данные, приведенные в табл.5, с высокой степенью корреляции, используя интегральные параметры, не удастся, однако для элементов в пределах одного периода или подгруппы это возможно.

Так, при введении элементов одного периода (Ni, Mn, Co, Cr) энергия активации и коэффициент диффузии углерода в аустените при 1100°C описываются при введении дополнительного параметра $Z_{\text{cp}}^{\text{Mc}}$ (среднего заряда легирующего элемента) уравнениями:

$$E_c = 164991 - 14929,4 d + 6561,71 Z^Y - 1138800 \operatorname{tg}\alpha - 3381,54 Z_{\text{cp}}^{\text{Mc}} \quad (10);$$

$$(r=0,93)$$

$$D_c^{\text{Fe}^Y} \times 10^7 = 48,39 - 39,97 d + 8,33 Z^Y + 699,66 \operatorname{tg}\alpha - 5,39 Z_{\text{cp}}^{\text{Mc}} \quad (11);$$

$$(r=0,88)$$

а для элементов в пределах одной подгруппы (Cr, Mo, W) уравнениями:

$$E_c = -314570,03 + 53890,49 d + 35645,3 Z^Y + 1938760 \operatorname{tg}\alpha + 10135,54 Z_{\text{cp}}^{\text{Mc}} \quad (12);$$

$$(r=0,956)$$

$$D_c^{\text{Fe}^Y} \times 10^7 = 331,62 - 91,79 d - 20,81 Z^Y - 755,52 \operatorname{tg}\alpha - 13,74 Z_{\text{cp}}^{\text{Mc}} \quad (13).$$

$$(r=0,87)$$

Таблица 4. Состав, интегральные параметры межатомного взаимодействия и диффузионные характеристики углерода в легированном аустените при 1100 °С.

Me	Me, мас. %	C, мас. %	d·10 ⁻¹ , нм	Z ^Y ,e	tg α	-Zcp. Me,e	D ^{Feγ} × 10 ⁷ , см ² /с	Do, см ² /с	Ec, кал/г-атом
Ni	4	0,2	2,7942	1,2175	0,0890	0,0008	6,54	0,05	31000
	4	0,4	2,7628	1,2309	0,0893	-0,0463	8,3	0,07	31000
Mn	1	0,2	2,7951	1,1753	0,0882	0,5124	6,47	0,07	31600
	1	0,4	2,7627	1,1895	0,0885	0,4556	8,1	0,08	31600
Co	6	0,2	2,7986	1,2598	0,0888	0,2133	9,3	0,06	30500
	6	0,7	2,7251	1,2909	0,0895	0,0981	14,8	0,1	30500
	21	0,7	2,7447	1,4941	0,0907	0,1605	17,8	0,07	28850
Cr	1	0,2	2,793	1,1828	0,088	1,3585	3,7	0,08	34300
	1	0,7	2,7158	1,2173	0,0887	1,2011	6,05	0,13	34300
	7	0,7	2,729	1,3878	0,0873	1,178	1,66	0,25	38900
Mo	0,9	0,7	2,7169	1,2052	0,0888	1,3647	13,4	0,29	33800
	1,55	0,7	2,7195	1,2184	0,0887	1,365	8,8	0,25	34400
W	0,5	0,4	2,7602	1,1715	0,0885	1,503	7,6	0,07	31400
	1,95	0,7	2,7172	1,209	0,0888	1,3932	7,36	0,14	33300
Si	1,6	0,4	2,7184	1,2298	0,0886	1,7555	7	0,08	32000
	2,55	0,7	2,6681	1,283	0,0891	1,6517	8,07	0,1	32100
Al	0,7	0,2	2,795	1,1686	0,0892	-0,9357	6,6	0,06	31000
	0,7	0,4	2,7626	1,1828	0,0895	-0,9744	8	0,07	31700
	2,45	0,4	2,7706	1,2212	0,0918	-0,9351	6,4	0,08	32100

В работе [7] приведены данные по влиянию ванадия, хрома, марганца, никеля, молибдена и вольфрама на коэффициент диффузии углерода в феррите низко- и среднеуглеродистых перлитных сталей при отпуске при температурах 550–700⁰С.

Анализ изменения коэффициента диффузии углерода в зависимости от состава 28 сталей (часть их приведена в табл.6) позволил установить достаточно тесную (r=0,9) связь параметров межатомного взаимодействия и температуры отпуска (в таб.6 представлены данные для температур отпуска 600 и 650⁰С) с ln D в виде уравнения:

$$\ln D_c = -114,4 + 3,36d - 7,29Z^Y + 1020,79 \operatorname{tg} \alpha + 0,0167t \quad (14).$$

Таблица 5. Значения коэффициентов уравнения (9) для различных легирующих элементов.

Металл	Диффуз. Параметры					Коэффициент корреляции
		a_0	a_1	a_2	a_3	
Ni	E_C	86686,18	-4112,23	11,02	-511550	0,9997
	Do	5,10	-0,79	0,54	-39,41	0,9958
	D^{Fe}_C	298,3	-75,38	44,18	-1523,64	0,9719
Mn	E_C	646162,6	-50814	1919,64	-5384913	0,9936
	Do	72,36	-7,01	-0,17	-595,92	0,9527
	D^{Fe}_C	148,66	-46,10	2,85	-185,83	0,9391
Co	E_C	82035,56	-5372,1	-5,57678	-331850	0,9999
	Do	4,1	-0,77	0,06	-22,04	0,9848
	D^{Fe}_C	1377,88	-181,27	84,70	-10912,7	0,9594
Cr	E_C	-2487580	248225,5	163799,6	18581038	0,9918
	Do	-41,59	3,21	2,97	331,46	0,9675
	D^{Fe}_C	4123,99	-415,68	-246,46	-30312	0,9715
Mo	E_C	-65142,5	18543,51	41552,92	-17060	0,9999
	Do	4,43	-2,05	-1,0	29,50	0,9897
	D^{Fe}_C	475,02	-153,99	-207,31	2321,72	0,9818
W	E_C	-445002	6650912	114336,6	1794342	0,9936
	Do	-17,14	1,38	2,29	121,26	0,9833
	D^{Fe}_C	-26,57	-69,53	-113,56	4059,72	0,9848
Si	E_C	32366,27	890,05	3449,64	-79299,8	0,9992
	Do	-1,20	-0,64	-0,59	42,29	0,9946
	D^{Fe}_C	29,47	-7,78	-71,94	29,15,94	0,9959
Al	E_C	-21944,1	4738,85	3046,49	405221,1	0,9987
	Do	0,72	-0,23	0,93	12,51	0,9540
	D^{Fe}_C	-30,5	106,44	535,45	-9933,32	0,9942

Таблица 6. Коэффициент диффузии углерода в ферритных сталях и параметры межзатомного взаимодействия в них.

Сталь	$d \cdot 10^{-1}$, нм	Z^Y, e	$\text{tg } \alpha$	t отж., °С	$D \cdot 10^{-7}$, cm^2/c
12P2ДФ	2,7973	1,2142	0,0887	600	8,2
20X	2,7839	1,2044	0,0881	600	13
20XM	2,7856	1,1936	0,0881	600	9,3
35XГ	2,7589	1,2385	0,0882	600	15
35XГС	2,7468	1,2622	0,0882	600	11
35XНЗ	2,7656	1,2549	0,0890	600	19
35XНЗМ	2,7656	1,2715	0,0887	600	15
35XНЗМФА	2,7684	1,2861	0,0886	600	14
50XГ	2,7397	1,2235	0,0885	600	15
50XГС	2,7307	1,2716	0,0883	600	11
50XГВФ	2,7344	1,2653	0,0883	600	4,8
50XГСВФ	2,7306	1,2835	0,0883	600	3,4
50XГСВФД	2,7247	1,2866	0,0886	600	2,7
50X2ГСВФ	2,7304	1,3048	0,0881	600	2,1
50X2ГСМФ	2,7306	1,2870	0,0883	600	4,8
12ГН2Д	2,8000	1,2222	0,0887	650	28
12ХН2МД	2,7973	1,2603	0,0883	650	26
12ГН23МФД	2,7998	1,2306	0,0886	650	17
20X	2,7839	1,2044	0,0881	650	20
20XM	2,7856	1,1935	0,0881	650	14
20X1,5M	2,7887	1,2222	0,0879	650	12
20XM1	2,7889	1,2189	0,0879	650	8,5
20XНЗ	2,7892	1,2552	0,0886	650	25
20XНЗМ	2,7886	1,2542	0,0885	650	20
20XГМ	2,7901	1,2291	0,0879	650	12
20XНЗМ1Ф	2,7911	1,2760	0,0885	650	16

Таким образом, результаты выполненного анализа показали, что использование модели металлических расплавов позволяет описывать диффузионные параметры элементов не только в расплавах, но и в твёрдых телах, в данном случае диффузии углерода в легированном аустените и феррите низко- и среднелегированных перлитных сталей. Полученные описательные модели могут быть использованы для сравнительной оценки диффузионных характеристик элементов в зависимости от состава расплавов и сплавов.

1. *Структурообразование* и формирование свойств сталей и сплавов./ Г.С. Ершов, Л.А. Позняк // -К.: Наукова думка.- 1998. -380С.
2. *Диффузия* примесей в жидком железе / Г.С.Ершов, В.П. Майборода, Т.В.Пермякова, В.Д.Добровольский // Изв. АН СССР.- Металлы.- 1988.-№4.-С.58-60.
3. *Диффузия* легирующих элементов в жидком железе / Г.С.Ершов, А.А. Касаткин, И.В. Гаврилин // Там же.-1978.-№2.-С.76-79.
4. *Диффузия* элементов в расплавленном никеле / Г.С. Ершов, В.П. Майборода, Т.В.Пермякова// Там же.- 1990.-№3.-С.54-56.
5. *Приходько Э.В.* Эффективность комплексного легирования сталей и сплавов//-К.: Наукова думка.-1995.-296с.
6. *Кристал М.А.* Диффузионные процессы в железных сплавах. // М.: ГОНТИ по черной и цветной металлургии.-1963.-278с.
7. *Влияние* легирующих элементов на диффузию углерода в феррите перлитной стали при отпуске / М.М. Сандорский, В.Н. Григорин, С.В. Земский // Изв.ВУЗов Черная металлургия.- 1985.-№5.-С.116-119.

Статья рекомендована к печати д.т.н. Д.Н.Тогобицкой