

# КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ ХРОМА И БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В СПЛАВАХ Fe–Cr

Д.А. Мирзаев, А.А. Мирзоев, К.Ю. Окишев, А.С. Созыкина

## DIFFUSION COEFFICIENT OF CHROMIUM AND SHORT-RANGE ORDERING IN Fe–Cr ALLOYS

D.A. Mirzaev, A.A. Mirzoev, K.Y. Okishev, A.S. Sozykina

Показано, что зависимость коэффициента диффузии хрома от его содержания не согласуется с теорией Маннинга. Проведены расчеты энергии активации диффузии в зависимости от содержания хрома. Результаты сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными.

*Ключевые слова:* коэффициент диффузии хрома, ближний порядок, энергия активации диффузии, энергия смешения в сплавах Fe–Cr.

It is shown that the dependence of diffusion coefficient of chromium upon its concentration does not correspond to Manning theory. The activation energy of diffusion is calculated at various chromium concentrations. Results are compared with the existing experimental data.

*Keywords:* diffusion coefficient of chromium, short-range ordering, activation energy, mixing energy in Fe–Cr alloys.

В связи с обнаружением [1, 2] у ОЦК  $\alpha$ -сплавов Fe–Cr начального участка концентраций хрома, для которого энергия смешения компонентов  $E_{CM}$  имеет отрицательный знак, представляется интересным обсудить концентрационную зависимость коэффициента диффузии хрома. Дело в том, что уравнение Даркена [3]

$$D_{Cr} = D_{Cr}^* \left( 1 + \frac{\partial \ln f_{Cr}}{\partial \ln x} \right), \quad (1)$$

связывающее парциальный коэффициент диффузии компонентов (здесь хрома) с производной  $\frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln x_i}$ , где  $f_i$  – коэффициент активности компонента  $i$  в растворе с железом, а  $x_i$  – его концентрация (в атомных долях), может быть легко преобразовано [4] к виду, содержащему энергию смешения:

$$D_{Cr} = D_{Cr}^* \left( 1 + \frac{x(1-x)}{RT} \frac{\partial^2 E_{CM}}{\partial x^2} \right). \quad (2)$$

Следовательно, если известны  $D_{Cr}^*$  – коэффициент диффузии хрома в разбавленном растворе с железом и зависимость энергии смешения от состава  $E_{CM}(x)$ , то уравнение (2) позволяет теоретически рассчитать коэффициент диффузии хрома в сплаве произвольного состава. Затем можно сравнить его с экспериментальным значением. Этой проблеме посвящена настоящая статья.

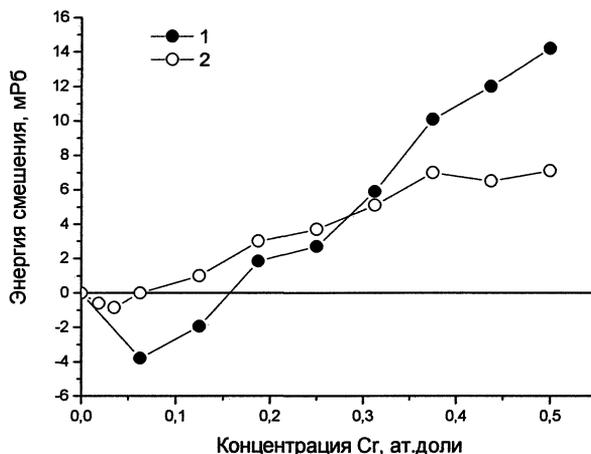


Рис. 1. Зависимость энергии смешения компонентов от концентрации хрома в сплаве Fe–Cr по результатам первопринципного расчета методами: 1 – LMTO; 2 – FP LAPW

Данные об энергиях смешения, рассчитанные первопринципными методами, приведены на рис. 1. Протяженность первого участка, для которого  $E_{CM} < 0$ , в работах [1] и [5] получилась не точно одинаковой, но наличие такого участка сейчас подтверждено еще в ряде исследований и не должно вызывать сомнения. Для второго участка энергия смешения положительна, как это и должно быть для сплавов, склонных к расслоению [1], к которым относят ОЦК растворы Fe–Cr. Считается, что хрупкость 475° хромистого феррита обусловлена именно расслоением. Так как на первом уча-

стке кривая вогнута вверх, то  $\frac{\partial^2 E_{CM}}{\partial x^2} > 0$  (разумеется, между точками перегиба). Тогда из уравнения (1) следует, что коэффициент диффузии хрома должен возрастать с ростом концентрации  $x$ . Напротив для участка II, где кривая  $E_{CM}(x)$  вогнута вниз, а вторая производная  $\frac{\partial^2 E_{CM}}{\partial x^2} < 0$ , коэффициент диффузии должен уменьшаться с увеличением содержания хрома.

Рассмотрим экспериментальные данные [6–11] для коэффициента диффузии хрома, представленные на рис. 2.

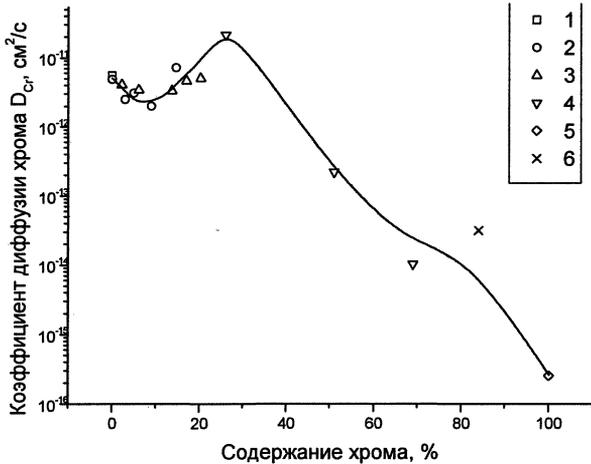


Рис. 2. Влияние концентрации на коэффициент диффузии хрома в сплавах с железом при  $T=1073$  К по данным 1 – [6]; 2 – [7]; 3 – [8]; 4 – [9]; 5 – [10]; 6 – [11]

Характер изменения  $D_{Cr}$  оказался почти зеркально отраженным по отношению к ожидаемому. Вместо начального возрастания и максимума величины  $D$  наблюдается ее снижение до минимума с последующим возрастанием для второго участка. Но и там возрастание не простирается до  $x=1$ . Наблюдается максимум значений  $D_{Cr}$  в районе 25 ат. %, а затем снижение, обусловленное, вероятно, тем, что коэффициент самодиффузии хрома  $D_{Cr}^0$ , равный по [11]  $D_{Cr}^0 = 0,28 \exp\left(-\frac{73\,850}{RT}\right)$ , резко отличается от коэффициента диффузии хрома в очень разбавленном растворе в железе:  $D_{Cr}^* = 2,33 \exp\left(-\frac{57\,070}{RT}\right)$ , см<sup>2</sup>/с [11], хотя согласно (2) и при  $x \rightarrow 0$  и при  $x \rightarrow \infty$  коэффициент диффузии хрома должен стремиться к  $D_{Cr}^*$ . Таким образом, формула Даркена, отражающая термодинамический эффект легирования, плохо согласуется с данными экспериментов по диффузии хрома в  $\alpha$ -железо. Маннинг [12] дополнительно учел, что диффузия атомов в растворе замещения происходит с помощью вакансий, и получил более точные

выражения для коэффициентов диффузии. Применительно к сплавам Fe–Cr формулы Маннинга имеют следующий вид:

$$D_{Fe} = D_{Fe}^* \left( 1 + \frac{x(1-x)}{RT} \frac{\partial^2 E_{CM}}{\partial x^2} \right) \times \left( 1 + \frac{2(1-x)(D_{Fe}^* - D_{Cr}^*)}{M_0((1-x)D_{Fe}^* + xD_{Cr}^*)} \right); \quad (3a)$$

$$D_{Cr} = D_{Cr}^* \left( 1 + \frac{x(1-x)}{RT} \frac{\partial^2 E_{CM}}{\partial x^2} \right) \times \left( 1 + \frac{2x(D_{Fe}^* - D_{Cr}^*)}{M_0((1-x)D_{Fe}^* + xD_{Cr}^*)} \right), \quad (3b)$$

где  $M_0=5,33$  [4, с. 279] для ОЦК кристаллов.

Если  $x=0$ , то  $D_{Cr} = D_{Cr}^*$ , а при  $x \rightarrow 1$   $D_{Fe} = D_{Fe}^*$ . Таким образом,  $D_{Cr}^*$  и  $D_{Fe}^*$  представляют коэффициенты диффузии атомов хрома в железе и атомов железа в хrome, когда они образуют разбавленные растворы. Если принять, что коэффициенты диффузии  $D_{Cr}^*$  и  $D_{Fe}^*$  не зависят от

состава, то при  $x=0$   $D_{Fe} = D_{Fe}^* \left( 1 + \frac{2(D_{Fe}^* - D_{Cr}^*)}{M_0 D_{Fe}^*} \right)$ .

Следовательно, коэффициент диффузии железа не переходит и в теории Маннинга в коэффициент самодиффузии железа; а при  $x=1$  коэффициент

диффузии хрома  $D_{Cr} = D_{Cr}^* \left( 1 + \frac{2(D_{Fe}^* - D_{Cr}^*)}{M_0 D_{Cr}^*} \right)$  так-

же не переходит в коэффициент самодиффузии хрома. Основываясь на данных [11] о диффузии меченых атомов, можно принять

$$D_{Fe}^* (\text{в хrome}) = 0,47 \exp\left(-\frac{79\,300}{RT}\right);$$

$$D_{Cr}^* (\text{в железе}) = 2,33 \exp\left(-\frac{57\,070}{RT}\right), \text{ см}^2/\text{с}.$$

Различие этих величин столь велико, что в формулах (3a, 3b) можно пренебречь слагаемым  $(1-x)D_{Fe}^*$  в знаменателе и  $D_{Fe}^*$  в числителе. Тогда

$$D_{Cr} = D_{Cr}^* \left( 1 + \frac{x(1-x)}{RT} \frac{\partial^2 E_{CM}}{\partial x^2} \right) \left( 1 - \frac{2x}{M_0} \right). \quad (4)$$

Таким образом, первая поправка Маннинга не меняет теоретического характера изменения коэффициента диффузии хрома.

Интересно рассмотреть концентрационную зависимость энергии активации диффузии  $Q$  по экспериментальным данным [5, 7–10, 13] (рис. 3), так как изменение коэффициента диффузии

$$D_{Cr} = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (5)$$

при возрастании содержания хрома обусловлено,

прежде всего, изменением энергии активации. Она возрастает примерно до 6 % хрома, затем, перейдя через максимум, начинает уменьшаться до содержания 27 ат. %. Затем наблюдается новый сильный подъем энергии активации до максимума в районе  $x_{Cr}=0,7$ , а далее новое снижение, минимум и очередной подъем вплоть до чистого хрома. Маннинг считает, что изменение концентрационной зависимости энергии активации диффузии для постоянной температуры может быть связано с сильной температурной зависимостью еще одного введенного им корреляционного множителя  $\varphi$ . Он оказывает существенное влияние на коэффициент диффузии, если атомы разного сорта сильно отличаются по частоте обмена местами с вакансией; быстродиффундирующие атомы будут многократно обмениваться местами с вакансией, удерживать ее практически на одном месте. Оговорив значительное влияние ближнего порядка на коэффициент диффузии, Маннинг приводит выражение для  $\varphi$  в случае неупорядоченного раствора [12], которое для системы Fe–Cr имеет следующий вид:

$$\varphi_{Cr} = \frac{(M_0 + 2)((1-x)D_{Fe}^* + xD_{Cr}^*) - 2D_{Cr}^*}{(M_0 + 2)((1-x)D_{Fe}^* + xD_{Cr}^*)}, \quad (6)$$

но в силу огромного различия между  $D_{Cr}^*$  и  $D_{Fe}^*$  множитель  $\varphi_{Cr} \cong \frac{M_0}{M_0 + 2}$  и от температуры не зависит.

Таким образом, учет второго множителя Маннинга также не может объяснить концентрационную зависимость  $D_{Cr}^*$  и энергии активации.

В ходе проведенного анализа мы считали, что величины  $D_{Cr}^*$  и  $D_{Fe}^*$  остаются независимыми от концентрации. Теперь становится ясным, что они должны существенно изменяться с повышением концентрации хрома. В работе [3] отмечена корреляция между энергией активации диффузии данной примеси и температурой плавления сплава:

$$Q_{Cr} = RT_{пл} \left( \frac{Q_{Cr}^*}{RT_{пл}^{Fe}} x_{Fe} + \frac{Q_{Cr}^0}{RT_{пл}^{Cr}} x_{Cr} \right), \quad (7)$$

где  $T_{пл}$  – температура плавления сплава, а  $Q_{Cr}^*$  и  $Q_{Cr}^0$  – энергии активации диффузии атомов хрома в железе и хrome (самодиффузия). М.А. Штремель также подтверждает существование подобной связи [14]. Он приводит для хрома значение  $\frac{Q_{Cr}^0}{RT_{пл}^{Cr}} = 24,8$ , откуда следует, что энергия активации самодиффузии хрома  $Q_{Cr}^0 = 105,3$  ккал/моль.

В тексте монографии [14] отмечается существование излома на температурной зависимости коэффициента самодиффузии хрома, в силу чего существуют два значения энергии активации. Од-

нако уравнение  $0,28 \exp\left(-\frac{73850}{RT}\right)$  [11] относится именно к высокотемпературной ветви зависимости  $D_{Cr}^0 = f(T)$ . Поэтому в данной работе принято значение  $\frac{Q_{Cr}^0}{RT_{пл}} = \frac{73700}{2136R} = 17,34$ , а тогда для диффузии в неупорядоченных сплавах Fe–Cr:

$$Q_{Cr} = RT_{пл} (15,88(1-x) + 17,34x). \quad (8)$$

Расчеты по этому выражению были проведены в предположении, что  $T_{пл}$  есть температура солидуса сплава. Результаты расчетов сравниваются с экспериментальными на рис. 3.

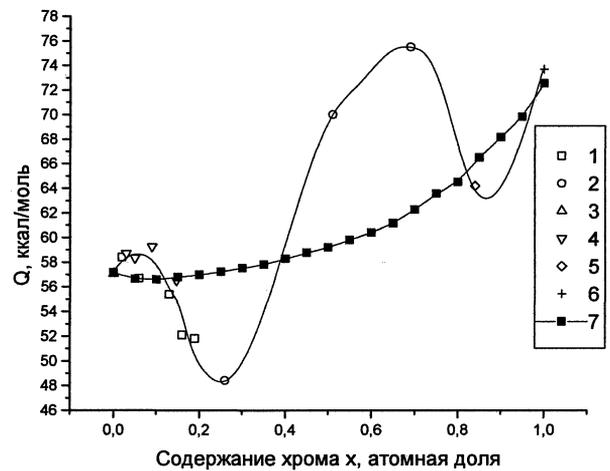


Рис. 3. Зависимость энергии активации диффузии  $Q$  от концентрации хрома в сплаве Fe–Cr. Экспериментальные данные: 1 – [8]; 2 – [9]; 3 – [5]; 4 – [7]; 5 – [10]; 6 – [13]; 7 – расчет по выражению (8)

В области концентраций, близких к  $x=1$ , совпадение результатов для  $Q$  неплохое. При малых концентрациях расчетные значения  $Q$  расположены ниже экспериментальных, но в области концентраций  $0,12 < x < 0,37$  экспериментальные значения энергии активации расположены существенно ниже расчетных, а в интервале  $0,37 < x < 0,8$  наблюдается противоположная ситуация. При этом необходимо обратить внимание, что оба отмеченных интервала принадлежат к той области концентраций хрома, где наблюдается ближний порядок типа расслоения. Таким образом, влияние ближнего упорядочения на энергию активации и коэффициент диффузии оказалось очень сложным. Несомненно, что наблюдающиеся отклонения экспериментальных значений энергии активации от результатов расчета по уравнению (8) связаны со специфической концентрационной зависимостью коэффициента корреляции в условиях сильного ближнего порядка, поэтому дальнейшей задачей исследования должен быть анализ эффекта корреляции перескоков атомов разного сорта.

Работа поддержана грантами РФФИ 07-03-96021, НШ – 643.2008.3 и грантом АВИЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» 2.1.1/1776.

### Литература

1. Мирзоев, А.А. Расчет энергии смешения сплавов Fe–Cr первопринципными методами компьютерного моделирования / А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, Д.А. Мирзаев // Физика металлов и металловедение. – 2004. – Т. 97, № 4. – С. 11–16.
2. *Ab initio formation energies of Fe-Cr alloys* / P. Olsson, I.A. Abrikosov, L. Vitos, J. Wallenius // *Journal of Nuclear Materials*. – 2003. – V. 321. – P. 84–90.
3. Шиняев, А.Я. Диффузионные процессы в сплавах / А.Я. Шиняев. – М.: Наука, 1975. – 228 с.
4. Процессы взаимной диффузии в сплавах / И.Б. Боровский, К.П. Гуров, И.Д. Марчукова, Ю.Э. Угасте. – М.: Наука, 1973. – 359 с.
5. Мирзоев, А.А. Энергия смешения, магнетизм и термодинамика сплавов Fe–Mn и Fe–Cr по результатам первопринципных расчетов в основном состоянии / А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, Д.А. Мирзаев // Фазовые и структурные превращения в сталях: сб. науч. тр. / под. ред. В.Н. Урцева. – Магнитогорск, 2008. – Вып. 5. – С. 246–285.
6. *Relation between the Diffusion of Radioactive Fe and Cr in Fe–Cr Alloys with 0–15 % Cr and Their  $\alpha/\gamma$  Transformation* / A.M. Huntz, P. Guiraldeng, M. Aucouturier and P. Lacombe // *Mem. Sci. Rev. Met.* – 1969. – 66. – P. 85–104.
7. Chaix, F. *Measurement of Volume- and Grain Boundary- Diffusion Coefficients of Radioactive Fe in Fe–Cr Alloys of the  $\alpha$ -Single Phase and of the Composition near the Minimum of the  $\gamma$ -Loop. Relation with the phase transformation  $\alpha \rightleftharpoons (\alpha+\gamma)$*  / F. Chaix and A.M. Huntz // *Mem. Sci. Rev. Met.* – 1974. – 71. – P. 115–120.
8. Bowen, A.W. *Diffusion in BCC Fe Base Alloys* / A.W. Bowen and G.M. Leak // *Metall. Trans.* – 1970. – V. 1, № 10. – P. 2767–2773.
9. Paxton, H.W. *Measurement of Kirkendall Effect in the Fe–Cr System* / H.W. Paxton and E.J. Passierb // *Trans. AIME.* – 1960. – 218. – P. 794–796.
10. Ivanov, I.I. *Determination of Diffusion Parameters of Fe and Cr in Some Alloys* / I.I. Ivanov and N.P. Ivanchev // *Izv. AN SSSR, Otd. Tehn. Nauk.* – 1958. – 8. – P. 15–18.
11. Смитлз, К. Дж. *Металлы: справ.: пер. с англ.* / К. Дж. Смитлз. – М.: Металлургия, 1980, 447 с.
12. Маннинг, Дж. *Кинетика диффузии атомов в кристаллах* / Дж. Маннинг. – М.: Мир, 1971. – 277 с.
13. *Физические величины: справ.* / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
14. Штремель, М.А. *Прочность сплавов. Ч. I. Дефекты решетки* / М.А. Штремель. – М.: МИСиС. – 1999. – С. 69–90.

Поступила в редакцию 3 марта 2009 г.