

П. Л. ГРУЗИН

**ДИФФУЗИЯ КОБАЛЬТА, ХРОМА И ВОЛЬФРАМА
В ЖЕЛЕЗЕ И СТАЛИ**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 9 XII 1953)

Многие процессы, происходящие в стали, могут быть правильно поняты только на основании того, как протекает диффузия тех или иных легирующих элементов в феррите и аустените в зависимости от различного рода факторов. Однако имеющиеся в литературе по этому вопросу данные недостаточны, а иногда разноречивы.

В настоящей работе исследовалась температурная зависимость коэффициентов диффузии кобальта, хрома и вольфрама в α - и γ -фазах технического железа и в углеродистой стали эвтектоидного состава в области температур 700—1250°. Химический состав железа и стали приведен в табл. 1. Измерения проводились ранее разработанными методами (1) с применением искусственно-радиоактивных изотопов хрома (Cr^{51}), вольфрама (W^{185}) и кобальта (Co^{60}). При этом следует заметить, что радиоактивный изотоп вольфрама имеет β -излучение с энергией 0,43 Мэв. Поэтому вычисление коэффициентов диффузии вольфрама производилось с учетом поглощения излучения радиоактивного изотопа W в железе и стали. Правильность основной расчетной формулы

$\mu J_n + \frac{\partial I_n}{\partial x_n} = \text{const} \cdot \exp(-x_n^2/4Dt)$ (1) проверялась при измерении коэффициентов диффузии кобальта, радиоактивный изотоп которого одновременно излучает β - и γ -лучи. В этом случае производилось измерение величин D на одном и том же образце один раз по γ -, а другой раз по β -излучениям. Такого рода опыты дали совпадающие результаты, что подтвердило правильность применявшейся расчетной формулы.

Таблица 1

С п л а в	Содержание в вес. %						
	C	Si	Mn	Ni	S	P	Co
Технич. железо .	0,03	0,038	0,20	следы	0,14	0,004	0,09
Сталь	0,82	0,14	0,40	»	0,019	0,003	0,09

Результаты измерений коэффициентов приведены в табл. 2. На основании этой таблицы были построены графики температурной зависимости коэффициентов диффузии, которые приведены на рис. 2 и 3. Из графи-

ков видно, что при диффузии всех вышеуказанных элементов в техническом железе на кривых наблюдается перелом температурного хода коэффициента диффузии в области температур 1000—1100°, т. е. в области γ -железа. Характерной чертой этой зависимости является то, что резкое изменение коэффициента наблюдается не при определенной температуре, а в целой температурной области. Нижний предел этой области начинается приблизительно при температуре фазового перехода, верхний предел имеет несколько отличающиеся значения в случае диффузии различных элементов.

Таблица 2

Т-ра в °	Коэффициенты диффузии в см ² /сек.·10 ¹²					
	в железе			в стали		
	Co	Cr	W	Co	Cr	W
700	2,9	—	0,7	0,8	—	0,4
750	5,4	0,5	2,0	2,7	1,4	0,9
775	—	—	—	—	—	2,0
800	10	4,9	7,8	10	2	3,8
850	37	19	34	17	—	6,0
875	20	—	16	—	5,7	—
900	24	14	10	17	—	13
950	25	24	19	15	13	7,5
1000	47	44	14	17	18	15
1050	24	58	12	24	33	17
1100	16	23	18	27	39	44
1150	43	90	69	120	67	190
1200	170	130	210	340	190	230
1250	490	870	460	640	370	560

На основании данных о самодиффузии в α - и γ -железе (2, 3) можно было предполагать, что и в случае диффузии в железе скачкообразное изменение коэффициентов будет совершаться при температуре фазового

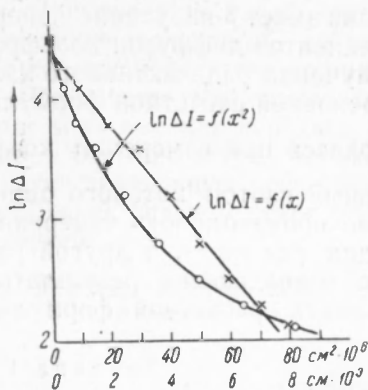


Рис. 1. Концентрационная кривая, представленная в различных координатах

перехода. Однако наши ожидания не оправдались. Отклонение температурного хода коэффициентов диффузии от экспоненциальной зависимости нельзя объяснить неточностями измерений, так как измерения при этих температурах проводились многократно и всегда приводили к одному и тому же результату. Разброс значений отдельных измерений лежит далеко за пределами точности измерения. Объяснение наблюдаемого эффекта может быть дано, исходя из рассмотрения сущности фазового превращения, совершающегося в железе и стали при нагреве до температуры диффузионного отжига. После превращения феррита, перлита или феррито-перлитной смеси в аустенит зерно аустенита имеет сложную структуру, характеризующуюся наличием внутренних

поверхностей раздела. Такая структура сохраняется в нижней температурной зоне аустенитной области и исчезает лишь при температурах 1000—1100°. Указанные поверхности раздела могут быть причиной наблюдаемой повышенной скорости диффузии в аустените в области ниже 1050°. Такое объяснение находится в соответствии с исследованиями В. Д. Садовского (6).

Заключение о том, что в области температур 1100—1000° на ход диффузии оказывает влияние структура, вытекает также из анализа концен-

традиционных кривых, которые по своему характеру отличаются от аналогичных кривых для образцов, отжигавшихся выше 1100°. В последнем случае точки концентрационной кривой хорошо укладываются на экспоненту в координатах $\Delta I - x$, в первом же случае мы имеем отклонение от указанной зависимости. Это различие в характере концентрационных кривых особенно хорошо выявляется, если их представить в координатах $\ln \Delta I - x^2$. В случае объемной диффузии мы имеем в этих координатах прямую линию. Наличие диффузии по поверхностям раздела

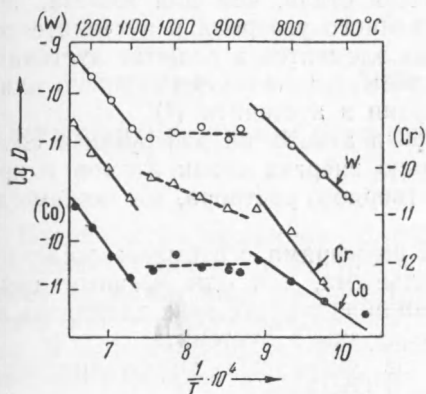


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов диффузии кобальта, хрома и вольфрама в железе

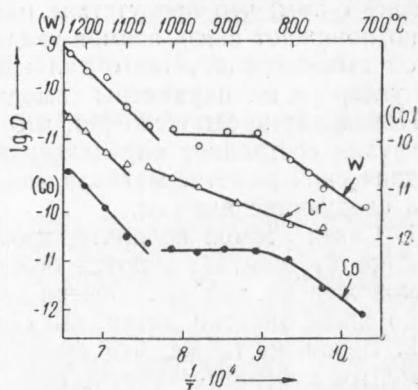


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициентов диффузии кобальта, хрома и вольфрама в стали

кристаллов приводит к тому, что точки концентрационной кривой, соответствующие более глубоким слоям диффузии, отклоняются вверх от указанной прямой, что можно видеть на рис. 1 (кривая $\ln \Delta I = f(x^2)$). С другой стороны, при анализе данных по самодиффузии серебра (4) было показано, что в случае поверхностной диффузии точки концентрационной кривой должны укладываться на прямую в координатах $\ln \Delta I - x$, что в действительности и имеет место для образцов, подвергающихся диффузионному отжигу в области температур 1100—950°. Одна из этих кривых дана на рис. 1 (кривая $\ln \Delta I = f(x)$).

Выше указывалось, что при температурах выше 1100° структурные изменения, вызванные превращением феррита в аустенит, не оказывают существенного влияния на диффузию. Поэтому по полученным данным были вычислены параметры диффузии указанных элементов в аустените, численные значения которых сведены в табл. 3.

Таблица 3

Растворитель	Диффундирующий элемент	Аустенит		Феррит	
		D_0 , см ² /сек	Q , ккал/г-ат	D_0 , см ² /сек	Q , ккал/г-ат
Железо	Co	$1,2 \cdot 10^5$	104	0,4	54
	Cr	$1,8 \cdot 10^4$	97	$3 \cdot 10^4$	82
	W	10^3	90	$3,8 \cdot 10^2$	70
Сталь	Co	90	80	—	—
	Cr	10	75	—	—
	W	13	75	—	—

Для феррита коэффициенты диффузии указанных элементов как в железе, так и в стали падают с понижением температур. При этом полученные значения коэффициентов удовлетворительно укладываются на прямые в координатах $\lg D - 1/T$ только при диффузии в определенном

интервале температур. На основании этих данных были вычислены величины параметров диффузии, которые приведены в табл. 3. При диффузии в стали из-за отсутствия данных при низких температурах вычислить параметры коэффициентов диффузии для феррита не представляется возможным, так как выше $720-750^\circ$ может существовать смесь феррита и аустенита.

Из таблицы видно, что энергия активации диффузии в феррите ниже, чем в аустените. Энергия активации диффузии хрома, кобальта и вольфрама в аустените значительно ниже для стали, чем для железа. Это говорит о том, что присутствие растворенного углерода в аустените заметно понижает связь атомов указанных элементов в решетке аустенита. Такой вывод согласуется с данными предыдущего исследования о влиянии углерода на параметры самодиффузии в аустените (5).

Исходя из предположения, что энергия активации диффузии и самодиффузии составляет определенную долю энергии связи атомов в кристаллической решетке металла или его твердого раствора, мы можем сделать следующие выводы.

1. Связи атомов кобальта, хрома и вольфрама с атомами железа в решетке аустенита являются более сильными, чем одноименные связи атомов железа, так как энергия активации диффузии этих элементов заметно выше энергии активации самодиффузии в аустените.

2. Вероятно также, что связь атомов указанных диффундирующих элементов в феррите заметно ниже, чем в аустените.

3. Растворение углерода в аустените приводит к заметному понижению связей атомов как для карбидообразующих элементов — вольфрама, хрома, так и для некарбидообразующего кобальта. Из этого может быть сделано заключение, что в аустените стали более прочными являются связи между металлическими атомами, а не их связи с атомами углерода.

Из приведенных графиков (см. рис. 2 и 3) следует, что коэффициенты диффузии в аустените всех исследованных элементов мало отличаются между собой. В феррите при температурах $800-700^\circ$ наиболее медленно диффундирует хром, а наиболее быстро кобальт (различие приблизительно в 10—20 раз). Вольфрам занимает промежуточное значение, более близкое к хрому. Что касается коэффициентов диффузии в стали, то по своей величине они почти не отличаются во всей области температур исследования.

В работе принимал участие А. В. Вернер.

Институт металловедения и физики металлов
ЦНИИЧМ

Поступило
21 X 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Л. Грузин, ДАН, 86, № 2 (1952). ² П. Л. Грузин, Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 383 (1953). ³ С. F. Birchenall, R. F. Mehl, J. Appl. Phys., 19, 217 (1948). ⁴ J. C. Fisher, R. E. Hoffman, A. D. Turnbull, Appl. Phys., 22, № 1, 74 (1951); 22, № 5, 634 (1951). ⁵ П. Л. Грузин, Ю. В. Корнев, Г. К. Курдюмов, ДАН, 80, № 1, 49 (1951). ⁶ В. Д. Садовский, К. Н. Малышев и Б. Г. Сазонов, Изв. АН СССР, ОТН, № 1, 68 (1953).