

Диффузия в расплавах Ta, Nb и Zr

© Востряков Андрей Алексеевич,* Пастухов Эдуард Андреевич,
Сидоров Николай Иванович и Сипатов Иван Сергеевич⁺

Лаборатория физической химии металлургических расплавов. Институт металлургии УрО РАН.
ул. Амундсена 101 г. Екатеринбург. 620016. Россия. Тел.: (343) 232 90 42.

E-mail: ivan.sipatov@gmail.com

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: самодиффузия металлов, расплавы, молекулярная динамика, рафинирование водород, диффузия.

Аннотация

На основе экспериментальных данных определена зависимость коэффициентов самодиффузии жидких металлов Zn, Fe, Cu, Ag, Pd, U и Au и коэффициентов диффузии железа от их плотности. Установлено, что в эту зависимость укладываются и полученные результаты на основании MD расчетов, а также по модели мягких сфер для коэффициентов самодиффузии в расплавах Zr, Nb, Ta и диффузии в них железа.

Введение

Интерес к вопросам диффузии примесей в высокотемпературных расплавах вызван особенностями технологий их рафинирования и разработкой новых материалов. Диффузионные процессы в расплавах лимитируют очистку металлов от примесей. К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по объёмной диффузии в различных металлических системах [1, 2]. Однако коэффициенты самодиффузии тугоплавких металлов IV и V групп Ta, Nb, V, Zr и другие с высокими температурами плавления в расплавленном состоянии экспериментальными методами не исследованы. Поэтому актуальной задачей является развитие прогнозирования данных по высокотемпературным коэффициентам диффузии, знание которых, необходимо, для расчета физико-химических процессов в металлургических технологиях.

Экспериментальная часть

Коэффициент диффузии жидких металлов. Существуют различные теоретические подходы к определению коэффициентов диффузии атомов в жидких металлах на основе моделей жидкого состояния с предполагаемым механизмом миграции примеси. В работе [3] Я. И. Френкелем принят дырочный механизм диффузии, согласно которому в жидкости имеются микрополости, линейные размеры которых близки к размерам диффундирующих атомов.

Механизм диффузии атомов в «дырочной» модели аналогичен «вакансионному» механизму в твердых веществах. В соответствии с этой теорией элементарным актом диффузионного транспорта в жидких металлах является активированный скачок отдельного атома из одного равновесного положения через энергетический барьер в соседний вакантный узел («дырку»). Я.И. Френкель развивает кинетическую теорию жидкого состояния [4], исходя из близости структуры ближнего порядка в жидкости и твердом теле и даёт следующее уравнение для диффузии:

$$D = \frac{\delta^2}{2\tau_0} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right), \quad (1)$$

где W – энергия активации диффузии, δ – среднее расстояние между соседними положениями равновесия атома, τ_0 – период колебаний атома около равновесного положения, k – константа Больцмана, T – температура.

Разница по сравнению с твердыми телами заключается только в том, что энергия активации в случае жидкостей значительно меньше, чем у твердых тел.

Флуктуационная модель Смолина [5] основана на том, что диффузия в жидких металлах происходит за счет флуктуации локальной плотности и не требует активированного перескока атома, т.е. для атома внедрения не нужны вакансии и энергия тратится только на миграцию атома из одного междоузельного положения в соседнее.

В теории Энскога [6] скорости атомов в жидких металлах всегда описываются функцией распределения Максвелла. Серьезным недостатком при практическом использовании этой теории является грубость модели твердых сфер, не отражающей одно из основных свойств газов – сжимаемость. Поэтому часто используют модель мягких сфер, вводя температурную зависимость диаметра твердых сфер σ [7]:

$$\sigma(T) = 1.288 \cdot 10^{-8} \left(\sqrt[3]{\frac{M}{\rho_m}} \right) \left(1 - 0.112 \sqrt{\frac{T}{T_m}} \right), \quad (2)$$

где M – молекулярная масса частицы, ρ_m – плотность частицы при температуре плавления (T_m), T – температура.

Обзор теорий по различным механизмам транспорта атомов в расплавах приведен в работе [8].

Эксперимент. Выполненные нами [9, 10] расчеты по диффузии железа в расплавах Ta, Zr и Nb позволили проанализировать общие закономерности как самодиффузии указанных элементов, так и диффузии в них примесей железа и водорода. Показана интересная зависимость диффузии водорода $D_{H^{Me}}$ в расплавах тугоплавких и других жидких металлах [11] от плотности металлов (ρ).

В данной работе исследовали зависимость коэффициентов самодиффузии тугоплавких элементов, а также диффузии железа от плотности металлов.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость экспериментальных коэффициентов самодиффузии жидких (D_{self}) металлов Zn, Fe, Cu, Ag, Pd, U и Au [12] от их плотности при температуре выше точки плавления палладия (1830 К). Данные аппроксимированы нами линейным уравнением

$$\log D_{self} = -0.0265\rho - 3.96 \quad (3)$$

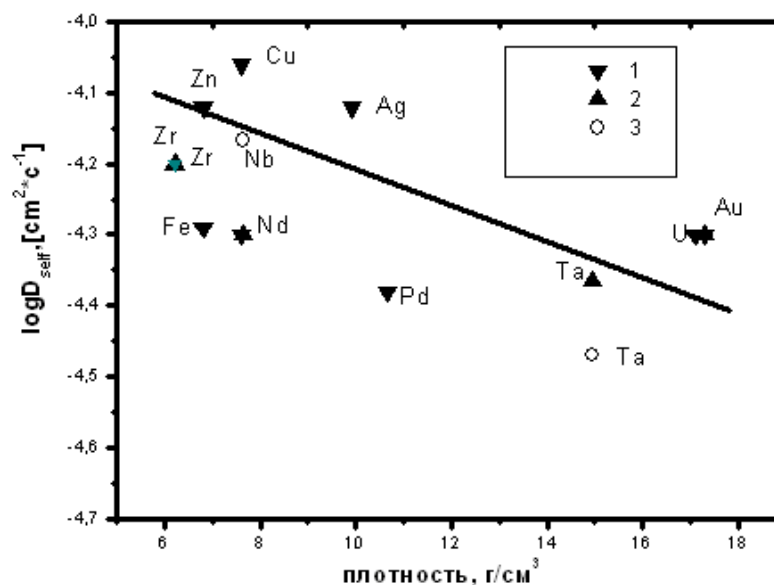


Рис. 1. Зависимость коэффициента самодиффузии металлов от их плотности при температуре 1830К (1 – экспериментальные данные [12]; 2 – D_{self} для Zr, Nb и Ta для 2273К, 3200К и 3400К соответственно, расчет по уравнению (3); 3 – D_{self} для Zr, Nb и Ta, наш расчет по MD методу [9,10])

Разброс значений весьма значителен ($R^2 = 0.7654$). Однако общая зависимость $\text{Log } D_{self}$ от ρ на рис. 1 наблюдается довольно определенно.

На рис. 2 показана зависимость D_{self} жидкого урана от его плотности в пределах 1400-3500К [13], которая аппроксимирована нами уравнением

$$\log D_{self} = -0.2618 \rho - 0.1452 \text{ при } R^2 = 0.9762 \quad (4)$$

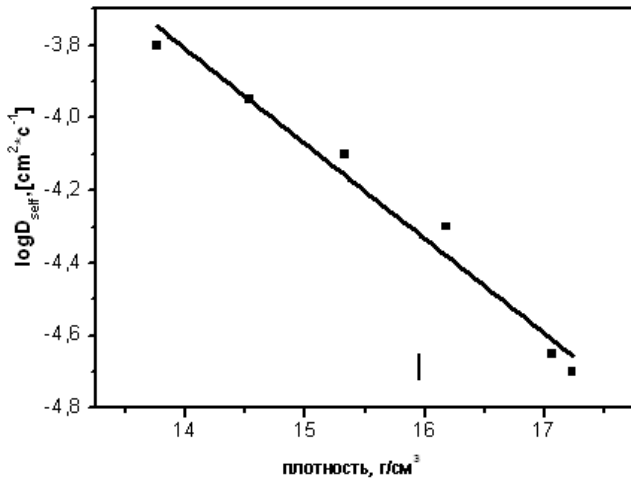


Рис. 2. Зависимость коэффициентов самодиффузии жидкого урана, рассчитанных MD методом [13], от его плотности при разных температурах

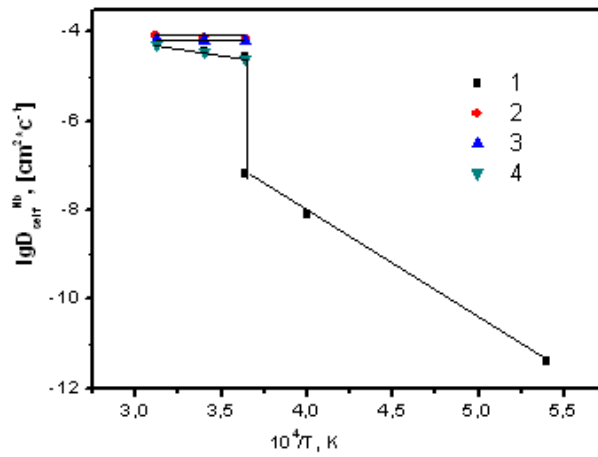


Рис. 3. Зависимость коэффициента самодиффузии ниобия от температуры в твердом и жидком состояниях (1 – в твердом по [12], 2 – по модели [14], 3 – по модели [15,16] и 4 – расчет по MD[9])

Отметим, что при разных числовых значениях коэффициентов самодиффузии наклоны прямых на рис. 1 и 2 идут в одну сторону, хотя тангенсы углов наклона этих прямых сильно различаются. Это обстоятельство может указывать на дырочный механизм диффузии.

На рис. 3 приведены данные по температурной зависимости коэффициента самодиффузии ниобия D_{self} , который нами был рассчитан по модели, предложенной в работе [14]:

$$D_{self} = \sigma_T \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2} \times C_{AW}(\eta_T) \left[\frac{(1-\eta_T)^3}{8\eta_T(2-\eta_T)} \right], \quad (5)$$

$$\sigma_T = \sigma_m \left[\frac{1 - 0.112 \left(\frac{T}{T_m} \right)^{1/2}}{(1 - 0.112)} \right], \quad (6)$$

$$\sigma_m = \left[\frac{2.832M}{\pi \rho_m N_0} \right]^{1/3}, \quad (7)$$

$$\eta_T = \frac{0.472 \rho_T \sigma_T^3}{\rho_m \sigma_m^3}, \quad (8)$$

где σ_T – диаметр твердой сферы, ρ_T – плотность, η_T – вязкость (при температуре T), σ_m – диаметр твердой сферы, ρ_m – плотность, η_m – вязкость (при температуре плавления T_m), M – молярная масса, N_0 – число Авогадро, $C_{AW}(\eta_T)$ – константа взята из работы [14].

Поскольку для Zr, Nb, Ta известны значения вязкости [15, 16], то используя представленную в [14] схему расчета D_{self} и известные значения η для Zr, Nb, Ta нами получены результаты, приведенные в таблице. Коэффициенты самодиффузии, рассчитанные по уравнению (5) и методом MD [11, 12] уменьшаются с ростом плотности и укладываются в закономерность (3).

На рис. 4 приведены данные по диффузии железа в жидких Zn, Cu, Ag, Pb [12] при 1370K, а также MD данные по D_{Fe} в Zr, Nb, Ta [9]. Зависимость $\lg D_{Fe}^{Me}$ от плотности (ρ) для $Me = Zn, Cu, Ag$ и Pb описывается нами линейным уравнением.

$$\lg D_{Fe}^{Me} = -0.1635\rho - 1.9013, \quad R^2 = 0.1888 \quad (9)$$

Таблица. Коэффициенты самодиффузии Zr, Nb, Ta

	T, K	$D_{self}^{Zr} \cdot 10^{-5}$, [cm ² · c ⁻¹]	T, K	$D_{self}^{Nb} \cdot 10^{-5}$, [cm ² · c ⁻¹]	T, K	$D_{self}^{Ta} \cdot 10^{-5}$, [cm ² · c ⁻¹]
Наши MD данные		6.30		4.97		4.36
По модели [15, 16]	2273	4.21	3200	6.81	3400	3.83
По модели [14]		3.02		7.98		3.63
Эксперимент		-	1973	6.85 [17]		-

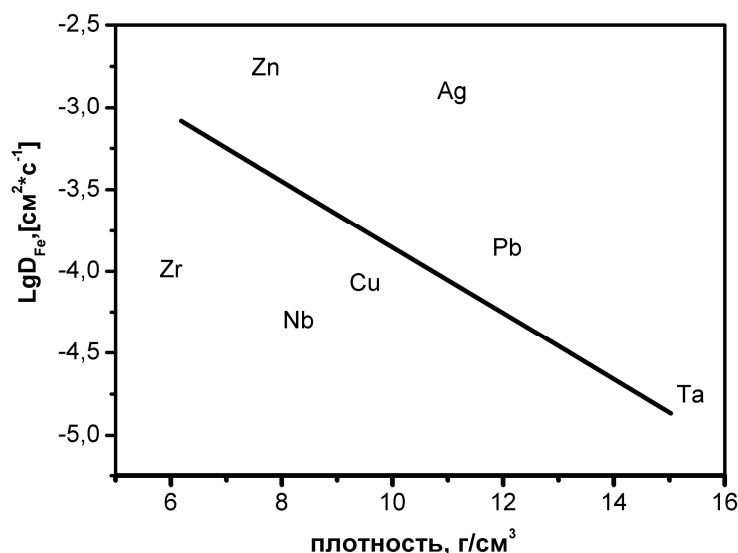


Рис. 4. Зависимость коэффициентов диффузии железа в жидких металлах Zn, Cu, Ag, Pb от их плотности при температуре 1370K: 1 – эксперимент для Zn, Cu, Ag, Pb [12], 2 – расчет по MD методу в жидких Zr, Nb и Ta [9]

Оказалось, что данные для $\lg D_{Fe}^{Ta}$, полученные нами по MD методу очень близки к прямой, описываемой уравнением (3). Отклонения значений $\lg D_{Fe}^{Zr}$ и $\lg D_{Fe}^{Nb}$ находятся на нижнем пределе ошибки разброса значений $\lg D_{Fe}^{Me}$ от плотности. Далее используя соотношения Энскога [18] между D_{Nb} и D_{Fe} с учетом изменения радиуса атомов (4), находим расчетные значения $\log D_{Fe}^{Nb}$ для сравнения с MD данными по следующему уравнению:

$$\frac{D_{Fe}(T)}{D_{Nb}(T)} = 4\sqrt{2} \left(\frac{\sigma_{Nb}}{\sigma_{Nb} + \sigma_{Fe}} \right)^3 \times \sqrt{\frac{m_{Nb} + m_{Fe}}{m_{Fe}}}, \quad (10)$$

где D_{Fe} – коэффициент диффузии Fe в расплаве Nb, D_{Nb} – коэффициент диффузии Nb, m_{Fe} и m_{Nb} – масса атомов Fe и Nb, T – температура, σ_{Fe} и σ_{Nb} – диаметры твердых сфер Fe и Nb.

С учетом коррекции радиусов атомов в сторону его уменьшения [7] сходимость данных с нашими MD расчетами получается заметно лучше.

Выводы

На жидких металлах Zn, Fe, Cu, Ag, Pd, U и Au показана зависимость коэффициентов самодиффузии и коэффициентов диффузии железа от их плотности. В эту зависимость укладываются результаты наших расчетов по MD методу, а также по модели мягких сфер для коэффициентов самодиффузии в расплавах Zr, Nb, Ta и диффузии в них железа.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. Государственный контракт 16.552.11.7017 с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Литература

- [1] Лепинских Б.М., Белоусов А.А., Бахвалов С.Г. и др. Транспортные свойства металлических и шлаковых расплавов. Справочник. М.: *Металлургия*. **1995**. 649с.
- [2] Лариков Л.И., Исаичев В.И. Диффузия в металлах и сплавах Справочник. Киев: *Наукова Думка*. **1989**. 510с.
- [3] Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. М.: *Гос. изд. физмат, литературы*. **1958**. 368с.
- [4] Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: *Наука*. **1982**. 320с.
- [5] R.A. Swalin. Concerning the mechanism of diffusion in liquids. *Acta metallurgies*. **1961**. Vol.9. No.4. P.379-386.
- [6] Ферцигер Дж., Калер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: *Мир*. **1976**.
- [7] Su Xuping, Yang Sui, Wang Jianhna, et.al. A New Equation for Temperature Dependent Solute Impurity Diffusivity in Liquid Metals. *J. Phase Equilibria and Diffusion*. **2010**. Vol.31. P.333-340.
- [8] Ершов Г.С., Майборода В.П. Диффузия в металлических расплавах. Киев: *Наукова думка*. **1990**. 224с.
- [9] Eduard Pastukhov, Nikolay Sidorov, Andrey Vostrjakov and Victor Chentsov. Chapter 14 Molecular Dynamic Simulation of Short Order and Hydrogen Diffusion in the Disordered Metal Systems. *Molecular Dynamics-Theoretical Developments and Applications in Nanotechnology and Energy InTech*. **2012**. P.424.
- [10] Востряков А.А., Пастухов Э.А., Сидоров Н.И., Ченцов В.П. Молекулярно-динамический анализ структуры жидкого ниобия с примесью атомов железа и водорода. <http://www.butlerov.com>
- [11] Востряков А.А., Пастухов Э.А., Сидоров Н.И., Ченцов В.П. Высокотемпературная диффузия водорода в цирконии, ниобии, тантале. *Расплавы 2*. **2012**. С.3-7.
- [12] Калачев Б.А., Ильин А.А., Лавренко В.А., Левинский Ю.В. Гидридные системы. Справочник. М.: *“Металлургия”*. **1992**. 350с.
- [13] Белашенко Д.К., Смирнова Д.Е., Островский О.И. Молекулярно-динамическое моделирование теплофизических свойств жидкого урана. *Теплофизика высоких температур*. **2010**. Т.48. №3. С.383-395
- [14] P. Protopapas, C. Hans. Andersen and N.A.D. Parlee. Theory of transport in liquid metals. I Calculation of self-diffusion coefficients. *The Journal of Chemical Physics*. **1973**. Vol.59. No.1. P.15-19.
- [15] Paul-Francois Paradis, Takeniko Ishikawa and Shinici Yoda. Surface tension and viscosity of liquid and undercooled tantaium measured by a containerless method. *Journal of Applied Physics* 97,053506. **2005**. P.1-3.
- [16] P-F. Paradis, T. Ishikawa and S. Yoda. Non-Contact Measurements of Surface Tension and viscosity of Niobium, Zirconium, and Titanium Usig an Electrostatic Levitation Furnace. *International Journal of Thermophysics*. 2002. Vol.23. No.3. P.825.
- [17] Чувильдеев В.Н., Смирнова Е.С. Механизмы объёмной диффузии при «высоких» и «низких» температурах. *ФТТ*. **2011**. Т.53. Вып.4. С.727-732.
- [18] Barbara Szpunar and Reginald W. Smith Molecular dynamics simulation of the diffusion of the solute (Au) and the self-diffusion of the solvent (Cu) in a very dilute liquid Cu-Au solution. *J. Phys. Condens*. **2010**. P.1-5.