

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. И. АРХАРОВ и Б. А. ЮНИКОВ

**О ДИФФУЗИИ СЕРЕБРА В СПЛАВЫ ЖЕЛЕЗА С ПАЛЛАДИЕМ  
И О ВНУТРЕННЕЙ АДсорбЦИИ ПАЛЛАДИЯ В ЖЕЛЕЗЕ**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 19 XII 1953)

1. В работе (1) было сообщено, что серебро, не способное диффундировать в чистое железо, в котором оно нерастворимо, диффундирует в железо, содержащее 0,2—1,0% Pd, причем эта диффузия имеет резко выраженный межкристаллитный характер.

В микроструктуре образцов после диффузионных опытов в области, прилегающей к границе между серебром и железным сплавом, видна светлая сетка, образованная узкими полосками, начинающимися от границы сплав — серебро, заходящими в глубь сплава, разветвляющимися и обрывающимися на некоторой глубине. Полоски обычно не совпадают с видимыми на шлифе темными границами зерен  $\alpha$ -фазы, возникшими при охлаждении образца после опыта.

Известно, что палладий имеет 100% растворимость в железе, как и серебро в палладии. В соответствии с этим описанные наблюдения доказывают, что палладий при малых его концентрациях в железе испытывает внутреннюю адсорбцию. Межкристаллитные переходные зоны железа при этом обогащаются палладием в такой степени, что в них может растворяться в заметном количестве и, следовательно, диффундировать серебро извне.

Отсутствие сплошной диффузионной зоны на границе сплав — серебро и малая ширина межкристаллитных диффузионных полосок показывают, что растворимость серебра в железе, содержащем палладий в малой концентрации, очень мала.

В настоящей статье сообщаются результаты исследований, имевших целью более детальное выяснение этого явления.

2. Прежде всего были проведены подобные же опыты по диффузии серебра в сплавы железа с более высокими концентрациями палладия (2,5; 4; 10; 20; 45; 95% Pd). Опыты проводились при температурах 900—950° с выдержками 30—120 час.

Картина диффузии серебра в сплавы с 2,5—4% Pd такова же, как и в ранее опубликованных опытах со сплавами, содержащими 0,2—1,0% Pd: возникает сетка из узких светлых (слабо травящихся) полосок, обрисовывающих межкристаллитные сочленения аустенита в области, прилегающей к границе сплав — серебро, и распространяющихся от этой границы на некоторую глубину, приблизительно одинаковую у всех образцов данной серии. Сплошной диффузионной зоны у них незаметно.

При диффузии серебра в сплавы железа с 10 и 20% Pd разветвленной межкристаллитной светлой сетки не возникает. Выявляется сплошная диффузионная зона на границе сплав — серебро, имеющая ровный фронт и сравнительно малую толщину, значительно меньшую той глубины, на которую в сплавах, бедных палладием, заходят светлые межкристаллитные диффузионные полоски.

У сплава с 20% Pd толщина сплошной зоны больше, чем у сплава с 10%. Эта толщина возрастает с дальнейшим увеличением содержания палладия в железе (45 и 95%). Выявление диффузионных зон в этих сплавах затрудняется высоким сопротивлением их травлению. Кроме металлографического исследования, в этом случае выявление наличия диффузионной зоны и определение ее ширины производились путем измерения микротвердости в области, прилегающей к первоначальной границе сплав — серебро. Микротвердость в диффузионной зоне заметно понижена сравнительно с более глубокими областями сплава, куда серебро не успело продиффундировать. На рис. 1 показано распределение микротвердости в образце сплава 45% Pd + 55% Fe в области, прилегающей к границе сплав — серебро. Глубина, на которую заходит диффузия серебра в этот сплав, оказывается того же порядка величины, что и глубина, на которую заходят в сплавах, бедных палладием, диффузионные межкристаллитные полосы.

Толщина диффузионной зоны, выявляемая измерениями микротвердости в сплаве с 95% Pd, оказывается значительно больше и существенно превышает глубину межкристаллитного проникновения серебра в сплавы железа с малыми концентрациями палладия.

Из этих опытов следует: а) палладий испытывает межкристаллитную внутреннюю адсорбцию в сплавах его с железом при концентрациях палладия ниже 10%; при больших концентрациях палладий теряет положительную адсорбционную активность и распределяется в поликристаллическом сплаве без заметного повышения концентрации у межкристаллитных границ; б) растворимость и связанная с ней способность к диффузии серебра в сплаве железо — палладий, отсутствующие в чистом железе, остаются на низком уровне при концентрациях палладия в толще кристаллита ниже 10%, но становятся заметными, начиная с этой концентрации, и вырастают до весьма высокого уровня в сплавах с преобладанием палладия; в) в сплавах с малой концентрацией палладия (ниже 4%) адсорбционное обогащение межкристаллитных переходных зон палладием доходит до уровня, превышающего 45%.

3. Толщина межкристаллитных переходных зон поддается оценке на основе некоторых экспериментальных данных (2) и составляет по этой оценке в среднем несколько сотен ангстрем.

Заметная, хотя и малая ширина светлых полосок, образующихся при диффузии серебра в сплавы железа с малыми содержаниями палладия, существенно превышает толщину межкристаллитных переходных зон; это свидетельствует о «боковой» диффузии серебра из этих зон в толщу кристаллитов. Отсюда следует, что в решетке железа с 0,2—2,0% Pd серебро, хотя и в очень малой степени, но все же растворимо.

Это обстоятельство подтверждается следующими нашими опытами.

В образец железа, содержавшего 0,5% Pd, диффундировало серебро, образуя описанную межкристаллитную сетку. Затем непродиффундировавшее серебро полностью удалялось из образца и на его место вводилось чистое железо, которое приводилось в плотный контакт с областью сплава, содержавшей межкристаллитные диффузионные прослойки, обогащенные продиффундировавшим серебром.

При дальнейшем отжиге таких образцов серебро, проникшее в сплав по межкристаллитным зонам, не могло удаляться из образца обратно, так как на выходе находилось железо, в которое серебро не могло диффундировать. После длительной выдержки (95 час.) в таких условиях образец снова исследовался металлографически; оказалось, что сетка светлых полосок исчезла.

Следует учесть, что полоски (точнее сказать, прослойки, дающие на плоскости микрошлифа светлые полоски) образовывались вдоль межкристаллитных границ аустенита, существовавших при первом нагреве образца. При охлаждении происходила перекристаллизация, образовались

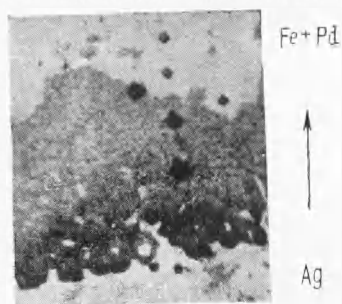


Рис. 1. Распределение микро-  
твердости в образце сплава  
45% Pd + 55% Fe после диф-  
фузии в него серебра. Продол-  
жительность нагрева 85 час.  
Температура нагрева 940°.  $\times 170$

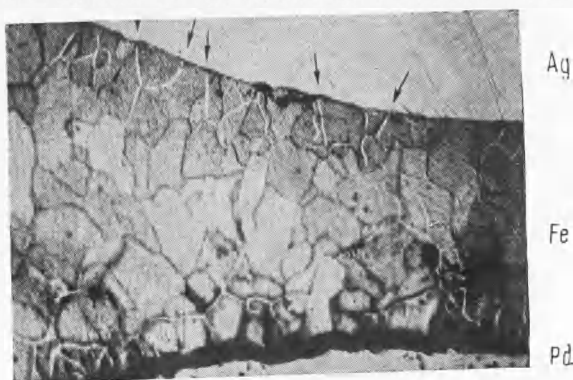


Рис. 2. «Встречная» диффузия палладия и серебра  
в железо. Продолжительность нагрева 95 час.  
Температура нагрева 940°.  $\times 130$ . Стрелками  
отмечены следы межкристаллитной диффузии се-  
ребра (светлые полоски)

$\alpha$ -зерна с новыми границами, не совпадающими с прежними границами  $\gamma$ -зерен, и обогащенные серебром прослойки оказались включенными в толщу  $\alpha$ -зерен. Во второй стадии опыта снова происходила перекристаллизация, и границы новых  $\gamma$ -зерен лишь случайно могли совпасть с прежними; серебро из обогащенных прослоек поэтому должно было в основном распределяться в толще зерен. Спектральным анализом микрошлифов, на которых после второго отжига не оказалось светлой сетки, было обнаружено присутствие серебра в заметных количествах, как и после первого этапа опыта, когда образовалась светлая сетка.

Таким образом, можно считать, что серебро из первоначальных прослоек, возникших в межкристаллитных переходных зонах, распределилось по толще зерен, т. е. растворилось в железе с малыми концентрациями палладия.

4. Так как межкристаллитные переходные зоны значительно тоньше, чем видимые в микроструктуре диффузионные прослойки, то последние не передают полностью картины диффузии. Продвигаясь вдоль межкристаллитной зоны, диффундирующий извне металл проникает на значительно большие расстояния, чем длина видимых под микроскопом выступов диффузионного фронта. Это обстоятельство наглядно подтверждается следующим нашим опытом. В одном и том же образце чистого железа засверливались на некотором расстоянии друг от друга два отверстия, одно из них заполнялось палладием, другое — серебром. При нагреве такого образца вначале на границе железо — серебро не выявлялось признаков диффузии серебра, на границе же с палладием обнаруживалась диффузия. Как и в ранее проводившихся опытах (<sup>1</sup>), палладий диффундировал предпочтительно по межкристаллитным зонам, образуя выступы диффузионного фронта в форме клиньев.

На некотором этапе опыта можно было наблюдать начало диффузии серебра, а именно, образование светлых полосок, начинающихся от границы железо — серебро и тянущихся в толщу железа к концам клиновидных выступов фронта диффузии палладия, значительно раньше, чем эти выступы приближались непосредственно к границе железо — серебро.

Очевидно, палладий проникает по межкристаллитным зонам значительно дальше, чем это выявляется под микроскопом, и от вершин видимых клиньев (выступов фронта) вдоль межкристаллитных зон вглубь образца тянутся тонкие, не обнаруживаемые в микроскоп прослойки, заметно обогащенные диффундирующим палладием. Эти прослойки, достигая границы железо — серебро, действуют как и адсорбционно обогащенные межкристаллитные зоны в сплавах железа с малыми концентрациями палладия, а именно, обуславливают возможность диффузии по ним серебра.

На рис. 2 показана микроструктурная картина подобной «встречной» диффузии серебра и палладия.

5. Есть основания предполагать, что относительно железа как растворителя горофильным компонентом является молибден (<sup>1</sup>, <sup>3</sup>). С другой стороны, имеются данные о том, что между двумя горофильными элементами, присутствующими одновременно в растворителе, может происходить «конкуренция» в отношении участия их во внутренней адсорбции (<sup>2</sup>, <sup>4</sup>). Поэтому можно предполагать, что такая конкуренция будет происходить и в сплаве железа с малыми примесями палладия и молибдена; в зависимости от отношения количеств палладия и молибдена в сплаве внутреннюю адсорбцию будет испытывать либо палладий либо молибден. Индикатором здесь может служить межкристаллитная диффузия серебра.

Как показали контрольные опыты, диффузия серебра полностью отсутствует в сплаве железа с молибденом (0,5—8,0%), как и в чистом железе.

В сплавы железа с молибденом и палладием серебро диффундирует (с образованием сетки светлых полосок), когда имеется повышенное относительное количество палладия (сплав с 0,4% Mo и 0,5% Pd); диффузии

серебра не обнаруживается, когда в сплаве имеется повышенное относительное содержание молибдена (сплавы с 6% Мо и 0,5% Pd или с 1,5% Мо и 0,1% Pd).

Эти опыты подтверждают возможность вытеснения из зон внутренней адсорбции какого-либо горофильного элемента (в данном случае палладия) молибденом в общем твердом растворе на основе железа.

Отпускная хрупкость стали, как известно, в большей или меньшей мере устраняется добавкой молибдена к стали. Причиной этого улучшения, возможно, является вытеснение молибденом некоторой примеси, хотя и горофильной и поэтому способной вызвать отпускную хрупкость<sup>(5)</sup>, но не выдерживающей конкуренции с молибденом, внутренняя адсорбция которого, в отличие от вытесняемой им примеси, не вызывает опасных структурных изменений в межкристаллитных зонах стали при температурах недостаточно высокого отпуска.

Институт физики металлов  
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило  
19 XII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Архаров, К. А. Ефремова и др., ДАН, 89, 269 (1953).  
<sup>2</sup> В. И. Архаров, Н. Н. Скорняков, ДАН, 89, 841 (1953). <sup>3</sup> В. И. Архаров, Т. Ю. Гольдштейн, Тр. Ин-та физики металлов УФАН, в. 11, 114 (1950).  
<sup>4</sup> В. И. Архаров, С. И. Ивановская, Н. Н. Скорняков, ДАН, 89, 669 (1953). <sup>5</sup> В. И. Архаров, ДАН, 50, 293 (1945).