

М. Б. НЕЙМАН и А. Я. ШИНЯЕВ

**ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ
ДЛЯ СНЯТИЯ СЛОЕВ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ
ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФфуЗИИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 9 III 1954)

В литературе описан ряд методов определения коэффициентов диффузии при помощи радиоактивных изотопов (1). Впервые радиоактивные изотопы для измерения коэффициентов диффузии применил А. М. Заглубский, исследовавший самодиффузию золота методом снятия слоев (2).

Метод снятия слоев позволяет прямым путем определять коэффициенты диффузии (3). В этом методе самой трудной операцией является снятие равномерных тонких слоев с образца. Для этой цели обычно применяют микротом, шлифование, или растворение в кислотах. Однако при помощи таких способов невозможно снимать тонкие слои равномерной толщины, что значительно снижает точность метода.

При снятии слоев перечисленными способами для получения достаточного для определения коэффициента диффузии количества слоев необходимо длительный диффузионный отжиг образца. Это обстоятельство затрудняет применение метода снятия слоев. Средняя квадратичная ошибка измерения коэффициента диффузии методом снятия слоев обычно получается равной 20—30%.

Нам удалось улучшить метод снятия слоев, воспользовавшись для этой цели электролитической полировкой, широко применяемой в промышленности (4). Опробование этого метода снятия слоев проведено нами на примере диффузии железа в никель, исследованной в работе (5).

Для проведения эксперимента были приготовлены никелевые образцы из электролитического никеля в виде пластинок толщиной 2 мм и размерами 2×1,5 см. На одну из полированных поверхностей никелевой пластинки наносился электролитическим путем тонкий слой железа, меченого радиоактивным изотопом Fe⁵⁹. Толщина слоя радиоактивного железа была менее 0,1 м. Образец помещался в кварцевую трубку, соединенную с вакуумной установкой, после чего кварцевая трубка вместе с образцом вводилась в печь с терморегулятором. Диффузионный отжиг образца проводился при температуре 1094° (точность регулировки температуры ±1°). С отожженного в течение 9 час. образца методом электролитической полировки снимались тонкие слои равномерной толщины.

Для снятия слоев нами применялся 60% раствор серной кислоты. Катодом служили свинцовые листы. При токе 5—7 а/см² за 10 сек. мы получали блестящую поверхность образца, при этом снимался равномерный слой толщиной в несколько микрон. Равномерность снятых слоев проверялась нами при помощи оптиметра. Измерения показали, что примененный нами метод электролитической полировки обеспечивает постоянство толщины снятых слоев.

Химический анализ раствора железа и никеля, полученного в результате электролитической полировки специально приготовленного железоз-

никелевого сплава, показал, что во время электролитической полировки не имеет места травление поверхности образца. Об отсутствии травления во время электролитической полировки свидетельствует также факт получения зеркальной поверхности образцов во всех случаях снятия слоев.

При определении коэффициента диффузии нами снимались слои толщиной 4—7 μ ($\pm 0,2 \mu$). Толщина снятого слоя определялась взвешиванием образца на аналитических весах и при помощи оптиметра.

Применением электролитической полировки для снятия слоев нам удалось увеличить чувствительность метода снятия слоев и, таким образом, значительно повысить его точность, а также сократить время диффузионного отжига примерно в 20—30 раз.

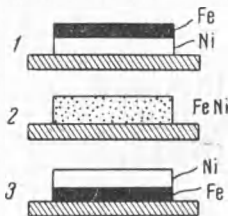


Рис. 1. Схематическое изображение различных случаев образования осадка из растворов Fe и Ni при электролизе

Способ электролитической полировки может быть широко применен для изучения диффузии, так как сейчас имеется возможность полировать таким образом многие металлы и сплавы (3).

Для того чтобы определить количество продиффундировавших атомов в снятом слое, мы применили метод электролиза. Для этой цели нами была подобрана специальная электролитическая ванна, которая давала количественное выделение железа и никеля в виде блестящего прочного осадка. Раствор никеля и железа в серной кислоте, полученной в результате электролитической полировки, нейтрализовался аммиаком. После этого добавлялось 5 мл насыщенного раствора щавелекислого аммония. Осаждение велось в течение 25 мин. при напряжении 7,3 в. Во время процесса осаждения добавлялась по каплям концентрированная щавелевая кислота в количестве 1—2 мл. Многочисленные опыты показали, что в такой ванне никель вместе с железом количественно выделяются с точностью 98,5—100%.

Известно, что во время электроосаждения различные компоненты сплава могут высаживаться одновременно. Для определения соосаждения железа и никеля нами были предположены различные случаи образования осадка из Fe и Ni во время электролиза. Они представлены схематично на рис. 1. Ниже приводятся для каждого случая соответствующие отношения активности осадка I к активности радиоактивного железа I_0 .

В первом случае (рис. 1, 1) скорость осаждения никеля в несколько раз больше скорости осаждения железа; железо находится на поверхности, следовательно

$$\frac{I}{I_0} = 1. \quad (1)$$

Далее нами предположено, что атомы железа равномерно распределяются среди атомов никеля (рис. 1, 2). Тогда задача вычисления активности осадка может быть решена математически. Довольно простой расчет показывает, что

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1 - e^{-\mu x}}{\mu x}. \quad (2)$$

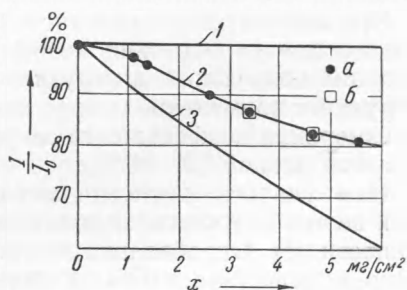


Рис. 2. Теоретические кривые, вычисленные по формулам (1), (2) и (3). Точки — экспериментальные значения

Затем было предположено, что скорость осаждения железа в несколько раз больше скорости осаждения никеля (рис. 1, 3). Имеет место обычное поглощение излучения железа слоем никеля, т. е.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x} \quad (3)$$

Для того чтобы найти вид кривых I/I_0 в зависимости от толщины слоя x было измерено значение коэффициента поглощения μ излучения железа Fe^{59} . Величина коэффициента получилась равной $0,083 \text{ см}^2/\text{мг}$. Вид рассчитанных кривых для всех трех случаев приведен на рис. 2.

Нами проведена проверка предположений относительно осаждения железа и никеля при электролизе. Для этой цели высаживалось радиоактивное железо в виде очень тонкого слоя (самопоглощение практически отсутствовало) на платиновую подкладку и измерялась его активность I_0 . Затем железо растворялось в кислоте и разбавлялось раствором никеля. После этого из полученного раствора количественно выделялось железо и никель и измерялась в тех же геометрических условиях активность получившегося осадка I . Найденные экспериментальные значения I/I_0 в зависимости от $x \text{ мг/см}^2$ наносились на график, представленный на рис. 2. Как видно из этого рисунка, экспериментальные точки (а) хорошо укладываются на кривую 2.

Радиоактивное железо разбавлялось также стабильным изотопом железа. При разбавлении радиоактивного железа его стабильным изотопом безусловно соблюдается предположение равномерного распределения радиоактивных атомов железа среди стабильных. Полученные в этом случае экспериментальные точки (б) также хорошо укладываются на кривую 2. Таким образом, в нашем случае при электролизе с большой точностью осуществляется равномерное распределение атомов железа среди атомов никеля.

Кривая 2 на рис. 2 является основной для нахождения количества продиффундировавших атомов в снятом слое. При помощи этой кривой нами учитывался эффект самопоглощения при подсчете активности электролитического осадка, и активность продиффундировавших атомов приводилась таким образом к значению 100% (находилось I_0 по известному значению x и по полученному из кривой 2 значению I/I_0).

Полученная активность продиффундировавших атомов снятого слоя относилась к 1 мг снятого вещества и строился график зависимости удельной активности α от l^2 (см. рис. 3). Из наклона прямой на рис. 3 определялся коэффициент диффузии D . Расчет значения D проводился методом наименьших квадратов. Значение D для диффузии железа в ни-

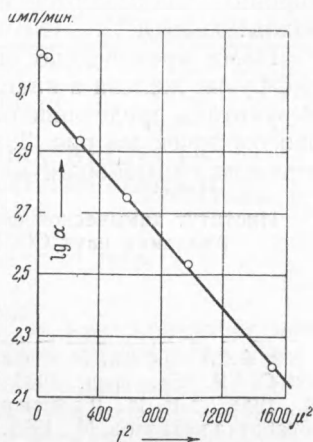


Рис. 3. Удельная активность α как функция расстояния l от поверхности образца

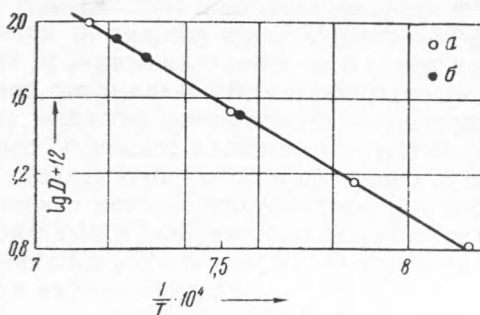


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента диффузии железа в никель. а — результаты, полученные по методу Крюкова и Жуховицкого, б — нашим методом

Полученная активность продиффундировавших атомов снятого слоя относилась к 1 мг снятого вещества и строился график зависимости удельной активности α от l^2 (см. рис. 3). Из наклона прямой на рис. 3 определялся коэффициент диффузии D . Расчет значения D проводился методом наименьших квадратов. Значение D для диффузии железа в ни-

кель при температуре 1094° , вычисленное при помощи этого метода, получилось равным $6,9 \cdot 10^{-10}$ см²/сек.

При сравнении этого значения со значением D , вычисленным по формуле, полученной нами в работе (5), наблюдается хорошее совпадение. Результат измерения значения D для диффузии железа в никель при температуре 1094° нанесен на прямую, изображающую температурную зависимость коэффициента диффузии железа в никель, полученную в нашей работе (5). Как видно из рис. 4, точки б, полученные нашим методом, хорошо укладываются на прямую, полученную совершенно другим методом.

Нами произведено еще два контрольных измерения коэффициента диффузии железа в никель новым методом при температуре 1050 и 1110° . Результаты представлены на рис. 4. Точность метода характеризуется разбросом точек на рис. 3. Вероятная относительная ошибка, рассчитанная методом наименьших квадратов, составляет 4%.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
3 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Лбов, Усп. физ. наук, 42, 417 (1950). ² А. М. Заглубский, Изв. АН СССР, сер. физ., 903 (1937). ³ Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, М., 1948. ⁴ В. И. Лайнер, Г. К. Швыряев, Химическая и электролитическая обработка металлов, М., 1951. ⁵ М. Б. Нейман, А. Я. Шиняев, Б. Г. Дзантиев, ДАН, 91, 265 (1953).

