

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

П. Л. ГРУЗИН, Б. М. НОСКОВ и В. И. ШИРОКОВ

ВЛИЯНИЕ МАРГАНЦА НА САМОДИФФУЗИЮ ЖЕЛЕЗА

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 5 VI 1954)

Одним из важных вопросов, возникающих при изучении самодиффузии железа, является вопрос о влиянии различных элементов на параметры этого процесса. Особый интерес представляет изучение влияния добавок марганца на самодиффузию железа в аустените, так как марганец является неизбежной примесью почти всех марок сталей и сплавов на железной основе. В связи с этим было предпринято исследование температурной зависимости коэффициентов самодиффузии железа в γ -фазе железо-марганцевых сплавов методом радиоактивных индикаторов с использованием искусственно-радиоактивного изотопа железа Fe^{59} . Вычисление коэффициентов самодиффузии проводилось по данным измерений интегральной радиоактивности образца при последовательном снятии с него слоев (1).

Таблица 1

№№ сплавов	Вес. %					
	Fe	Mn	C	Si	S	Ni
2Л-50	99,201	0,40	0,02	следы	0,049	0,33
1118	98,557	1,15	0,03	0,06	0,023	0,18
1119	97,536	2,25	0,035	0,07	0,019	0,09
2Л-52	96,978	2,78	0,03	0,047	0,045	0,12
706	95,545	4,33	0,02	следы	0,015	0,09
1120	94,446	5,19	0,035	0,05	0,019	0,18
2Л-53	93,682	6,06	0,03	0,035	0,033	0,16
705	91,647	8,23	0,02	следы	0,013	0,09

Образцы сплавов изготовлялись в виде пластинок размерами приблизительно $5 \times 8 \times 25$ мм. На одну из поверхностей образца электролитически осаждался тонкий слой радиоактивного изотопа железа. Затем образцы складывались попарно активными сторонами, скреплялись зажимами и помещались в кварцевую трубку. Воздух из кварцевой трубки откачивался до давления 10^{-3} мм рт. ст., после чего трубка с образцами вкладывалась в печь для диффузионного отжига. Регулировка температуры печей осуществлялась при помощи потенциометров с точностью $\pm 5^\circ$. Температура печи определялась контрольной термпарой и проверялась в процессе отжига через каждые 5—10 час.

После диффузионного отжига образцы быстро охлаждались до комнатной температуры. Затем с 5 граней образца, кроме активной, снимались слои 0,3—0,5 мм с целью удаления возможных загрязнений радиоактивным железом.

Определение глубины проникновения радиоактивных атомов железа в толщу образца производилось путем измерения интегральной радиоактивности образца после снятия с него слоев с активной стороны. Радиоактивность измерялась по γ -излучению. Так как γ -излучение радиоактивного изотопа железа Fe^{59} слабо поглощается диффузионным слоем образца, то при расчете коэффициентов самодиффузии поправка на поглощение не вводилась.

Исследование было проведено на 8 сплавах железо — марганец в температурном интервале $950—1350^\circ$. Химический состав сплавов приведен в табл. 1.

Сплавы выплавлялись в высокочастотной печи. Все сплавы подвергались ковке, кроме сплавов 706 и 705, образцы которых изготовлялись непосредственно из слитков. Перед диффузионным отжигом образцы подвергались гомогенизации в течение 25—30 час. при 1200°. После такой обработки они имели феррито-мартенситную структуру. После диффузионного отжига и охлаждения все образцы имели мартенситную структуру, что показано металлографическим и рентгенографическим исследованиями.

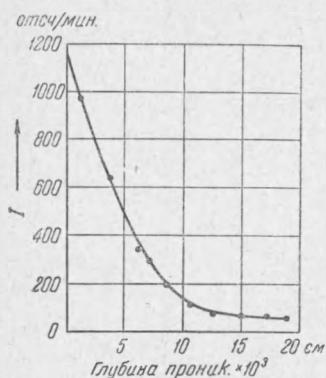


Рис. 1. Изменение радиоактивности образца при последовательном снятии слоев

На рис. 1 даны результаты измерения радиоактивности одного из образцов после снятия слоев. На рис. 2 для того же образца построен график, изображающий зависимость логарифма радиоактивности снятого слоя от квадрата глубины слоя. Из аналогичных графиков для всех образцов определены значения $1/4 Dt$, а по ним и численные значения коэффициентов самодиффузии.

На рис. 3 представлены результаты измерений для сплава с 2,78% Мп в виде графика зависимости логарифма коэффициента самодиффузии от обратной величины абсолютной температуры. Графики для других сплавов имеют аналогичный вид. На графике наблю-

дается характерный перелом прямой при температуре около 1150°. Это обстоятельство показывает, что мы имеем дело с двумя различными по скорости диффузионными потоками. Действительно, для температур ниже 1150° зависимость логарифма радиоактивности снятого слоя от квадрата

глубины слоя лишь приблизительно может считаться прямолинейной. Напротив, хорошая прямолинейная зависимость получается при построении графика в координатах логарифм радиоактивности — глубина слоя (см. рис. 4). Это дает возможность предположить, что ниже 1150° мы имеем дело, главным образом, с межкristаллитной диффузией, для которой характерна линейная, а не квадратичная зависимость логарифма радиоактивности от глубины слоя (2). Выше же 1150° преобладающее значение, повидимому, имеет диффузия внутри отдельных кристаллов.

Таким образом, исследованный интервал следует разбить на два: 1150—1350° и 950—1150°. В первом интервале преобладающую роль играет объемная диффузия, а во втором — межкristаллитная. Влияние на протекание диффузии внутризеренных поверхностей раздела, возникающих при фазовых превращениях, было рассмотрено в работах (5, 6). В сплавах Fe — Мп поверхности раздела возникают в результате прямого и обратного мартенситных превращений подобно тому, как это имеет место в сплавах Fe — Ni (5, 6).

Для вычисления коэффициентов самодиффузии по границам зерен использовалось соотношение (2)

$$D_{rp} = \frac{V D_{05} 2 (\lg e)^2}{\operatorname{tg}^2 \beta \delta V \pi t},$$

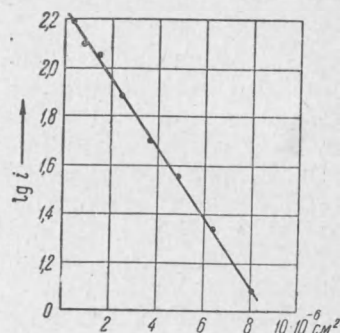


Рис. 2. Изменение радиоактивности образца с глубиной диффузии

где D_{rp} — коэффициент самодиффузии по границам зерен; D_{05} — коэффициент объемной самодиффузии; $\operatorname{tg} \beta$ — тангенс угла наклона прямой, выражающей зависимость логарифма активности от глубины;

с — время диффузного отжига; δ — толщина пограничного слоя, в котором происходит самодиффузия по границам зерен. Значения D_{0s} для соответствующих температур ниже 1150° получались экстраполяцией прямых, найденных экспериментально для интервала температур 1150—1350°. При расчете D_{gr} по вышеприведенной формуле необходимо еще сделать допущение о величине δ . Нами было принято $\delta = 3,64 \cdot 10^{-8}$ см (параметр решетки). При таком допущении были вычислены коэффициенты межкуристаллитной самодиффузии в интервале температур 950—1150°.

Полученные значения коэффициентов самодиффузии хорошо удовлетворяют уравнению $D = D_0 e^{-Q/RT}$, где Q — энергия активации самодиффузии. Методом наименьших квадратов были вычислены константы самодиффузии D_0 и Q , значения которых приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, изменение величины D_0 и Q с увеличением концентрации марганца в сплаве для обоих диффузионных потоков совершенно аналогично. Как для объемной самодиффузии, так и для самодиффузии межкуристаллитной энергия активации и предэкспоненциальный множитель увеличиваются с увеличением концентрации марганца до 4%. Дальнейшее увеличение концентрации марганца приводит снова к уменьшению D_0 и Q . Как и следовало ожидать, для межкуристаллитной самодиффузии энергия активации меньше, чем для объемной. Графическая экстраполяция для случая чистого железа дает для объемной самодиффузии значение $Q = 70$ ккал/г-ат, что очень близко к результату, полученному экспериментально.⁽¹⁾

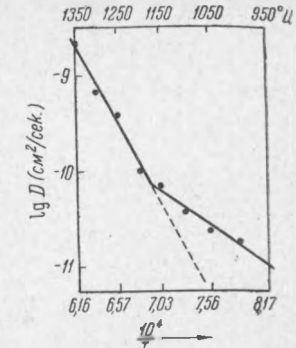


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии для сплава железо — марганец (2,7% Mn)

Таблица 2

Содерж. Мп в спла- ве, вес. %	Для объемн. самодиффузии (1150—1350°)		Для диффузии по границам зерен (950—1150°)	
	Q , ккал г-ат.	D_0 , $\frac{\text{см}^2}{\text{сек.}} \cdot 10^{-3}$	Q , ккал г-ат.	D_0 , $\frac{\text{см}^2}{\text{сек.}} \cdot 10^{-4}$
0,40	83	0,2	58,5	1,7
1,15	91	2,5	68,6	10
2,25	94	8,0	71,5	50
2,78	96	16,5	76,5	278
4,33	98	24,0	79,5	1900
5,19	95	12,0	77,0	372
6,06	93	4,0	76,8	396
8,23	89	1,0	75,5	242

Величина предэкспоненциального множителя D_0 находится в прямой зависимости от величины энергии активации. Эта зависимость выражается формулой: $D_0 = D'_0 e^{3,2 \cdot 10^{-4} Q}$, одинаковой как для объемной самодиффузии, так и для самодиффузии межкуристаллитной.

Таким образом, полученные нами результаты показывают, что при рассмотрении процесса диффузии в поликристаллическом агрегате следует различать диффузию объемную и диффузию межкуристаллитную или по границам зерен. Границы зерен сильнее «разрыхлены» и для диффузии по границам зерен или внутризеренным поверхностям раздела требуется меньшая энергия активации, чем для объемной. Поэтому диффузия по поверхностям раздела будет сильно проявляться при относительно низких температурах, когда коэффициент

объемной диффузии мал. С повышением температуры $D_{об}$ возрастает, и при некоторой температуре межкристаллитная диффузия уже не будет существенно сказываться на общем диффузионном потоке в образце, так как величина фронта межкристаллитной диффузии значительно меньше фронта объемной диффузии. Поэтому при высоких температурах измеренный коэффициент диффузии совпадает с $D_{об}$. При более низких температурах межкристаллитная диффузия будет оказывать существенное влияние, и измеренный коэффициент диффузии будет отражать результат совместного действия объемной диффузии и диффузии по границам раздела. Соответственно этому и для исследованных сплавов железо — марганец измеренный коэффициент диффузии совпадает с $D_{об}$ только при высоких температурах, ниже 1150° играет роль, главным образом, диффузия по поверхностям раздела отдельных кристаллитов, возникающих при фазовом превращении.

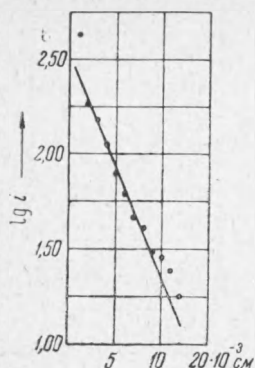


Рис. 4. Изменение радиоактивности образца с глубиной слоя для межкристаллитной диффузии (2,78% Мп, 1000° , 197 час.)

Результаты наших опытов показывают, что как для объемной самодиффузии, так и для самодиффузии межкристаллитной увеличение концентрации марганца в сплаве до 4% приводит к увеличению энергии активации и предэкспоненциального множителя. Дальнейшее увеличение содержания марганца до 8% вызывает уже уменьшение D_0 и Q^* .

Интересно отметить, что при содержании марганца в пределах до 8% энергия активации самодиффузии железа несколько больше энергии активации самодиффузии чистого железа. Это дает возможность заключить, что энергия активации диффузии и самодиффузии сплавов не всегда меньше таковой для чистого металла, как это указывалось в литературе (3). Таким образом, полученные данные показывают, что связь между атомами основы сплава при добавлении второго элемента может не только уменьшаться (4), но и увеличиваться. Допуская, что отношение энергии активации к энергии связи имеет одно и то же значение для сплавов и для чистого железа, получаем, что добавки марганца к железу могут привести к заметному увеличению энергии связи решетки. Этот результат, с нашей точки зрения, представляется весьма существенным.

Выражаем благодарность акад. Г. В. Курдюмову за участие в обсуждении работы и ценные советы.

Институт металловедения и физики металлов ЦНИИЧМ

Институт химии

Горьковского государственного университета

Поступило
25 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Л. Грузин, Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 383 (1953); ДАН, 86, № 2, 289 (1952).
- ² J. C. Fischer, J. Appl. Phys., 22, 74 (1951).
- ³ Р. Ф. Мейль, Усп. физ. наук, 19, 472 (1938).
- ⁴ П. Л. Грузин, Ю. В. Корнев, Г. В. Курдюмов, ДАН, 80, 49 (1951).
- ⁵ П. Л. Грузин, Е. В. Кузнецов, ДАН, 93, № 5, 809 (1953).
- ⁶ П. Л. Грузин, Е. В. Кузнецов, Г. В. Курдюмов, ДАН, 93, № 6, 1021 (1953).
- ⁷ В. И. Архаров, Тр. инст. физики металлов УФ АН СССР, 14 (1954).

* В наших расчетах толщина пограничного слоя δ была принята равной параметру кристаллической решетки. Но ее величину можно определить также исходя из предположения, что при температуре плавления сплавов коэффициенты объемной и межкристаллитной диффузии имеют одну и ту же величину. Такого рода расчеты показывают, что толщина пограничных слоев, по которым протекает диффузия ускоренным путем, имеет величину порядка 10^{-5} см, что хорошо согласуется с результатами исследований В. И. Архарова (7).