Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 1

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

С. З. БОКШТЕЙН, С. Т. КИШКИН, Л. М. МОРОЗ и Т. И. ГУДКОВА

ИЗУЧЕНИЕ ДИФФУЗИИ В ОБЪЕМЕ И ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН МЕТАЛЛА МЕТОДОМ АВТОРАДИОГРАФИИ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 15 VII 1954)

Вопрос о подвижности атомов по границам зерна и в объеме имеет существенное значение для объяснения свойств металлических сплавов. В связи с отсутствием разработанной методики изучения этого вопроса имеется мало опытных данных по диффузии по границам зерна. В ряде исследований косвенным путем показано, что диффузия по границам идет значительно быстрее, чем в объеме кристалла ([1-5]).

Поскольку при помощи радиоактивных изотопов можно непосредственно получить картину распределения элемента в сплаве, создается возможность, используя метод авторадиографии, проследить реальные пути перемещения элемента в сплаве. В отличие от обычно принятых методов в этом случае можно определить не средний параметр объемной диффузии, а действительные коэффициенты диффузии в микрообъемах сплава.

Образец исследуемого сплава электролитически покрывался радиоактивным веществом, диффузия которого изучалась. После дуффузионного отжига при соответствующей температуре готовился косой срез со стороны активной поверхности. Получив контактный отпечаток с плоскости среза и фотометрируя затем его вдоль плоскости, можно определить зависимость плотности почернения от глубины проникновения радиоактивного вещества.

Если фотометрирование производится на линейном участке характеристической кривой, должна быть прямая зависимость между плотностью почернения и интенсивностью излучения, а следовательно, и между плотностью почернения и концентрацией активного вещества. Таким образом, фотометрическая кривая позволяет получить зависимость концентрации от глубины диффузии, т. е. исходные экспериментальные данные, необходимые для расчета коэффициента диффузии.

Уравнение диффузии для данных граничных условий будет ([6]):

$$C = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt},$$

где C — концентрация диффундирующего элемента, x — глубина диффузии, t — время диффузии, D — коэффициент диффузии и C_0 — константа.

Между величинами $\lg C$ или, в нашем случае, $\lg S$ и x^2 (S — плотность почернения) существует линейная связь. Тангенс угла наклона прямой при этом оказался $\operatorname{tg}\alpha = \frac{-0{,}1086}{Dt}$, откуда $D = \frac{-0{,}1086}{\operatorname{tg}\alpha t}$.

Предложенный метод расчета пограничной и объемной диффузии является известным приближением, поскольку эти процессы рассматриваются, как независимые.

При помощи разработанного метода изучалась диффузия олова

в железе и никеле. Тщательно приготовленный образец (притирка на стеклянной плите) электролитически покрывался тонким слоем (доли микрона) олова и активной поверхностью плотно соприкасался с подобным же образцом, не покрытым оловом, после чего парные образцы подвергались диффузионному отжигу в вакууме при 900°.

После диффузионного отжига активность поверхности образцов как покрытых, так и не покрытых оловом была практически одинаковая и достаточно высокая (около 10000 имп/см²). Очевидно, в процессе отжига олово расплавлялось, однако на поверхностях обоих образцов оставалась тончайшая пленка олова. Следовательно, в данном случае хорошо соблюдается граничное условие о малой величине активного слоя по сравнению с глубиной диффузии.

После отжига на специально приспособленном станке приготовлялся косой срез с активной стороны образца и ставился на экспозицию для получения контактных отпечатков. На полученных авторадиограммах (см. рис. 1) отчетливо видно, что в случае олова в железе происходит объемная диффузия, а в случае олова в никеле начальный участок характеризует объемную диффузию, а на большей глубине — граничную диффузию. Более детальное рассмотрение рис. 1 *а* позволяет обнаружить на больших глубинах и в случае железа преимущественно граничную диффузию.

Контактные отпечатки фотометрировались вдоль линии, лежащей в плоскости среза. Отсчет плотности почернения производился через каждые 0,05 мм, что соответствует глубине диффузии $l \cong -1$ μ. Общая глубина диффузии олова в железе, согласно фотометрической кривой, соответствует 142 μ, а измеренная при помощи счетчика 148 μ.

На рис. 2 приведена построенная по данным фотометрической кривой зависимость логарифма плотности почернения от квадрата глубины диффузии. Расположение экспериментальных точек указывает, что на некотором расстоянии от начальной поверхности диффузии наблюдается перелом на кривой, что, возможно, связано с переходом от преимущественно объемной диффузии к преимущественно граничной. Сопоставление с авторадиограммой показывает, что действительно появление граничной диффузии примерно соответствует положению точки перегиба на кривой.

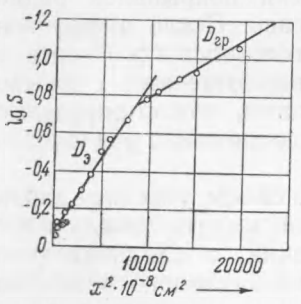


Рис. 2. Зависимость плотности почернения от глубины диффузии олова в железе

В соответствии с этим, как показал расчет, коэффициенты диффузии олова в железе для зерна и границы равны $D_з = 3{,}1 \cdot 10^{-11}$ см²/сек и $D_{гр} = 8.3 \cdot 10^{-11}$ см²/сек. По литературным данным (7) при 950° величина D равняется $9{,}6 \cdot 10^{-10}$ см²/сек.

При определении коэффициента диффузии олова в никеле раздельно измерялось изменение плотности почернения по границам и в середине зерна. Как показали измерения, глубина диффузии олова в никеле составляла 460 μ, а размер зерна в среднем 500 μ. Следовательно, в данном случае действительно определялась диффузия в пределах зерна.

Фотометрические измерения, сделанные для зерна и границ, графически представлены на рис. 3. Из графика отчетливо видно увеличение подвижности атомов олова по границам зерна никеля. Уже на расстоянии 20 μ от начальной поверхности плотность почернения и, соответственно, концентрация диффундирующего элемента на границах зерна значительно больше, чем в середине зерна. На расстоянии ~ 180 μ плотность почернения для зерна достигает уровня фона, т. е. диффузия в объеме практически прекращается, тогда как по границам зерна плотность почернения заметно больше уровня фона еще на глубине ~ 300 μ.

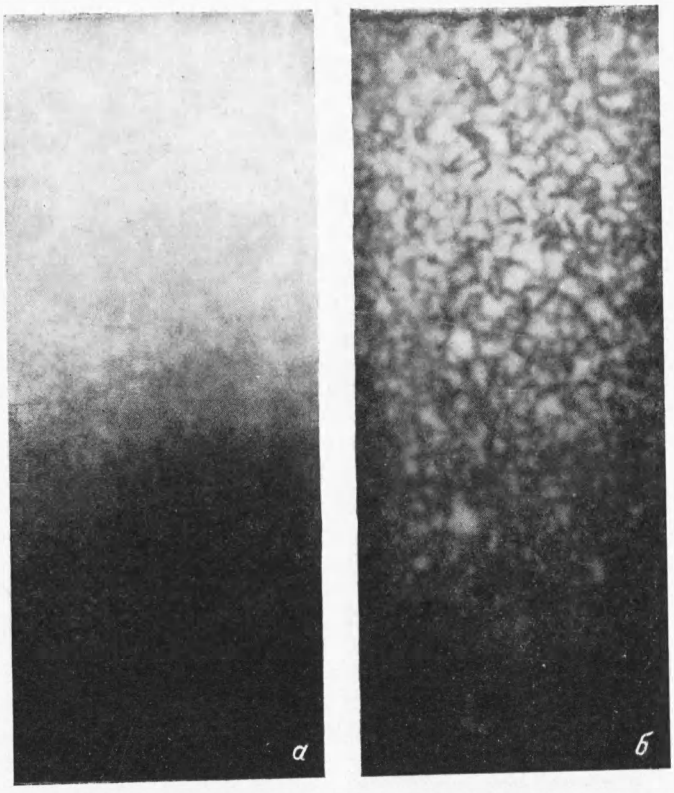


Рис. 1. Радиограммы косого среза после диффузии олова в железе (*а*) и в никеле (*б*)

Построенные на основании фотометрических кривых полулогарифмические прямые приведены на рис. 4. Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую. Коэффициенты диффузии в зерне и на границе равны, соответственно, $5{,}1 \cdot 10^{-11}$ и $3{,}5 \cdot 10^{-10}$ см²/сек. Таким образом, коэффициент диффузии олова в никеле при 900° по границам примерно в 7 раз больше, чем в зерне.

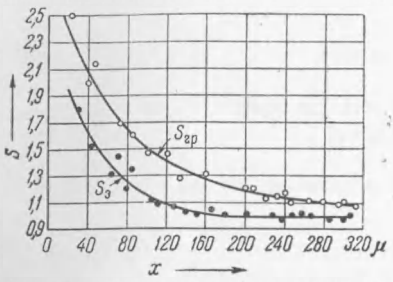


Рис. 3. Изменение плотности почернения при диффузии олова в никеле по зерну и по границам зерна

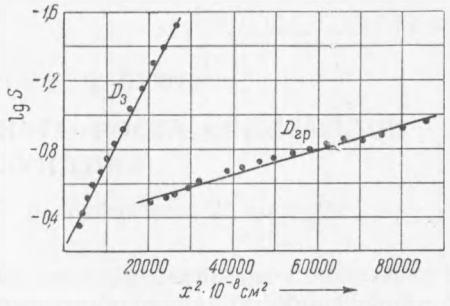


Рис. 4. Зависимость плотности почернения от глубины диффузии олова в никеле по зерну и по границам зерна

Из изложенного вытекает, что характер международного взаимодействия в твердых растворах олова в железе, с одной стороны, и олова в никеле, с другой,— различный. Во втором случае в самой начальной стадии процесса атомы олова перемещаются преимущественно вдоль границ. В первом же случае основная масса атомов олова перемещается фронтально в объеме зерна. Разница эта объясняется, возможно, различием в поверхностно-активных свойствах этих элементов. Во всяком случае, разница в поверхностном натяжении никеля и олова при температурах, близких к температуре плавления, больше, чем у железа и олова (соответственно, 1350; 1100; 525 дин/см). Однако этого объяснения недостаточно, важное значение имеет также различие в строении решетки на границе и в объеме. Различный характер диффузии едва ли можно объяснить разницей во взаимной растворимости, к тому же растворимость олова в никеле несколько больше, чем в железе ([8]).

Поступило
19 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. С. Бугаков, Ф. Рыбалко, ЖТФ, 10, 1729 (1935). [2] В. И. Архаров, Тр. Инст. физ. мет. УФАН, в. 8 (1946). [3] В. И. Архаров, Тр. Инст. физ. мет., в 11 (1950). [4] С. А. Немнонов, Тр. Инст. физ. мет., стр. 900 (1951). [5] П. Л. Грузин, Е. В. Кузнецов, Г. В. Курдюмов, ДАН, **93**, № 6, 1021 (1953). [6] H. C. Cratos, A. Azzam, J. of Metals, Apr. (1952). [7] C. O. Bannister, W. D. Jones, Iron and Steel Inst. J., **124**, № 2, 71 (1931). [8] И. И. Корнилов, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 475 (1950).