Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Б. НЕЙМАН и А. Я. ШИНЯЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ЖЕЛЕЗА В ЖЕЛЕЗО-МОЛИБДЕНОВЫХ СПЛАВАХ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 8 I 1955)

Применение радиоактивных изотопов для исследования диффузии позволило измерять коэффициенты диффузии в металлах и сплавах значительно быстрее и надежнее, чем прежними методами. Измерение коэффициентов диффузии в сплавах различного состава показывает, что величина коэффициента диффузии изменяется в зависимости от состава сплава.

Для описания изменения коэффициента диффузии D компоненты А в бинарном сплаве АВ Фишер [1] при помощи метода активированного комплекса вывел уравнение

$$D_A^{AB} = D^0 \left[N_A \gamma_A \left(\gamma_B + N_B \frac{\partial \gamma_B}{\partial N_B} \right) + N_B \gamma_B \left(\gamma_A + N_A \frac{\partial \gamma_A}{\partial N_A} \right) \right]. \qquad (1)$$

Это уравнение справедливо как для обменного, так и для дырочного механизма диффузии. Однако выражение для D^0 имеет различный вид при различных механизмах диффузии.

Уравнение (1) может быть значительно упрощено, если предположить, что в течение опыта концентрация компонент не изменяется. Такое условие практически соблюдается при проведении исследования диффузии при помощи меченых атомов. В самом деле, радиоактивное вещество наносится на образец в ничтожном количестве. Следовательно, изменением концентрации вещества А и В, а также и коэффициентов активности в образце можно пренебречь. Если учесть также, что коэффициент диффузии вещества А в бинарном сплаве АВ определяется суммой двух членов, один из которых обусловлен обменом радиоактивных атомов A^* с атомами А, а другой — обменом радиоактивных атомов A^* с атомами В, то уравнение (1) может быть преобразовано к виду

$$D_A^{AB} = N_A D_{AA^*}^0 \frac{\gamma_A^2}{\gamma_{AA^*}} + N_B D_{A^*B}^0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}}. \qquad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что при измерении коэффициента диффузии в бинарном сплаве при помощи меченых атомов величина его определяется значением коэффициентов активности компонент и соответствующих активированных комплексов. В связи с тем, что вопрос о зависимости коэффициента диффузии от состава сплава экспериментально исследовался мало, мы поставили перед собой задачу выяснить влияние образования химических соединений на величину коэффициента диффузии в бинарных сплавах.

Известно, что на кривых зависимости свойств сплавов (температура плавления, твердость, жаропрочность и др.) от их химического состава

наблюдаются сингулярные точки, отвечающие образованию химических соединений. Можно думать, что на кривых зависимости коэффициента диффузии от состава сплава химическим соединениям также должны отвечать особые точки. Исследование этого вопроса имеет большое значение для металловедения, металлургии и общей теории диффузии.

Мы провели исследование диффузии железа в двух различных системах, одна из которых характеризуется образованием химического соединения, а в другой химическое соединение не образуется.

В работе [2] мы изложили результаты нашего исследования диффузии железа в системе Fe — Ni, представляющей собой в исследуемой области температур 900—1200° непрерывный ряд твердых растворов. Эти исследования показали, что в системе, характеризующейся отсутствием химического соединения, величина коэффициента диффузии и энергия активации плавно меняются в зависимости от состава сплава. В настоящей статье нами приводятся результаты исследования диффузии железа в железо-молибденовых сплавах.

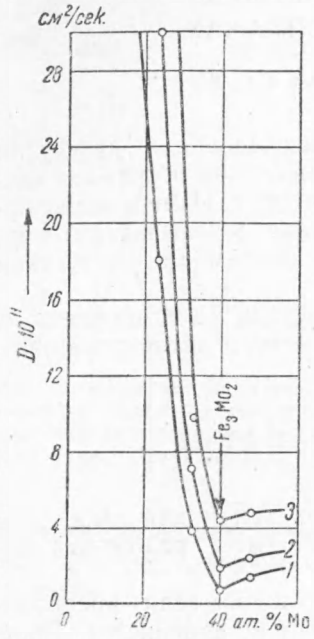


Рис. 1. Изменение коэффициента диффузии железа в железо-молибденовых сплавах в зависимости от состава сплава при температурах: *1* — 1106°, *2* — 1148°, *3* — 1183°

Диаграмма состояния для системы Fe — Mo [3] имеет более сложный вид, чем для системы Fe — Ni. В области температур 1000—1200° сплавы с содержанием молибдена выше 10 ат.% состоят из твердого раствора молибдена в α-железе и химического соединения Fe_3Mo_2. Количество последней фазы увеличивается при возрастании концентрации молибдена. Когда концентрация молибдена достигает 40 ат.%, сплав состоит из чистой фазы Fe_3Mo_2. Сплавы, содержащие более 40 ат.% Mo, состоят из твердого раствора железа в молибдене и Fe_3Mo_2.

Для исследования диффузии в системе Fe — Mo нами были приготовлены из химически чистого молибдена и армко-железа сплавы, содержащие 24; 33; 40; 48 ат.% Mo. Для определения значений коэффициентов диффузии железа в железо-молибденовых сплавах нами была разработана методика электролитического осаждения молибдена совместно с железом, что позволяло количественно выделять молибден с ошибкой, не превышающей 1—2%. Измерение коэффициентов диффузии проводилось разработанным нами методом, основанным на применении электролитической полировки для снятия тонких слоев с образца, позволявшим определять коэффициент диффузии с квадратичной ошибкой 6% [4].

Результаты измерения коэффициентов диффузии железа в железо-молибденовых сплавах при температурах 1106, 1148 и 1183° представлены на рис. 1. Значения коэффициентов самодиффузии железа взяты из литературных данных [5].

Как видно из рис. 1, величина коэффициента диффузии железа в системе железо — молибден резко уменьшается с увеличением процентного содержания молибдена (явление, обратное наблюдавшемуся в системе железо — никель) и достигает минимума в точке, отвечающей химическому соединению Fe_3Mo_2. Такой характер изменения коэффициентов диффузии наблюдался при всех температурах, при которых проводилось исследование. Этот результат свидетельствует о непосредственной зависимости подвижности диффундирующего атома от химических сил между атомами в кристаллической решетке сплава.

Величина сил связи атомов в кристаллической решетке может быть оценена путем измерения энергетического барьера, который необходимо преодолеть диффундирующему атому при переходе из одного узла кристаллической решетки в другой, т. е. путем измерения энергии активации процесса диффузии. Измерение коэффициентов диффузии проводилось нами в широком интервале температур, что позволило исследовать изменение энергии активации в зависимости от состава сплавов системы Fe — Mo.

Энергия активации вычислялась нами согласно уравнению

$$D = D_0 e^{-E/RT}, \qquad (3)$$

определяющему температурную зависимость коэффициента диффузии. Энергию активации диффузии железа в железо-молибденовых сплавах мы вычисляли методом наименьших квадратов. Результаты наших вычислений представлены на рис. 2. Из рис. 2 видно, это энергия активации в точке, отвечающей химическому соединению Fe_3Mo_2, имеет наибольшее значение по сравнению с соседними точками. Так, при переходе от сплава с 33 ат.% Mo к Fe_3Mo_2, т. е. при увеличении процентного содержания молибдена на 7 ат.%, энергия активации возрастает почти вдвое, однако при дальнейшем увеличении процентного содержания молибдена энергия активации опять снижается. При переходе к чистому железу наблюдается увеличение энергии активации диффузии.

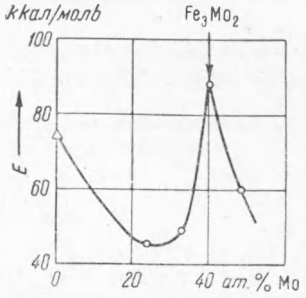


Рис. 2. Энергия активации диффузии железа в железо-молибденовых сплавах в зависимости от состава последних

Также методом наименьших квадратов нами было проведено вычисление предэкспоненциального множителя D_0 в уравнении (3). Результаты вычислений $\lg D_0$ для железо-молибденовых сплавов даны на рис. 3. Как видно из рис. 3, величина $\lg D_0$ в точке, отвечающей химическому

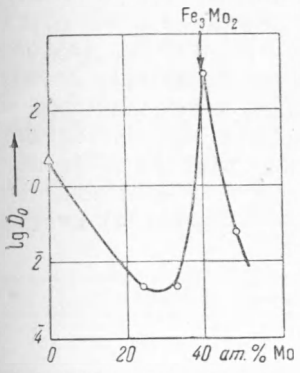


Рис. 3. Значения $\lg D_0$ при различном содержании молибдена в железо-молибденовых сплавах

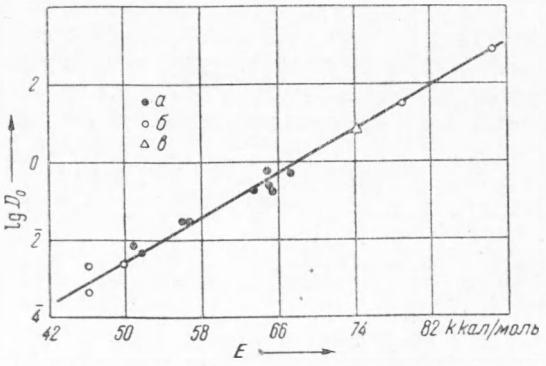


Рис. 4. Зависимость $\lg D_0$ от E для железо-молибденовых (*а*) и железо-никелевых (*б*) сплавов; *в* — чистое железо

соединению, имеет резкий максимум. Значение D_0 в точке Fe_3Mo_2 приблизительно в 10^6 раз больше величины D_0, вычисленной для соседних с Fe_3Mo_2 точек системы.

Исследованная нами на примере систем Fe — Mo и Fe — Ni зависимость D, E и D_0 от состава сплава позволяет сделать вывод, что химические соединения оказывают существенное влияние на диффузионные свойства сплавов.

Хотя в настоящее время мы располагаем результатами исследования лишь ограниченного числа систем, но мы полагаем, что можно сделать следующий предварительный вывод: в точке, отвечающей химическому соединению, резко уменьшается величина коэффициента диффузии и возрастает энергия активации.

Сопоставление значений $\lg D_0$ и соответствующих им значений энергии активации E показало, что $\lg D_0$ и E связаны линейной зависимостью. Отношение $\Delta \lg D_0 / \Delta E$, вычисленное для системы Fe — Mo, получилось близким к значению, полученному для системы Fe — Ni.

На рис. 4 представлены значения $\lg D_0$ и соответствующие им значения E для сплавов Fe — Mo и Fe — Ni. Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую. Отсюда следует, что значения $\ln D_0$ и E описываются эмпирической формулой:

$$\ln D_0 = aE + b. \qquad (4)$$

Коэффициенты $a = 0{,}32 \cdot 10^{-3}$ мол $\cdot$ кал$^{-1}$ и $b = 22$ имеют почти одинаковые значения для сплавов железа с никелем и железа с молибденом.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
9 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] J. C. Ficher, J. H. Hollomon, D. Turnbull, Metals Techn., 2344 (1948). [2] М. Б. Нейман, А. Я. Шиняев, ДАН, **102**, № 5 (1955). [3] Дж. Л. Грегг, Сплавы железа с молибденом, Харьков, 1938. [4] М. Б. Нейман, А. Я. Шиняев, ДАН, **96**, 315 (1954). [5] C. E. Birchenall, R. F. Mehl, J. Metals, **198**, 144 (1950).