Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 4

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

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

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В СПЛАВАХ

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

Основным критерием при разработке химического состава новых сплавов является некоторая средняя концентрация элементов. Между тем в микрообъемах содержание элемента может существенно отличаться от средней концентрации его в сплаве. В связи с этим возникает проблема избирательного легирования сплавов.

Неоднородное распределение элементов во многих случаях может быть объяснено, исходя из общей теории металлического состояния, особенностей строения границ зерен, а также показано прямыми опытами и косвенным путем ([1–4] и др.).

Применение радиоактивных изотопов (метод авторадиографии) открывает новые и широкие возможности исследования распределения элементов в сплавах. Метод авторадиографии основан на взаимодействии радиоактивного излучения с фотоэмульсией.

При контакте тонких металлических пластинок (10—100 μ), содержащих радиоактивную примесь, с фотоэмульсией, чувствительной к радиоактивному излучению, можно получить достаточно четкое изображение распределения примеси в сплаве. Соблюдение соответствующих условий опыта разрешает последующее увеличение контактных отпечатков в 100 и больше раз.

На рис. 1 (на вклейке, к стр. 628) показано распределение углерода в литой отожженной стали (0,33 % C). При этом видно хорошее соответствие между авторадиограммой и микроструктурой стали. Величина зерна, выявленная при микроанализе и с применением меченых атомов, одинакова.

Сопоставление результатов авторадиографии с данными металлографического анализа показало возможность исследования химической неоднородности при помощи меченых атомов в микрообъемах сплава.

При изучении методом авторадиографии распределения элементов и примесей была обнаружена большая химическая неоднородность в пределах одной фазы и в пределах отдельных элементов структуры сплава. Например, установлено, что молибден, ниобий, цирконий, олово обогащают пограничные области в кристаллах никеля или междендритные участки, а вольфрам располагается преимущественно в осях дендритов. При легировании никеля железом последнее, наоборот, распределяется в объеме зерна, а пограничные области сильно обеднены легирующим элементом. Примеси (сера, фосфор, сурьма и др.) располагаются главным образом по границам зерен и в междендритных участках.

В процессе длительного диффузионного отжига в некоторых случаях имеет место не увеличение однородности сплава, а гетерогенизация его и скопление примесей (например, фосфора) по границам зерна.

Существенное значение имеет количественное определение степени неоднородности сплава. С этой целью нами был разработан метод количественной радиографии применительно к металлам.

В количественной радиографии содержание элемента оценивается путем фотометрирования радиоавтографов. При этом необходимо определить закон, связывающий плотность почернения фотоэмульсии при воздействии на нее радиоактивного излучения с количеством радиоактивного вещества в сплаве.

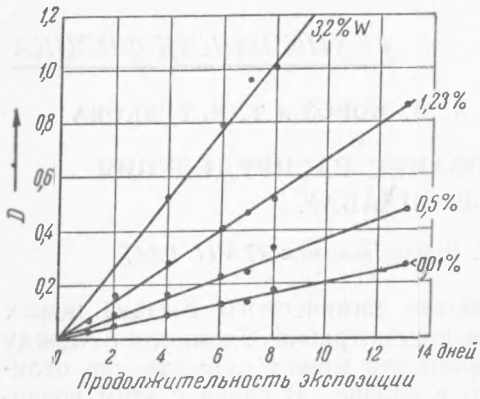


Рис. 2. Характеристические кривые зависимости плотности почернения от продолжительности экспозиции

Характеристика чувствительности эмульсий к радиоактивному излучению, подобно видимому свету, может быть дана при помощи кривых почернения (характеристических кривых), определяющих зависимость плотности почернения D от экспозиции It, где I — интенсивность излучения, t — время. При этом исследование удобно проводить на прямолинейном участке зависимости плотности почернения от экспозиции. В соответствии с этим были построены характеристические кривые для определения зависимости плотности почернения от экспозиции для применяемых нами эмульсий и изотопов, а также кривые, характеризующие зависимость плотности почернения от содержания элемента в сплаве при данной экспозиции.

Контактные отпечатки, полученные при строго постоянных условиях фотографического процесса, подвергались фотометрированию (на микрофотометре типа МФ-2). Отсчет плотностей D на фотометре в пределах $D \leqslant 1{,}2$ может быть произведен с точностью до 0,001, что приводит к максимальной относительной ошибке опыта 0,2—0,5%.

Характеристические кривые, полученные при исследовании сплава никель—вольфрам, приведены на рис. 2. Из графика видно, что в исследованных интервалах плотностей экспериментальные точки, независимо от концентрации элемента в сплаве, удовлетворительно ложатся на прямые линии. Построение кривых зависимости плотности от концентрации для того же сплава показало, что между величиной D и содержанием вольфрама соблюдается линейный закон, однако угол наклона прямой меняется с изменением времени экспозиции.

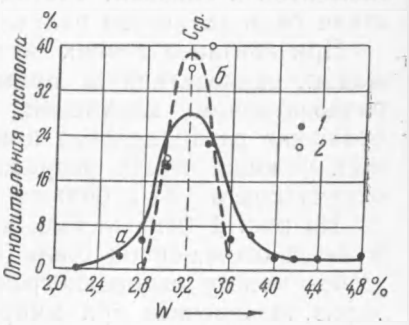


Рис. 3. Влияние отжига на распределение вольфрама в никеле. *а* — литое состояние, *б* — отжиг 1250°; 185 час.

Разработанная методика количественной радиографии позволила определить абсолютные или относительные величины изменения концентрации в сравнительно небольших областях, что дало возможность оценить микронеоднородность сплава в зависимости от ряда факторов. Экспериментальным путем была определена ошибка опыта $\pm 10\%$.

На рис. 3 показано распределение вольфрама в никеле в литом состоянии (сплошная линия). Распределение легирующего элемента в твердом растворе описывается типичной кривой распределения. При средней концентрации W 3,2% (данные химического анализа) встре-

чаются объемы с минимальной концентрацией 2,2% W и максимальной концентрацией 4,8% (данные фотометрирования). В случае уменьшения размера исследуемой области степень неоднородности должна, естественно, возрастать.

Длительный диффузионный отжиг (1000—1200°), вследствие малой скорости диффузии вольфрама в никеле, не приводит практически к увеличению однородности сплава. После отжига при 1250° (185 час.) характер статистической кривой указывает на увеличение однородности сплава (рис. 3, пунктирная линия).



Авторадиографический анализ сплава никель—вольфрам (0,51% W) показывает, что дендритный характер структуры сохраняется, несмотря на значительную пластическую деформацию, и полностью не исчезает даже после уковки в 50%. Вместе с тем после пластической деформации резко возрастает скорость диффузионных процессов. Так, например, отжиг при 1200° в течение 60 час. литого сплава никель—ниобий (0,01% Nb) практически не сказывается на распределении легирующего элемента, тогда как выдержка при той же температуре в течение 1 часа деформированного сплава заметно увеличивает однородность сплава.

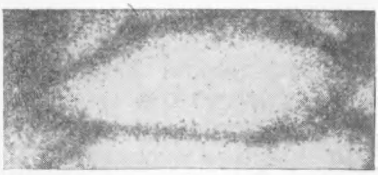


Рис. 4. Распределение ниобия в никеле по зерну

Методом количественной авторадиографии было исследовано неравномерное распределение легирующих элементов в пределах отдельных кристаллов. Так например, при среднем содержании вольфрама в никеле 3,2% в отдельных дендритах оказалось в осях первого порядка 4,7%, в осях второго порядка 4,1%, а в междуосном пространстве 2,5% W.

На рис. 4 показано изменение плотности почернения, а также авторадиограмма, иллюстрирующие распределение ниобия в никеле по одному зерну. При этом плотность (а следовательно, и концентрация ниобия) оказывается наибольшей на границе зерна и резко спадает к центру. Перепад плотностей составляет 32%. Для случая распределения железа в никель, наоборот, на границе зерна плотность минимальна и перепад составляет 20%.

Таким образом, при помощи качественных и количественных методов авторадиографии показано неравномерное распределение элементов в металлических сплавах. Неоднородный состав сплава наблюдается не только в сложных, но и в простых (бинарных) системах, причем неоднородное распределение элемента в сплаве наблюдается уже при незначительной концентрации примеси (меньше 0,01%). Неравномерное распределение элементов наблюдается в пределах одной фазы, отдельного дендрита, одного кристалла, вдоль границ зерен.

Согласно имеющимся литературным данным ([5]) и экспериментальным определениям, величина поверхностного натяжения вольфрама, молибдена, титана, ниобия, циркония при температурах, близких к температурам плавления, больше, а железа и олова — меньше, чем поверхностное натяжение никеля. Между тем характер распределения, например, вольфрама и железа сходен (оба располагаются внутри зерна), а молибдена и вольфрама различен (вольфрам в зерне, а молибден по границе).

Наблюдаемое неравномерное распределение элементов и примесей

нельзя объяснить, исходя только из поверхностно-активных свойств этих элементов.

Существенно важное значение имеют, кроме термодинамических условий, особенности строения границ зерен по сравнению со строением самого зерна, а также кинетические условия, определяющие скорость реализации диффузионных процессов.

Изучение кинетики перераспределения элементов показало зависимость микронеоднородности от ряда определяющих факторов: скорости кристаллизации, пластической деформации, термической обработки и состава сплава.

Научно-исследовательский институт
авиационных материалов

Поступило
25 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Бочвар, О. С. Жадаева, Изв. АН СССР, ОТН, № 3 (1947). [2] Г. В. Курдюмов, Л. Лысак, Сборн. научных работ лаб. металлофизики АН СССР, 1948. [3] С. Т. Кишкин, С. З. Бокштейн, ДАН, 58, № 5 (1947). [4] Б. М. Ровицкий, Н. Д. Гамбашидзе, ДАН, 76, № 3, 399 (1951). [5] J. Taylor, Metalurgia, 50, No. 300, 161 (1954).