Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Б. НЕЙМАН и А. Я. ШИНЯЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ЖЕЛЕЗА В ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ

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

Благодаря применению радиоактивных изотопов за последнее время был накоплен значительный материал по исследованию диффузии в чистых металлах (1). Однако диффузия в металлических системах исследовалась мало (2-6). Измерение коэффициентов диффузии проводилось обычно при какой-либо одной температуре и для весьма узкого интервала изменения концентрации компонент сплава.

Исследование диффузии в сплавах различного состава показало, что величина коэффициента диффузии зависит от концентрации компонент сплава. Как показал ряд авторов (7,8), коэффициент диффузии компоненты А в твердом растворе АВ определяется уравнением

$$D_A^{AB} = D^0 \left(1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln N_A}\right). \qquad (1)$$

Здесь γ_A — коэффициент активности; N_A — молярная доля компоненты А; D^0 — значение коэффициента диффузии в идеальном растворе, когда $\gamma_A = 1$. Фишер (9), применив теорию активированного комплекса, вывел уравнение для диффузии компоненты А в бинарном сплаве АВ в случае обменного механизма в виде

$$D_A^{AB} = D^0 \left[N_A \gamma_A \left(\gamma_B + N_B \frac{\partial \gamma_B}{\partial N_B}\right) + N_B \gamma_B \left(\gamma_A + N_A \frac{\partial \gamma_A}{\partial N_A}\right)\right]. \qquad (2)$$

При помощи соотношения Гиббса — Дюгема формула (2) может быть приведена к виду (1). Сравнение теоретических значений D/D_0, вычисленных по формуле (2), с экспериментальными (5) показало, что расхождение достигает в отдельных случаях 300%.

При диффузии радиоактивных атомов, которые наносятся на образец в ничтожном количестве, изменением концентрации веществ А и В, а также и коэффициентов активности γ_A и γ_B в образце можно пренебречь. Поэтому уравнение (2) значительно упрощается. Примем, что коэффициент диффузии вещества А в сплавах бинарной системы определяется суммой двух членов, один из которых (обозначим его через D_{11}) обусловлен обменом радиоактивных атомов A^* с атомами А, другой D_{12} — обменом радиоактивных атомов A^* с атомами В. Следовательно,

$$D_A^{AB} = D_{11} + D_{12}. \qquad (3)$$

При этом предположении уравнение (2) может быть преобразовано к виду

$$D_A^{AB} = N_A D^0_{AA^*} \frac{\gamma_A^2}{\gamma_{AA^*}} + N_B D^0_{A^*B} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}}. \qquad (4)$$

Степень участия обмена AA^* и обмена A^*B в процессе диффузии определяется значением коэффициентов активности компонент и

соответствующих активированных комплексов. Известно, что при составах, отвечающих образованию химических соединений, все свойства сплавов резко изменяются. Можно думать, что на кривых зависимости коэффициента диффузии от состава сплава химическим соединениям должны отвечать особые точки.

Целью нашей работы было исследование влияния концентрации компонент на величину коэффициента диффузии в бинарных системах, характеризующихся отсутствием интерметаллических соединений. В качестве системы такого типа была выбрана система Fe — Ni, представляющая собой в исследуемой области температур 950—1200° непрерывный ряд твердых растворов. Исследованию диффузии железа в этой системе и посвящена настоящая статья.

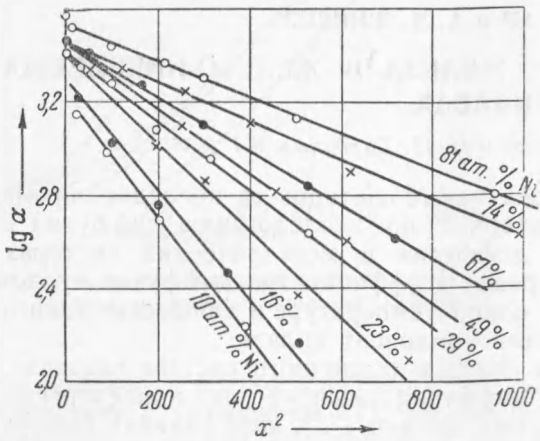


Рис. 1

Для данного исследования нами были приготовлены железо-никелевые сплавы, содержащие, соответственно, 10; 16; 23; 29; 49; 67; 74; 81 и 100 ат. % Ni. В качестве шихты при изготовлении сплавов были взяты электролитический никель и армко-железо. Плавка велась под флюсом, состоявшим из окисей магния, кальция, алюминия. Химический анализ приготовленных сплавов показал, что состав их с точностью до 1% согласуется с вычисленным по исходным навескам шихты. Равновесное состояние сплавов достигалось путем длительного отжига при различных температурах: при 1200° в течение 25 час., при 1000° в течение 50 час. и затем при 800° в течение 50 час.

Измерение коэффициентов диффузии ([10]) в приготовленных железоникелевых сплавах проводилось при помощи разработанного нами метода ([11]), основанного на применении электролитической полировки для снятия тонких слоев с образца.

Для измерения коэффициентов диффузии из отожженных отливок сплавов приготовлялись образцы в виде дисков диаметром 15 мм и толщиной 2—3 мм. Поверхности дисков обрабатывались на шлифовальном станке. На одну из полированных поверхностей образца наносился электролитический весьма тонкий слой железа, меченного радиоактивным изотопом Fe^{59}. Приготовленный так образец в трубке, соединенной с вакуумной установкой, помещался в электрическую печь с терморегулятором. Продолжительность диффузионного отжига определялась в зависимости от температуры нагревания: при 1148° диффузионный отжиг проводился в течение 5 час., при более низкой

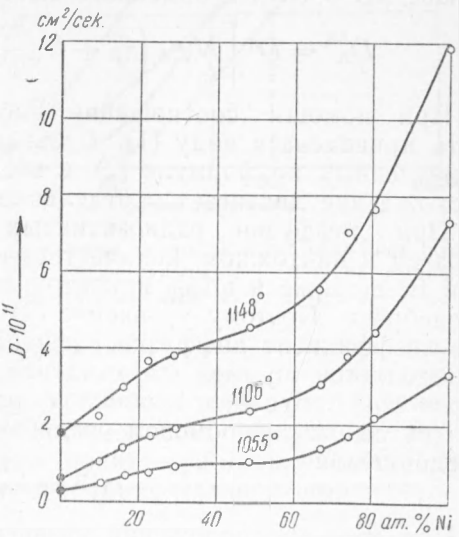


Рис. 2

температуре длительность отжига увеличивалась; при 1055° образцы отжигались в течение 26 час.

При снятии слоев с образца методом электролитической полировки в качестве электролита во всех случаях применялся 60% раствор серной кислоты. Электролитическая полировка велась при плотности тока 6—8 а/см². Для определения количества радиоактивных атомов, продиффундировавших в снятый слой, нами применялся метод электроанализа. Проведенные нами многочисленные опыты по электролитическому осаждению показали, что железо и никель одновременно могут быть выделены из щавелевокислого электролита с квадратичной ошибкой 1%. Активность полученного в результате электролиза осадка определялась при помощи β-счетчика. Исправленная на самопоглощение в осадке β-излучения активность приводилась к 1 мг снятого слоя; таким образом находилась удельная активность α-образца.

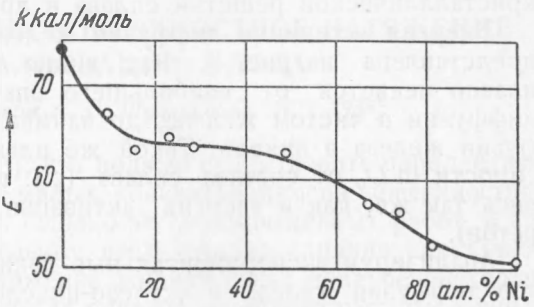


Рис. 3

Удельная активность пропорциональна концентрации C радиоактивного вещества, продиффундировавшего в исследуемый слой, т. е. $C = K\alpha$, где K — коэффициент пропорциональности. Подставляя это значение C в решение уравнения диффузии, которое для нашего случая может быть записано в виде

$$\ln C = \ln \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} - \frac{x^2}{4Dt} \qquad (5)$$

(Q — начальная концентрация радиоактивного вещества; x — расстояние от середины снятого слоя до поверхности образца; t — продолжительность нагревания), получим уравнение

$$\ln \alpha = \ln \frac{Q}{2K\sqrt{\pi Dt}} - \frac{x^2}{4Dt}. \qquad (6)$$

Как видно из уравнения (6), величина $\ln \alpha$ линейно зависит от x^2. По углу наклона полученной прямой мы определяли коэффициент диффузии D.

Для примера на рис. 1 приведены данные по зависимости α от x^2 для железо-никелевых сплавов, отжигавшихся при 1148°. Как видно из рисунка, экспериментальные точки хорошо ложатся на соответствующие прямые. Измерение коэффициентов диффузии по углам наклона полученных прямых проводилось нами при температурах 1055; 1106 и 1148°; результаты представлены на рис. 2. Значения для самодиффузии железа в чистом железе взяты нами из литературных данных ([12]). Как видно из рис. 2, значение коэффициента диффузии при всех трех температурах плавно изменяется от наименьшего значения, соответствующего самодиффузии железа в чистом железе, до наибольшего, относящегося к диффузии железа в чистый никель.

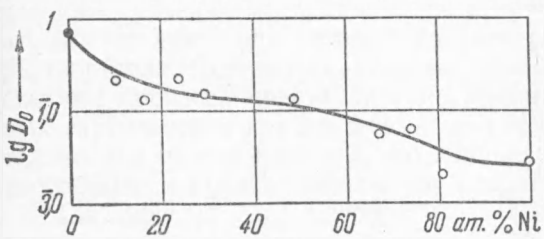


Рис. 4

Значения коэффициентов диффузии измерялись в широком интервале температур; это позволило, применяя известное уравнение

$$D = D_0 e^{-E/RT}, \qquad (7)$$

вычислить энергию активации процесса диффузии для исследуемой системы. Знание энергии активации процесса диффузии железа в различных сплавах системы железо — никель позволяет проследить изменение величины энергетического барьера, который необходимо преодолеть диффундирующему атому при переходе из одного узла кристаллической решетки сплава в другой.

Энергия активиции диффузии железа в железо-никелевых сплавах представлена на рис. 3. Как видно из рис. 3, энергия активации плавно меняется от наибольшего значения, соответствующего самодиффузии в чистом железе, до наименьшего, соответствующего диффузии железа в никель. Такой же плавный ход имеет и кривая зависимости $\ln D_0$ от состава сплава (см. рис. 4, значения $\lg D_0$ вычислялись так же, как и энергия активации, по методу наименьших квадратов).

Анализируя экспериментальные данные по измерению коэффициентов диффузии железа в железо-никелевых сплавах, энергии активации диффузии и $\lg D_0$, представленные на рис. 1—4, можно сделать следующее заключение. Как мы и ожидали, при отсутствии образования химического соединения в системе коэффициент диффузии D, энергия активации E и D_0 плавно изменяются в зависимости от состава сплава.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
9 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. Jost, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, N. Y., 1952. [2] W. Seith, A. Kottman, Ang. Chem., **64**, 379 (1952). [3] F. N. Rhines, R. F. Mehl, Trans. AIME, **128**, 185 (1938). [4] C. E. Birchenall, R. F. Mehl, Metals Techn., 2168 (1947). [5] П. Л. Грузин, Ю. В. Корнев, Г. В. Курдюмов, ДАН, **80**, 48 (1951). [6] D. E. Thomas, C. E. Birchenall, J. Metals, **4**, 867 (1952). [7] U. Delinger, Zs. Phys., **102**, 633 (1936). [7] L. S. Darken, Trans. AIME, **150**, 157 (1942). [9] J. C. Fischer, J. H. Hollomon, D. Turnbull, Metals Techn., 2344 (1948). [10] М. Б. Нейман, А. Я. Шиняев, Б. Г. Дзантиев, ДАН, **91**, 265 (1953). [11] М. Б. Нейман, А. Я. Шиняев, ДАН, **96**, 315 (1954). [12] C. E. Birchenall, R. F. Mehl, J. Metals, **188**, 144 (1950).