

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 3 — 1970

УДК 539.219.3

Г. Н. РОНАМИ, В. И. ГРЫЗУНОВ, Е. М. СОКОЛОВСКАЯ,
А. Л. ТАТАРКИНА, М. В. РАЕВСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ В СИСТЕМЕ МЕТОДОМ ЛОКАЛЬНОГО РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

При изучении взаимной диффузии применен микроанализатор MS-46 фирмы «Камека». Определены $D_{вз}$ в зависимости от концентрации ниобия, подсчитаны энергии активации взаимодиффузии.

Изучению диаграммы состояния системы Nb—Zr, а также диффузионных характеристик в системе сплавов на основе этих металлов посвящено несколько работ [1—8]. Металлы ниобий и цирконий имеют одинаковую кристаллическую решетку ОЦК, и атомные размеры их соответствуют условиям образования непрерывного ряда твердых растворов с минимумом на кривой солидуса, достигающим 1740°С при 20 ат. % Nb.

В литературе описано два типа диаграммы состояния системы Nb—Zr. Берхаут [8] предложил вариант диаграммы состояния без распада твердого раствора и без монотектоидного превращения.

В работах [1—7] имеются расхождения в определении температуры монотектоидной реакции (560—610—800°С) в определении температуры начала распада β твердого раствора на два твердых раствора $\beta_{Zr} + \beta_{Nb}$ (980—1180°С) и в определении границ растворимости α -циркония и ниобия.

В настоящей работе для изучения взаимной диффузии был применен метод локального рентгеноспектрального анализа химического состава. Образцы ниобия и циркония после предварительной тщательной обработки поверхностей сваривались под давлением в специальной вакуумной печи. При этом обеспечивался хороший контакт между свариваемыми металлами при отсутствии заметной диффузионной зоны. Диффузионный отжиг производился при температурах 1600°С (45 час), 1000°С (123, 390 и 483 часа), 900°С (360 час) и 800°С (500 час) в вакууме 10^{-4} тор колебания температуры не превышали $\pm 10^\circ\text{C}$.

Анализ распределения элементов в зоне диффузии проводился на микроанализаторе MS-46 фирмы «Камека» по $L\alpha$ -линиям Nb и Zr при напряжении 15 кв. Локальность зонда на поверхности образца ~ 1 мк. На рис. 1 приводятся соответствующие концентрационные кривые. Для

каждого образца было получено 10—12 кривых по различным участкам диффузионной зоны. Кривая 1 (рис. 1) соответствует непрерывному твердому раствору. Вид этой кривой подтверждает качественно то, что металлы с более низкой температурой плавления проявляют при одной и той же температуре большую диффузионную подвижность [5]. На концентрационных кривых 2 и 3 наблюдается скачок концентраций, соответствующий двухфазной области $\beta_{Zr} + \beta_{Nb}$. Анализ этой кривой показал,

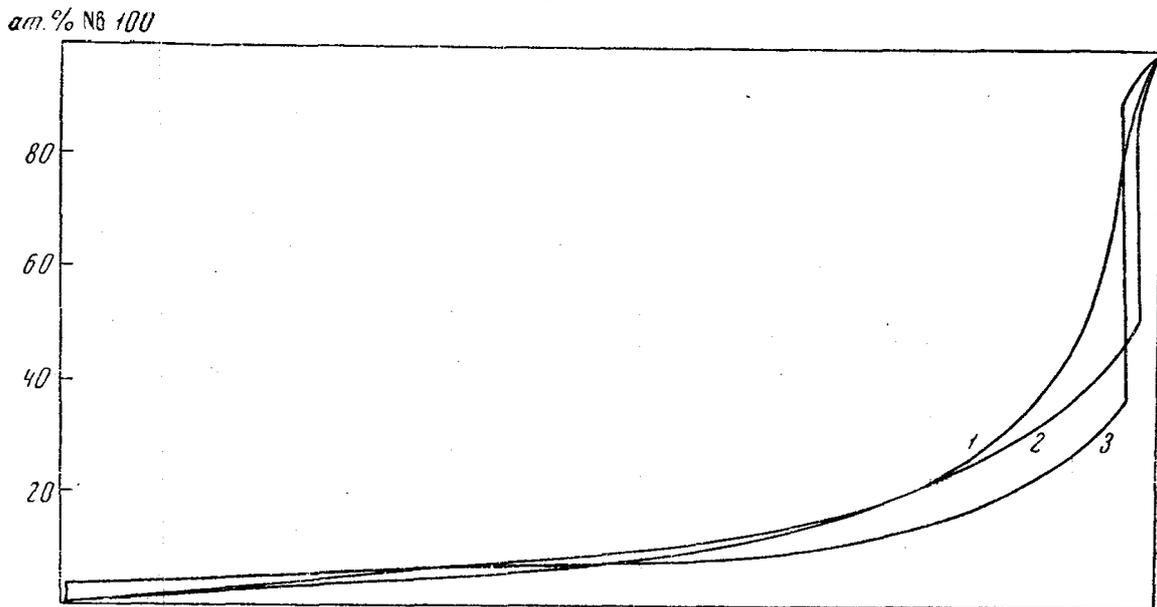


Рис. 1. Концентрационные кривые $c(x)$ в системе Nb—Zr. 1 — ширина диффузионного слоя 1942 μ , $T_{отж} = 1600^\circ$, $t_{отж} = 400$ час; 2 — ширина диффузионного слоя 788 μ , $T_{отж} = 1000^\circ$, $t_{отж} = 483$ час; 3 — ширина диффузионного слоя 323 μ , $T_{отж} = 800^\circ$, $t_{отж} = 500$ час

что при этих температурах в слое выросли β -твердый раствор и раствор на основе ниобия. На концентрационной кривой, соответствующей температуре 800°C , отчетливо видно два скачка концентраций. Первый скачок соответствует двухфазной области $\alpha + \beta$, второй скачок — $\beta_{Zr} + \beta_{Nb}$.

Данные, полученные из анализа слоев, нанесены на диаграмму состояния (рис. 2). На этом же рисунке приведены диаграммы состояния, построенные по данным работ [3, 4, 8]. Для лучшего понимания полученных результатов в работе подсчитаны коэффициенты взаимной диффузии для температур 900 , 1000 и 1600°C . Метод Матано [2] может быть распространен и на многофазные системы. Это было впервые показано в работе [10] и использовано в работах [11] и [12] для систем Cu—Zn и V—Zr. Как известно [13], в этом случае:

$$D_{вз} = - \frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \int_0^c xdc. \quad (1)$$

Значения производной dx/dc и интеграла $\int_0^c xdc$ можно получить гра-

фически. При использовании метода Матано необходимо, чтобы концентрационная кривая $c=f(x)$ была определена как можно точнее. Из всех методов построения таких кривых метод микрорентгеноспектрального анализа является наиболее точным, обеспечивая определение составов с точностью 2—5 отн. %.

Кроме того, $D_{вз}$ является функцией времени и температуры отжига T . Полную относительную ошибку определения $D_{вз}$ можно оценить следующим образом:

$$\eta_D = \eta_t + \eta_T + \eta_c. \quad (2)$$

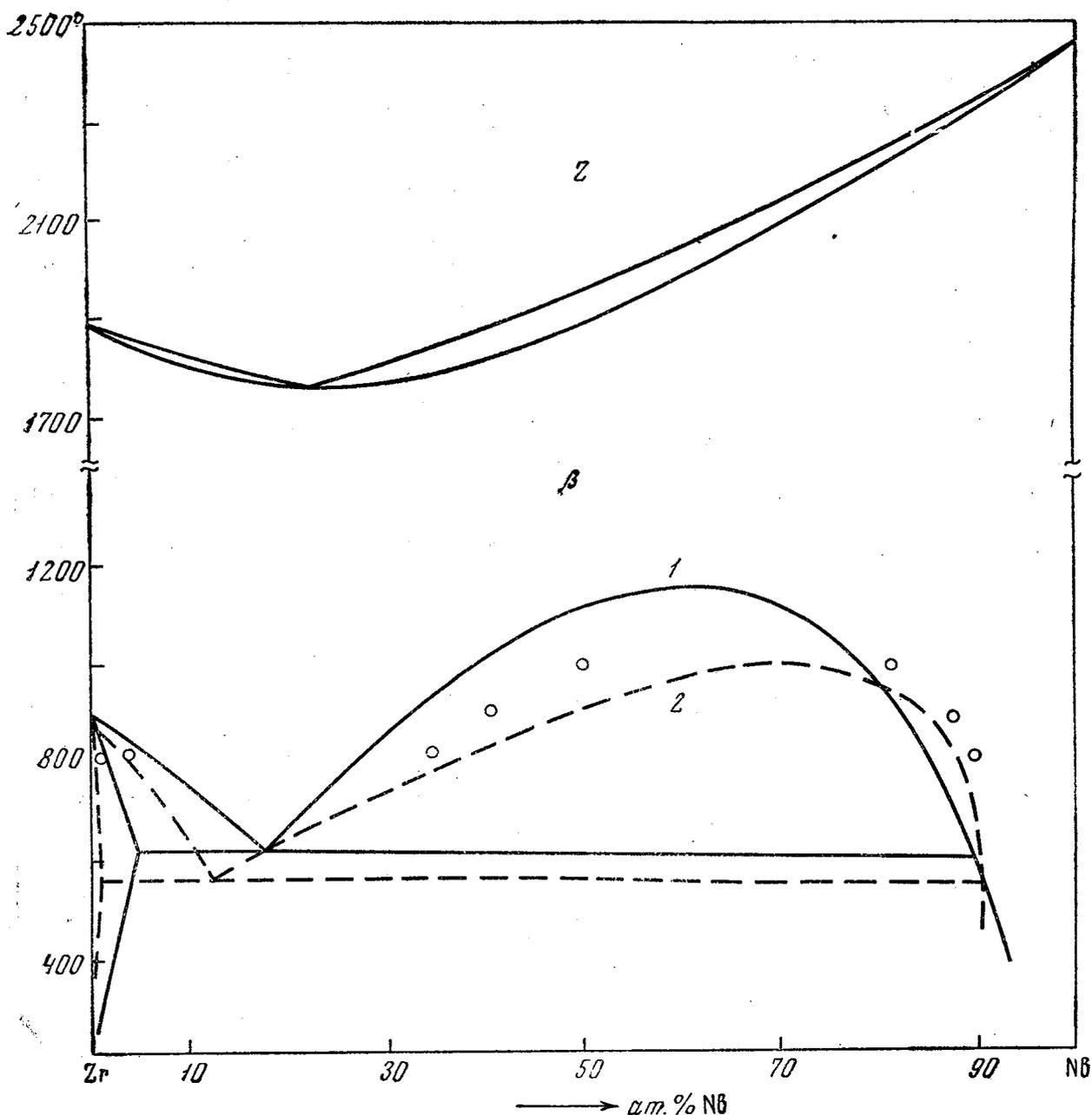


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Nb—Zr. Сплошная линия — данные работы [4], пунктирная — данные работы [3], кружками обозначены наши данные

В нашем случае η_t имела ничтожную величину и в расчет не принималась. Относительная ошибка $D_{вз}$ за счет температуры определяется:

$\eta_T = \frac{Q}{R} \frac{\Delta T}{T^2}$ и составляет приблизительно 7—9%. Кроме того, необходимо учитывать, что нахождение производной и вычисление интегралов дает погрешность $\eta_M = 10—15\%$. Таким образом суммарная ошибка определения $D_{вз}$ равна

$$\eta_D = \eta_T + \eta_c + \eta_M. \quad (2')$$

Для каждого диффузионного слоя при данной температуре этим методом были обчислены 10—12 концентрационных кривых, затем производи-

лось усреднение. При этом общая точность определения $D_{вз}$ была не менее 20—25%.

На рис. 3 представлены результаты расчетов коэффициентов взаимной диффузии в зависимости от концентрации при температурах отжига 900, 1000 и 1600° С. Сравнивая результаты данной работы по определению $D_{вз}$ при температурах 1600 и 1000° С с результатами, полученными в работе [6] методом снятия слоев и измерения интегральной радиоактив-

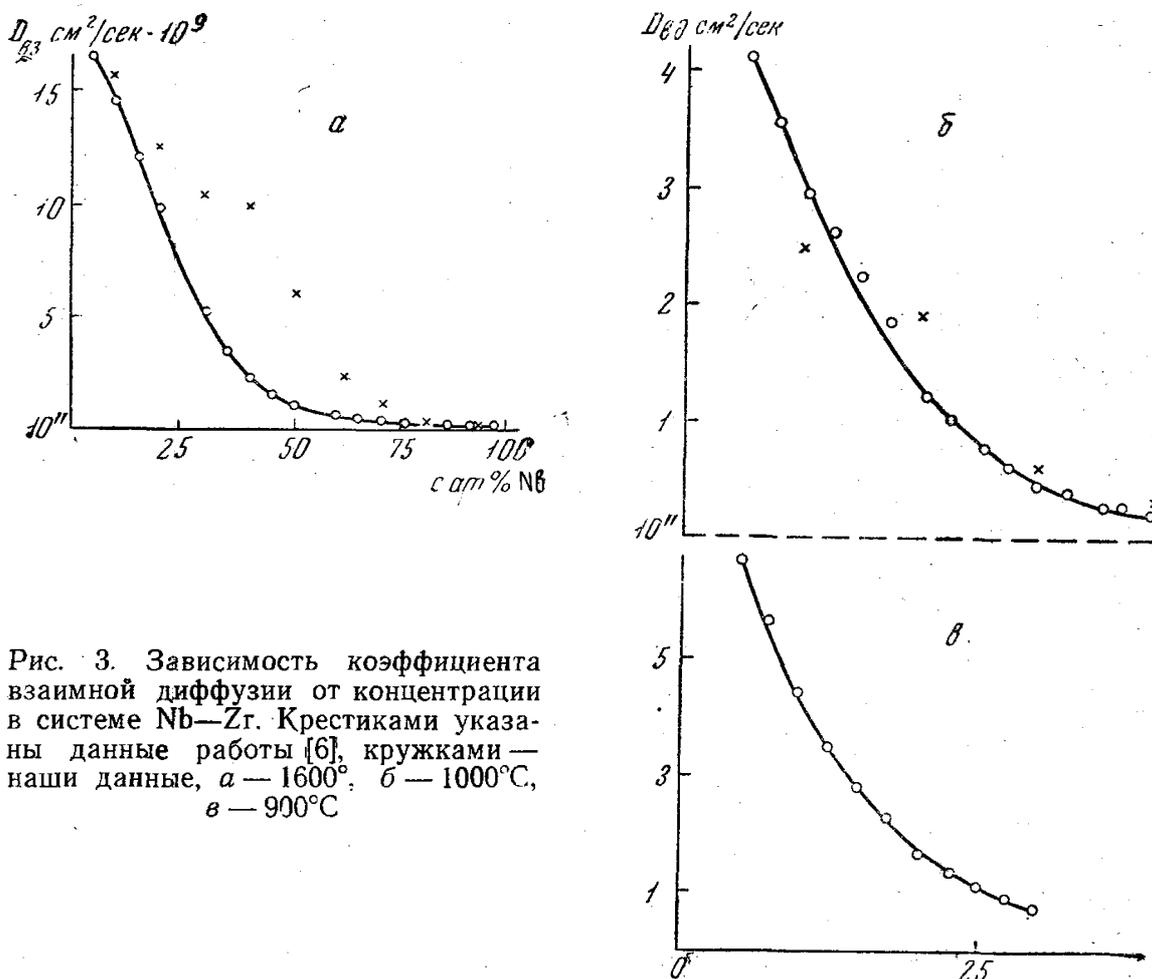


Рис. 3. Зависимость коэффициента взаимной диффузии от концентрации в системе Nb—Zr. Крестиками указаны данные работы [6], кружками — наши данные, а — 1600°, б — 1000°С, в — 900°С

ности остатка образца, заметим, что значения $D_{вз}$ в обеих работах одного порядка, но зависимости их от концентрации ниобия несколько отличны. В работе [6] зависимость коэффициента диффузии от концентрации ниобия имеет более пологий вид в области, богатой цирконием, и более крутой спад в области богатой ниобием. По нашим данным (см. рис. 3), при приближении состава к чистому ниобию концентрированная зависимость коэффициента диффузии уменьшается, что соответствует выводам работы [7]. Кроме того, на кривой зависимости $D_{вз}$ не наблюдается увеличения диффузионной подвижности, соответствующей минимуму на кривой солидуса в области состава около 20 ат. % ниобия.

Как видно из рис. 3, $D_{вз}$ сильно зависит от концентрации и имеет гораздо большее значение в области, богатой цирконием, чем в области, богатой ниобием, что и объясняет вид концентрационных кривых, представленных на рис. 1. По полученным (при температурах 900 и 1000°С) коэффициентам диффузии была вычислена энергия активации. При изменении концентрации ниобия от 5 до 30 ат. % энергия активации возрастает примерно от 52 до 59 ккал/моль. При концентрации ниобия, соответствующей 95 ат. %, энергия активации равна 79,5 ккал/моль. В обла-

сти богатой цирконием значения энергии активации, полученные нами, совпадают со значениями, полученными в работе [7]. Значение 79,5 ккал/моль ближе к полученному в работе [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Rogers A., Atrins D. E. J. Metals., 7, 1034, 1955.
2. Domogala R. F. J. Metals., 2, 619, 1956.
3. Бычков Ю. Ф., Розанов А. Н., Скоров Д. М. Сб. «Металлургия и металловедение чистых металлов», вып. 1, 1959, стр. 179.
4. Раевская М. В. и др. «Вестн. Моск. ун-та», химия, № 1, 64, 1968.
5. Прокошкин Д. А. и др. «Физика металлов и металловедение», 23, вып. 6, 1134, 1967.
6. Рябова Г. Г., Грузин П. Л. Сб. «Металлургия и металловедение чистых металлов», вып. 3, 1961, стр. 120.
7. Хартли К. С., Стиндли Дж., Парсож А. Д. Диффузия в металлах с ОЦК решеткой. М., «Мир», 1969, стр. 71.
8. Berghaut. Phys. Zett., 1, 292, 1962.
9. Matano. J. Japan. Phys., 8, 109, 1933.
10. Jost G. Z. Phys., 127, 163, 1950.
11. Neumann Th. Z. Phys. Chem., 201, 168, 1952.
12. Philibert. I et Adds Y Colloque sur la diffusion a L'ETAT solid 3—5 juillet, 1958.
13. Зайт В. Диффузия в металлах. М., ИЛ., 1958, стр. 126.

Поступила в редакцию
14.4 1969 г.

Кафедра
физики твердого тела