

PACSnumbers: 61.72.Nh, 61.72.Mm, 61.72.Yx, 64.60.cj, 66.30.Fq, 66.30.Lw, 81.30.Mh

Швидкість дифузії вольфраму стаціонарними та рухомими межами зерен у стопах кобальт–вольфрам

Т. С. Гаценко, Є. О. Максименко, М. І. Савчук, О. А. Шматко

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

В сучасній літературі залишається дискусійним питання щодо швидкості дифузії стаціонарними та рухомими межами зерен (МЗ). У даній роботі методом радіоактивних ізотопів досліджено дифузію вольфраму (W^{185}) стаціонарними МЗ у стопах кобальту з 7,24 та 13,00 ат. % вольфраму (стопи 7W та 13W відповідно) в інтервалі температур 770–1200 К. Швидкість дифузії вольфраму у тих же стопах рухомими МЗ визначено за параметрами кінетики коміркового розпаду твердих розчинів (швидкість росту комірок, міжплатівкова віддаль в їхній структурі, концентраційний профіль на рухомому фронті коміркової реакції) в інтервалі температур 930–1070 К. Співставленням коефіцієнтів дифузії рухомими МЗ показано, що швидкість дифузії вольфраму рухомими МЗ є на три порядки вищою, аніж стаціонарними МЗ.

The question regarding diffusion rate along stationary and moving grain boundaries (GB) remains controversial in a modern literature. In a given paper, diffusion of tungsten (W^{185}) along stationary grain boundaries in alloys of cobalt with 7.24 and 13.00 at.% tungsten (7W and 13W alloys, respectively) is investigated by the method of radioactive isotopes in the temperature range of 770–1200 K. The diffusion rate of tungsten in the same alloys by moving grain boundaries is determined by the parameters of kinetics of solid solutions cellular decomposition (the growth rate of cells, interlamellar spacing in their structure, the concentration profile on the moving front of the cellular reaction) in the temperature range of 930–1070 K. Comparison of these diffusion coefficients shows that the diffusion rate of tungsten by grain boundaries is three orders of magnitude higher than that of stationary GB.

В современной литературе остаётся дискуссионным вопрос относительно скорости диффузии стационарными и подвижными границами зёрен (ГЗ). В данной работе методом радиоактивных изотопов была исследована диффузия вольфрама (W^{185}) стационарными ГЗ в сплавах кобальта с 7,24 и 13,00 ат. % вольфрама (сплавы 7W и 13W соответственно) в интервале температур 770–1200 К. Скорость диффузии вольфрама в тех же сплавах по-

движними ГЗ была определена по параметрам кинетики ячеистого распада твёрдых растворов (скорость роста ячеек, межпластинное расстояние в их структуре, концентрационный профиль на подвижном фронте ячеистой реакции) в интервале температур 930–1070 К. Сопоставление коэффициентов диффузии подвижными ГЗ показало, что скорость диффузии вольфрама подвижными ГЗ на три порядка выше, чем стационарными ГЗ.

Ключові слова: комірковий розпад, дифузія межами зерен, швидкість міграції, концентраційний профіль, коефіцієнт дифузії.

(Отримано 28 липня 2011 р.)

Комірковий розпад пересичених твердих розчинів є одним з фазових перетворень, що відбувається на висококутових межах зерен [1, 2]. У сучасній літературі залишається дискусійним питання щодо різниці між швидкостями дифузії стаціонарними та рухомими межами

ТАБЛИЦЯ 1. Значення D_b^s .

T, К	$D_b^s \cdot 10^{17}$, м ³ /с	
	7W	13W
773	0,003	–
873	0,11	–
923	–	0,10
973	–	0,50
1033	–	2,00
1073	19,95	6,31
1273	354,81	281,82

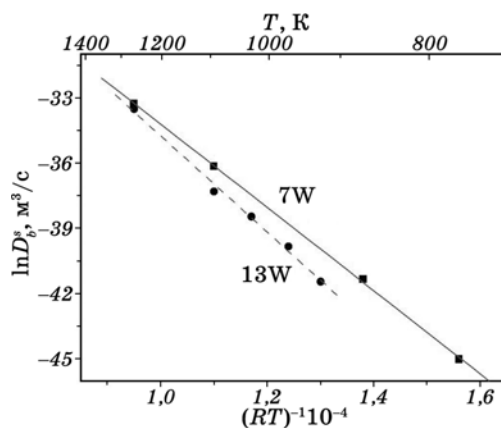


Рис. 1. Температурні залежності λD_b^s для стопів 7W та 13W.

зерен (МЗ) [3]. У даній роботі співставлено дані з дифузійної рухливості атомів вольфраму стаціонарними та рухомими МЗ у стопах кобальту з 7,24 та 13,00 ат. % вольфраму (стопи 7W та 13W відповідно) в інтервалі температур 770–1200 К (табл. 1, рис. 1).

Дослідження дифузії вольфраму (W^{185}) стаціонарними МЗ у стопах 7W та 13W виконувалося методом радіоактивних ізотопів. Радіоактивний шар наносили на зразки електролітичним осадженням з ванни наступного складу: сірчаний алюміній — 150 г/л; водний розчин аміаку — 60 г/л; радіоактивний ангідрид вольфрамової кислоти WO_3 — 3–5 мс; анода платинова (значно більша за площу оброблюваного зразка). Температура електроліту — 20°C, густина струму — 1 А/см².

Визначення коефіцієнтів дифузії виконано методом зняття шарів з наступним мірянням поверхневої активності зразка. Активність виміряно торцевим β -лічильником МСТ-17, причому, в зв'язку з сильним вбиранням β -випромінення ізопа W^{185} , коефіцієнти розраховано із залежності [4] $\lg N_n = x_n^2/(4Dt)$, де N_n — активність зразка після зняття шару товщини x_n ; t — час дифузійного відпалу.

З одержаних результатів побудовано температурні залежності коефіцієнтів дифузії стаціонарними МЗ (D_b^s) (рис. 1). Вони описуються експоненціальними рівняннями

$$\lambda D_b^s = 2,85 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{191,37}{RT}\right) \text{ для } 7W, \quad (1)$$

$$\lambda D_b^s = 3,28 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{221,16}{RT}\right) \text{ для } 13W. \quad (2)$$

Швидкість дифузії вольфраму в тих же стопах рухомими МЗ (D_b^m) визначено за параметрами кінетики коміркового розпаду тве-

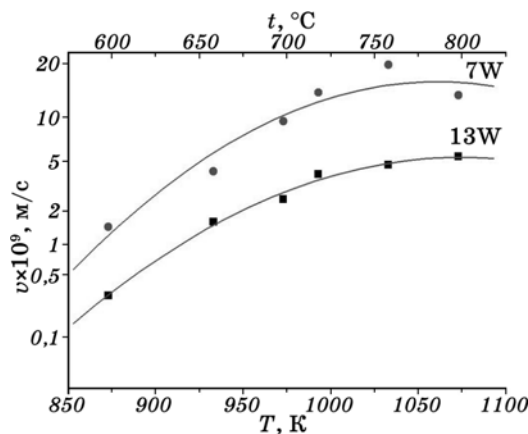


Рис. 2. Температурні залежності v для стопів 7W та 13W.

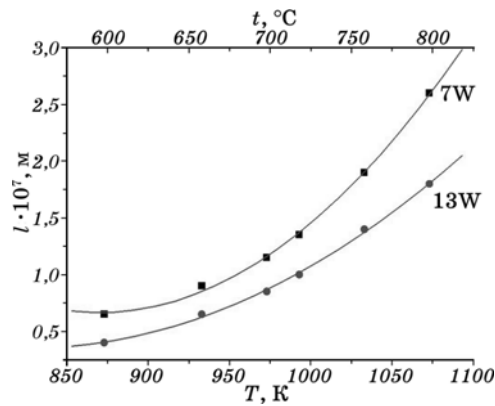


Рис. 3. Температурні залежності l для стопів 7W та 13W.

рних розчинів у даних стопах в інтервалі температур 930–1070 К. Цими параметрами є швидкість зростання комірок або швидкість руху фронту коміркової реакції (v), яким є висококутова МЗ, та віддаль між платівками фази випадання Co_3W (l). Температурні залежності величин (v) і (l) [5], визначених методом кількісної металографії [1], подано на рис. 2 і 3 подано температурні залежності (v) та (l) для обох досліджуваних стопів.

Рядом авторів [4–9] запропоновано співвідношення, якими описується зв'язок v з величинами l та D_b^m :

$$v = 2(c_0 - c_l)s\lambda D_b^m / (c_0 l^2) \quad [6], \quad (3)$$

$$v = 2(c_0 - c_c)s\lambda D_b^m / [(c_0 - c_l)l^2] \quad [7], \quad (4)$$

$$v = 2(c_i - c_l)s\lambda D_b^m / [(c_l - c_0)l^2] \quad [8], \quad (5)$$

$$v = 4s\lambda D_b^m / l^2 \quad [8], \quad (6)$$

$$v = -8\Delta G s \lambda D_b^m / (RTl^2) \quad [9], \quad (7)$$

$$v \propto \lambda s D_b^m / l^3 \quad [10], \quad (8)$$

$$v \propto \lambda s D_b^m / l^4 \quad [11]. \quad (9)$$

Тут c_0 — концентрація домішкового елементу у вихідному пересиченому твердому розчині; c_l — його рівноважна концентрація за температури старіння; $c_c > c_l$ — концентрація домішкового елементу в збідненому твердому розчині комірки; c_i — його вміст у фазі випадання; λ — товщина фронту комірки ($5 \cdot 10^{-10}$ м); s — сегрегаційний фактор. Розраховані за формулами (3)–(9) значення D_b^m наведено в табл. 2.

ТАБЛИЦЯ 2. Значення D_b^m , розраховані з рівнянь (3)–(9).

Стой	T, K	$D_b^m \cdot 10^{14}, \text{м}^2/\text{с}$					$D_b^m \cdot 10^{21}, \text{м}^2/\text{с}$	$D_b^m \cdot 10^{28}, \text{м}^2/\text{с}$
		(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
7W	873	0,14	0,16	0,10	0,06	0,44	0,16	0,10
	933	1,52	1,62	0,94	0,64	5,38	2,34	2,08
	973	4,06	4,50	2,46	1,66	16,78	7,60	8,74
	993	9,18	10,38	5,34	3,64	40,06	19,68	26,58
	1033	22,74	29,18	12,64	8,48	119,14	64,48	122,50
	1073	52,24	69,96	28,14	18,26	330,12	189,82	493,54
13W	873	0,24	0,26	0,12	0,12	0,28	0,18	0,08
	933	1,94	1,98	0,84	0,88	2,38	2,30	1,50
	973	7,58	7,84	3,34	3,40	10,34	11,56	9,82
	993	15,82	16,44	6,80	7,00	22,28	28,00	28,00
	1033	44,98	48,42	19,04	19,30	70,38	108,12	151,36
	1073	52,56	56,34	22,32	21,88	89,46	157,46	283,44

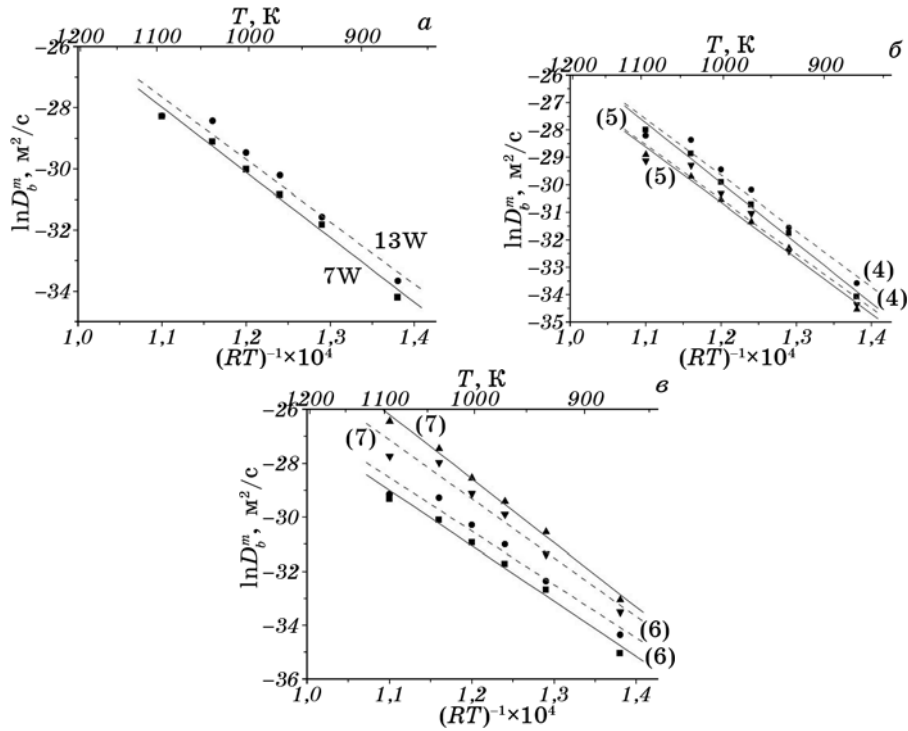


Рис. 4. Температурні залежності D_b^m для стоеів 7W (—) та 13W (---) розрахованих: а — за рівнянням (3), б — за рівнянням (4) та (5), в — за рівняннями (6) та (7).

ТАБЛИЦЯ 3. Значення D_0 та Q_b^m .

Рівняння	7W		13W	
	$D_0 \cdot 10^2, \text{ м}^2/\text{с}$	$Q, \text{ кДж/моль}$	$D_0 \cdot 10^2, \text{ м}^2/\text{с}$	$Q, \text{ кДж/моль}$
(3)	1,00	212,75	0,50	204,30
(4)	2,70	219,38	0,60	204,48
(5)	0,18	202,90	0,13	199,05
(6)	0,16	205,36	0,11	198,16
(7)	97,00	237,87	4,50	218,56

Співставлення опосередкованих значень D_b^m для стопів 7W та 13W, розрахованих з рівнянь (3)–(7), та значень, одержаних безпосередньо з цих рівнянь, показує, що процес дифузії для стопу 7W підпорядковується рівнянню (4), а з підвищенням концентрації вольфраму в стопі 13W контролювальним стає рівняння (3).

Слід також зазначити, що величини, одержані за рівняннями (8) та (9), істотно відхиляються від значень, розрахованих з рівнянь (3)–(7). Тому для побудови температурних залежностей D_b^m (рис. 4) було використано лише дані розрахунків за (3)–(7). Вони описуються звичайними експоненціальними рівняннями. Величини передекспоненційного множника (D_0) та енергії активації дифузії рухомими МЗ (Q_b^m) для обох стопів наведено в табл. 3, відповідно до залежностей, одержаних за (3)–(7).

Порівняння одержаних в роботі величин D_b^s та D_b^m свідчить, що значення D_b^m виявляються на три порядки вищими за значення D_b^s .

Отже, швидкість дифузії вольфраму в стопах 7W та 13W рухомими МЗ є значно швидшою, аніж стаціонарними.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Л. Н. Лариков, О. А. Шматко, *Ячеистый распад пересыщенных твердых растворов* (Київ: Наукова думка: 1976).
2. P. Zieba, *Local Characterization of the Chemistry and Kinetics in Discontinuous Solid State Reactions* (Cracow: Institute of Metallurgy and Materials Sciences, Polish Academy of Sciences: 2001).
3. P. Zieba, *Acta Mater.*, **46**, No. 1: 369 (1998).
4. П. Л. Грузин, *ДАН СССР*, **86**, № 2: 289 (1952).
5. Ю. О. Бондаренко, А. М. Клімов, О. А. Шматко, *Вісник Львівського університету*, № 42: 272 (2008).
6. D. Turnbull, *Acta Metall.*, **3**, No. 1: 55 (1955).
7. J. W. Cahn, *Acta Metall.*, **7**, No. 1: 18 (1959).
8. H. I. Aaronson and Y. C. Liu, *Scr. Metall.*, **2**, No. 1: 1 (1968).
9. J. Petermann and E. Hornbogen, *Z. Metallkd.*, **59**, No. 11: 814 (1968).
10. B. Sunquist, *Acta Metall.*, **16**, No. 12: 1413 (1968).
11. F. M. A. Carpay and J. van den Boomgaard, *Acta Metall.*, **19**, No. 12: 1279 (1971).