

УДК 669.293 : 669.787 : 548.526

ИЗУЧЕНИЕ ДИФфуЗИИ КИСЛОРОДА В НИОБИИ С ПОМОЩЬЮ ИЗОТОПА O^{18}

Г. Б. Федоров, Г. В. Фетисов, Н. А. Скакун, О. Н. Харьков,
А. Г. Аракелов, А. Е. Киссиль

Диффузия кислорода в ниобии изучалась с помощью ядерной реакции $O^{18}(p, \alpha)N^{15}$. Для измерения распределения кислорода по глубине диффузионной зоны использовались косые срезы. Определена температурная зависимость коэффициента диффузии в температурном интервале 400—800°С. Результаты сравниваются с данными, полученными с помощью метода внутреннего трения.

Имеющиеся в литературе значения коэффициентов диффузии кислорода в ниобии в основном получены с помощью релаксационных методов [1]. Использование микротвердости для измерения градиента концентрации затруднительно из-за относительно низкой растворимости кислорода в ниобии.

Для определения коэффициентов диффузии кислорода в ниобии широко применяется метод внутреннего трения (в. т.). Поскольку кислород в ОЦК решетке ниобия размещается по междоузлиям, в системе ниобий—кислород при приложении знакопеременной нагрузки действует механизм релаксации Снука. Для определенной частоты приложенной нагрузки ν кислородный пик в. т. проявляется при соответствующей температуре T . Коэффициент диффузии кислорода при температуре пика вычисляется по формуле [2]

$$D = \frac{a^2}{36\tau_r}, \quad (1)$$

где a — параметр решетки; $\tau_r = 1/(2\pi\nu)$ — время релаксации, соответствующее пику в. т. Формула (1) используется для вычисления коэффициентов диффузии кислорода при размещении его в октаэдрических междоузлиях ОЦК решетки.

Для прямого измерения коэффициентов диффузии кислорода в цирконии нами использовалась ядерная реакция $O^{18}(p, \alpha)N^{15}$ [3]. Эта реакция имеет острый изолированный резонанс при энергии протонов 629 кэв. При облучении образца, содержащего кислород-18, протонами с энергией выше резонансной максимальный выход α -частиц ($N_{\max}$) в высокоэнергетической части спектра пропорционален концентрации O^{18} на поверхности образца. Чувствительность этого метода анализа к изотопу кислорода-18 достигает 10^{-12} г, поэтому метод может быть применен для изучения диффузии кислорода даже при низкой его растворимости в металле. Ошибка в измерении концентрации при этом не превышает 4%.

В настоящей работе реакция $O^{18}(p, \alpha)N^{15}$ использовалась для прямого определения коэффициентов диффузии кислорода в ниобии. Облучение протонами, как и в работе [3], проводили на ускорителе ЭСГ-4 ФТИ АН УССР. Спектры α -частиц регистрировали с помощью полупроводникового детектора и анализатора LP4840. Распределение концентрации кислорода по глубине образца измерялось с применением косого среза. Срезы изготавливались под углами ~ 10 мин при 400°С и ~ 50 мин во всех остальных случаях. Мерой концентрации кислорода на поверхности косого среза служила вышеуказанная величина $N_{\max}$ при облучении образца протонами с энергией 690 кэв. Диаметр пучка падающих протонов составлял 3 мм. При этом, учитывая ве-

личину углов косых срезов, толщину слоя Δx , в котором определялось количество кислорода (равная произведению $\text{tg} \varphi$ на диаметр протонного пучка), составляла $\sim 7,5$ мкм при 400°C и не превышала ~ 55 мкм в остальных случаях. Измерительная камера позволяла перемещать образец перпендикулярно пучку протонов. Концентрация определялась вдоль всего косого среза с интервалом 2 мм. Схематически это показано на рис. 1.

Для исследований использовали ниобий электроннолучевой переплавки. Основные примеси содержались в количествах: 0,16% Ta; $<0,005\%$ Fe; $<0,01\%$ Ti; $<0,005\%$ W; 0,03% C; $<0,01\%$ O; 0,001% H; 0,008% N. Из этого материала изготавливали образцы в форме параллелепипедов $4 \times 10 \times 30$ мм. После этого образцы $2,5$ ч отжигали при 1300°C в вакууме 10^{-5} тор. Диффузионные отжики проводили в атмосфере кислорода, обогащенного изотопом O^{18} . Кислород был получен в результате электролиза тяжело-кислородной воды с 69%-ным обогащением. Длительность отжигов подбирали так, чтобы глубина проникновения кислорода была не менее 100 мкм. Количество кислорода в объеме для отжига ограничивалось тем условием, что максимальная толщина

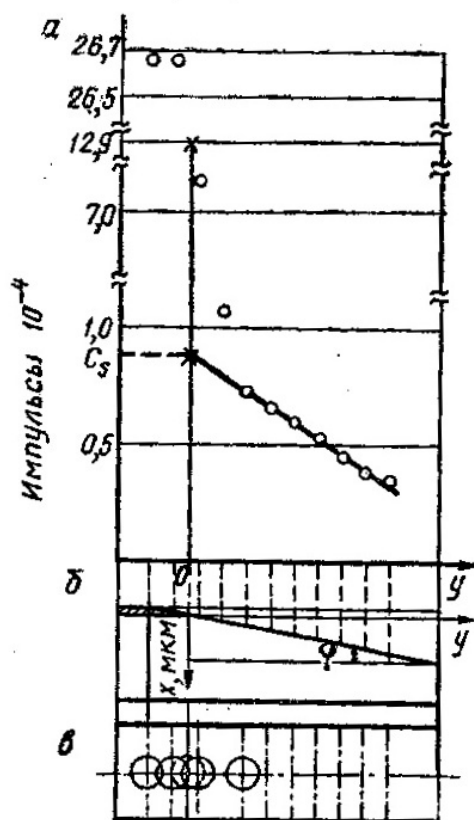


Рис. 1. Измерение распределения кислорода по глубине образца с помощью косого среза:

а — схема построения концентрационной кривой для одного из образцов (400°C); б, в — схема перемещения пучка протонов по поверхности косого среза.

окиси не должна превышать 2% предполагаемой глубины диффузионной зоны. Начальное давление кислорода составляло 100—130 тор.

В соответствии с кинетикой окисления ниобия, приведенной в работе [4], весь кислород расходовался на образование окисной пленки в начале диффузионных отжигов. Наложенное на толщину окиси ограничение позволяло пренебрегать перемещениями границы раздела металл—окись и определять коэффициенты диффузии кислорода из обычного решения уравнения второго закона Фика для случая полубесконечного тела с поверхностью постоянного состава. Это решение записывается в виде [5]

$$c/c_s = \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (2)$$

где c — концентрация диффундирующих атомов на глубине x в момент времени t ; c_s — поверхностная концентрация; D — коэффициент диффузии.

После диффузионных отжигов на каждом образце плоскость 10×30 мм срезалась под таким углом φ , чтобы в конце косого среза

достигалась глубина, равная примерно половине глубины диффузионной зоны. Перед началом косого среза оставляли полосу окиси шириной около 5 мм. Углы срезов измеряли по профилограммам, снятым с помощью профилографа М201. Полученные значения $\text{tg} \varphi$ позволяли определять глубину проникновения кислорода с ошибкой, не превышающей 2%. Последовательно измеряя N_{max} по всему образцу вдоль косого среза, как показано на рис. 1, можно получить полную картину распределения концентрации кислорода по глубине диффузионной зоны $c(x)$.

Расстояние от плоскости раздела окись — металл определяется как

$$x = y \text{tg} \varphi, \quad (3)$$

где y — смещение центра пучка протонов от границы раздела окись — металл на поверхности косого среза. Местоположение этой границы определялось на основании того, что концентрация диффундирующего вещества при переходе фазовой границы меняется скачком [5]. Если бы центр пучка протонов попадал на границу раздела металл — окись (рис. 1в, пунктирная окружность), то значение N_{max} при таком положении дало бы величину, среднюю между значениями N_{max} в окиси и в металле вблизи границы раздела. Концентрация кислорода в Nb_2O_5 почти в пятьдесят раз выше равновесной в насыщенном твердом растворе Nb—O , поэтому за границу раздела на косом срезе принималось положение точки со значением N_{max} равным половине величины N_{max} окиси (рис. 1а). Эта граница и служила началом отсчета для y в выражении (3). Для первой половины диффузионной зоны, когда величина c/c_s в уравнении (2) меняется от 1 до $\sim 0,5$, функция $\text{erfc}(x/2\sqrt{Dt})$ имеет очень малую кривизну, поэтому величина c_s определялась графической экстраполяцией зависимости $c(x)$ по экспериментальным точкам до пересечения с границей раздела металл — окись.

Экспериментально полученные графики распределения концентрации кислорода по глубине диффузионной зоны для всех исследовавшихся образцов показаны на вероятностной диаграмме рис. 2. Линейность концентрационных кривых на данной диаграмме свидетельствует, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации. Это подтверждает корректность применения формулы (2). Для каждой экспериментальной точки распределения концентрации кислорода по глубине образца с помощью уравнения (2) вычислялось соответствующее значение D . За величину коэффициента диффузии кислорода в данном образце бралось среднее значение для всех точек. Коэффициенты диффузии для исследовавшихся образцов приведены в таблице.

Поскольку известны ошибки в определении величин, входящих в уравнение (2), то представлялось возможным оценить ошибку в D непосредственно из этого уравнения. Ошибка в нахождении коэффици-

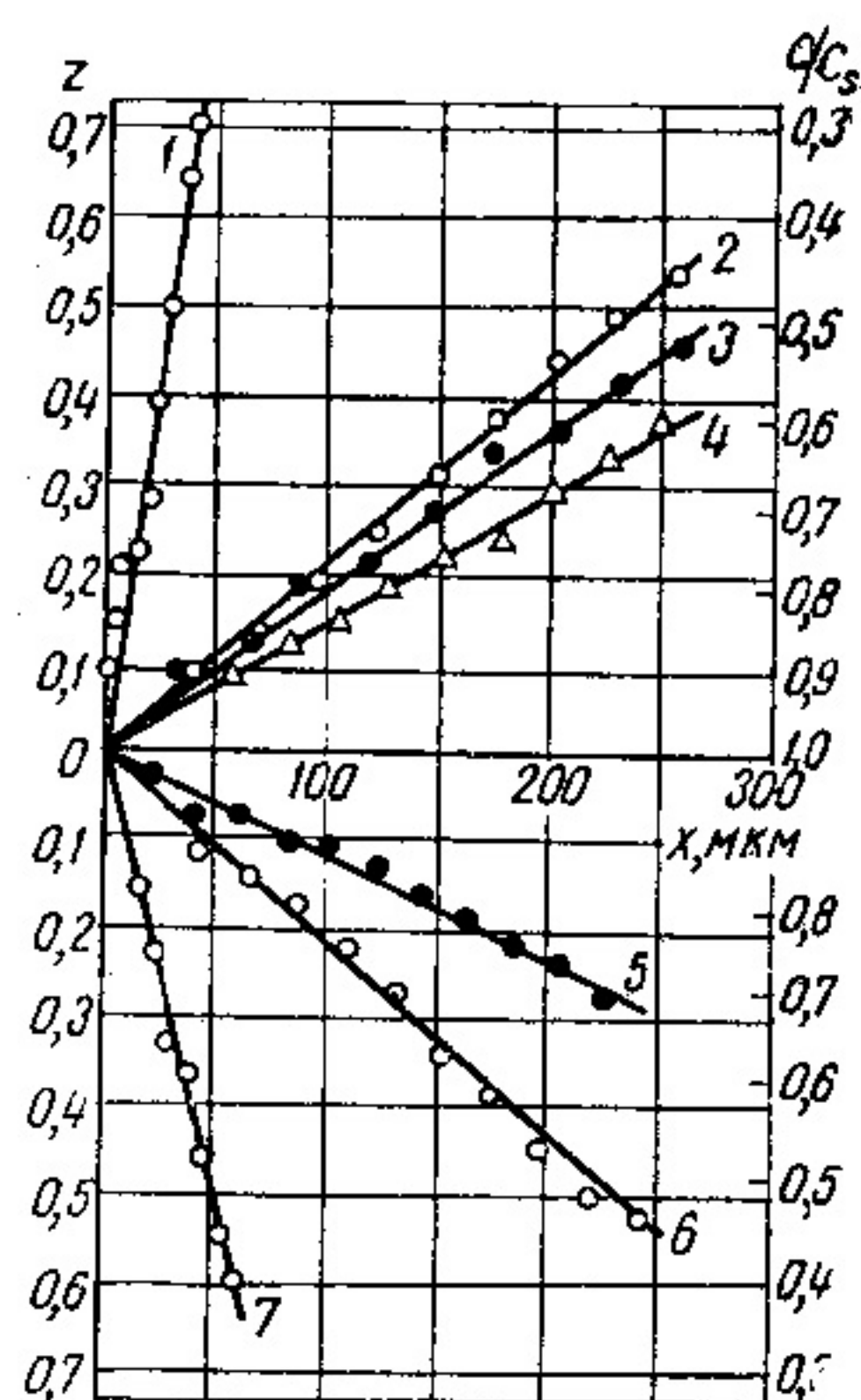


Рис. 2. Концентрационные кривые распределения кислорода в ниобии, построенные на вероятностной диаграмме ($c/c_s = \text{erfc}(z)$, согласно (2)):

1, 7 — 400; 3 — 500; 4 — 600; 2, 6 — 700; 5 — 800°.

ента диффузии составляет 12%, хотя при 400°С для меньших проникновений эта ошибка может достигать 30%. Поскольку концентрация кислорода измерялась не в точке, а в некотором слое толщиной Δx , то анализировалась возможность появления систематических ошибок в определении величин D , которые в случае диффузии из постоянного источника могут приводить к завышению величин измеряемых коэффициентов диффузии.

Как показано в [6], систематическая погрешность в величине D не превышает 1%, если толщина слоев $\Delta x < \sqrt{Dt}/2$. В нашем случае величина $\sqrt{Dt}/2$ составляет ~ 17 мкм при 400°С и превышает 100 мкм

$T_{\text{отж}}, ^\circ\text{C}$	Длительность отжига, ч	$D, \text{см}^2/\text{сек}$
400	90	$8,8 \cdot 10^{-11}$ $3,6 \cdot 10^{-11}$
500	85	$3,0 \cdot 10^{-9}$
600	35	$1,0 \cdot 10^{-8}$
700	5	$3,0 \cdot 10^{-8}$
		$3,3 \cdot 10^{-8}$
800	2,5	$2,1 \cdot 10^{-7}$

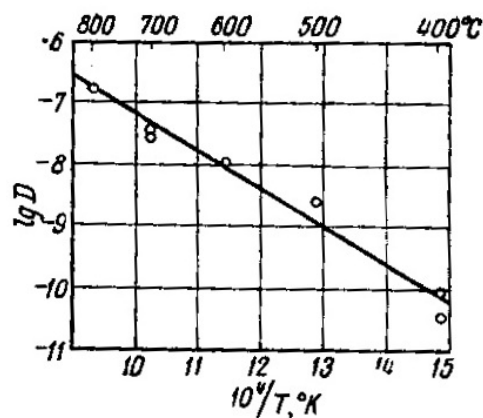


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента диффузии кислорода в ниобии.

при остальных температурах (см. таблицу). Следовательно, толщина измеряемых слоев во всех случаях, по крайней мере, вдвое меньше вышеуказанного критерия. Поэтому уровень систематических ошибок при измерении D пренебрежимо мал и перекрывается величиной случайных ошибок. Рассчитанная методом наименьших квадратов температурная зависимость имеет вид (рис. 3)

$$D = \left(0,08 \begin{matrix} + 0,10 \\ - 0,05 \end{matrix} \right) \exp \left[- (27\,800 \pm 1\,900) / RT \right] \frac{\text{см}^2}{\text{сек}}. \quad (4)$$

Коэффициенты диффузии кислорода в ниобии при 130 и 260°С измеряли с помощью внутреннего трения. С этой целью определялось температурное положение кислородного пика Снука при различной частоте изменения приложенной к образцу знакопеременной нагрузки.

Внутреннее трение в звуковом диапазоне частот измеряли методом резонансных изгибных колебаний [7] в вакууме $\sim 10^{-5}$ тор. Образцы изготавливались в виде стержней прямоугольного сечения $2,8 \times 5$ мм и длиной 100 мм. Предварительно их отжигали при 1300°С в течение 2,5 ч в вакууме 10^{-5} тор. Пик внутреннего трения наблюдался при 260°С на частоте 2096 гц. Температура образца измерялась с точностью $\pm 2^\circ$, а ошибка в определении частоты не превышала 0,2%. Коэффициент диффузии, соответствующий наблюдаемому пику, равен $4,0 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{сек}$ в предположении размещения кислородных атомов по октаэдрическим пустотам.

Кислородный пик в т. в том же материале при содержании кислорода 0,027 вес.% определялся на проволочных образцах с помощью релаксатора типа обратного крутильного маятника при частоте 0,45 гц

в вакууме 10^{-4} тор. В этом случае пик наблюдался при 130°C . Соответствующий коэффициент диффузии оказался равным $8,5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{сек}$. Энергия активации, вычисленная по температурному смещению пика внутреннего трения и измеренного на различных частотах (0,45 гц и 2096 гц), равна $(27900 \pm 1700) \text{ кал/г-атом}$ и совпадает с энергией активации диффузии кислорода в ниобии (см. (4)). Коэффициенты диффузии, вычисленные из (4) для 260 и 130°C соответственно равны $3,3 \cdot 10^{-13}$ и $7,1 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{сек}$. Можно отметить практическое совпадение данных в.т. и результатов прямого изучения диффузии кислорода.

Московский инженерно-физический
институт

Поступила в редакцию
в окончательном варианте
18 января 1974 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dragoo A. L. J. Res. NBS, 1968, 72A, № 2.
2. Гибала Р., Верт К. Э. Сб. Диффузия в металлах с ОЦК решеткой, М., «Металлургия», 1969, стр. 139.
3. Федоров Г. Б., Скакун Н. А., Харьков О. Н., Фетиков Г. В., Кисиль А. Е. ФММ, 1973, 35, 978.
4. Коробков И. И., Ревякин Б. Н., Чень Хэ-Мин. Сб. Metallurgy and metallography of pure metals, вып. 4, М., Атомиздат, 1963, стр. 93.
5. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах, М., «Металлургия», 1966.
6. Трахтенберг И. Ш. ФММ, 1971, 31, 358.
7. Федоров Г. Б. Сб. Metallurgy and metallography of pure metals, вып. 6, М., Атомиздат, 1967, стр. 68.