

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО
ВЫСШЕМУ ОБРАЗОВАНИЮ

САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра физики твердого тела

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФфуЗИИ ПРИ
СПЕКАНИИ БИНАРНЫХ ПОРОШКОВЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ

Лабораторная работа N 5

практикума по диффузионным процессам в твердых телах

Самара 1996

Излагается содержание лабораторной работы по лекционному курсу "Диффузионные процессы в твердых телах", читаемому для студентов старших курсов кафедры физики твердого тела Самарского госуниверситета. Работа посвящена освоению методики измерения коэффициентов диффузии в порошковых материалах, разработанной на кафедре физики твердого тела СамГУ, и численному моделированию изменений формы рентгеновских линий компонентов порошковых смесей в процессе гомогенизации.

В подготовке материалов для постановки лабораторной работы участвовали студенты С.А.Агафонова и А.Н.Калинкин.

Составители канд. физ.-мат. наук., доцент А.В.Покоев,
инж. Д.И.Степанов

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ПРИ СПЕКАНИИ БИНАРНЫХ ПОРОШКОВЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ

Цель работы - освоение методики рентгенографического измерения коэффициентов диффузии (КД) в порошковых материалах, ее практическое применение для измерения КД компонентов в конкретной порошковой системе, а также численное моделирование изменений формы рентгеновских линий компонентов порошковых смесей при их спекании.

ВВЕДЕНИЕ

Диффузионные процессы, протекающие при спекании или гомогенизации порошковых материалов, являются основой технологии производства изделий, получаемых методом порошковой металлургии. Отсюда становится понятным значение и роль знания диффузионных параметров (КД, параметров температурной зависимости КД и т.д.) для теории и практики порошковой металлургии. Порошковые частицы обладают специфическими структурой и свойствами поверхностей, состояние которых, наряду с условиями обработки, определяют свойства получаемых изделий. Изучение диффузионных процессов в порошках осложнено этими факторами, поэтому ведется поиск и разработка новых методов их исследования.

В настоящее время существует весьма ограниченное число экспериментальных методов измерения КД в порошковых материалах. Наибольшую известность получили рентгеновские методы [1-3] и предложенный сравнительно недавно метод послойной засыпки порошков с применением локального рентгеноспектрального анализа [4]. Серьезными ограничениями широкого практического применения перечисленных методов являются сложности обработки результатов эксперимента и ограничения на размеры диффузионной зоны, не позволяющие применять метод [4] при малых глубинах диффузии порядка нескольких микрон, а также требование наличия неограниченной растворимости компонентов друг в друге [1-3]. В данной работе представлен сравнительно простой неразрушающий рентгенографический метод измерения КД в спеченных бинарных порошковых смесях из чистых металлов [5, 17], позволяющий, при

некоторых допущениях, проведение измерений и при ограниченной растворимости компонентов. В работе предполагается также ознакомление с программой численного моделирования изменений профиля рентгеновской линии (ПРЛ) компонентов порошковой смеси при их спекании "PRL-POR", позволяющей наглядно увидеть связь измеряемых параметров с интенсивностью диффузионных процессов, производить диагностику и прогнозирование спекания. Эта часть работы носит чисто иллюстративный характер; более полное представление об алгоритме и программе моделирования ПРЛ можно получить из [18].

I. Теоретическая часть

1.1. Назначение, условия и области применимости метода

Метод предназначен для измерения КД при спекании бинарных порошковых смесей разнородных материалов преимущественно из чистых металлов методами рентгеноструктурного анализа.

Метод применим для бинарных систем с неограниченной или ограниченной растворимостью в твердом состоянии, имеющих заметную и обнаруживаемую рентгенографически зависимость параметров решетки твердых растворов от концентрации компонент.

Диапазон измеряемых значений КД: 10^{-15} - 10^{-8} см²/с.

Метод и его модифицированные варианты могут быть также использованы для контроля степени гомогенизации спекаемых порошковых смесей, состояния поверхности частиц и однородности перемешивания прессованных порошковых смесей.

1.2. Физические основы метода

Пусть образец получен прессованием порошковых смесей из двух компонентов А и В (чистые металлы). Математическое описание диффузионных процессов в смесях порошков осложняется трудностями задания граничных условий, адекватно отражающих реальное геометрическое расположение частиц порошков. Детально этот вопрос рассматривался в работах [1,6,7]. С учетом полученных в них результатов, выберем за единичный структурный элемент внешней плоской поверхности порошкового образца квадрат KLMN, представленный на рис. 1. Согласно этой модели, частицы компонента А имеют

форму куба с ребром L_0 , а частицы компонента В "обволакивают" частицы А прослойками толщиной l_0 . Такая геометрическая модель легко реализуется на практике. Она предполагает, что размеры частиц компонента А больше размеров частиц компонента В. Частный случай их равенства рассмотрен в [6] и, как это будет видно из дальнейшего, не ограничивает общности проводимых далее рассуждений.

Предположим, что размер частиц компонента А больше глубины проникновения рентгеновских лучей, т.е.

$$L_0 > 1/\mu_A, \quad (1)$$

где μ_A - линейный коэффициент ослабления рентгеновских лучей в компоненте А. Пусть на поверхность порошкового образца падает пучок рентгеновских лучей и освещает ее участок площадью S , содержащий достаточно большое число элементов типа KLMN, необходимое для формирования дебаевских дифракционных линий. Выберем одну из дифракционных линий компонента А и установим связь между величиной ее интенсивности и параметрами диффузионного процесса.

Пусть рентгеновский пучок падает на образец под углом Вульфа-Брэгга ϑ_A и отражается под тем же углом (традиционная геометрия рентгеносъемки в стандартных дифрактометрах с фокусировкой по Брэггу-Брентано). Тогда интегральная интенсивность отражения от слоя dx компонента А, залегающего на глубине x (рис. 2), равна [8]

$$dP_A = I_0 Q_A S_A \exp(-\mu_A kx) dx, \quad (2)$$

где I_0 - интенсивность первичного пучка лучей; Q_A - удельная отражательная способность кристаллографической плоскости; S_A - суммарная площадь отражения частиц компонента А, содержащаяся в S ; k - коэффициент пути рентгеновских лучей, равный в рассматриваемой геометрии

$$k = 2/\sin \vartheta_A. \quad (3)$$

Вычислим S_A . Площадь поверхности образца, приходящаяся на один структурный элемент, равна

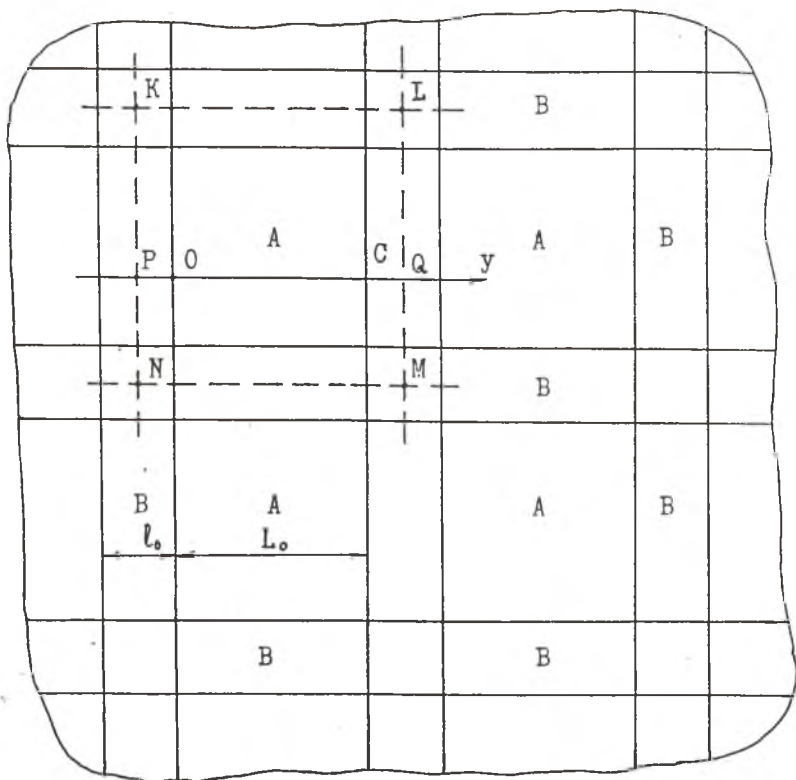


Рис. 1. Геометрическая модель части внешней поверхности порошкового образца (KLMN - единичный структурный элемент)

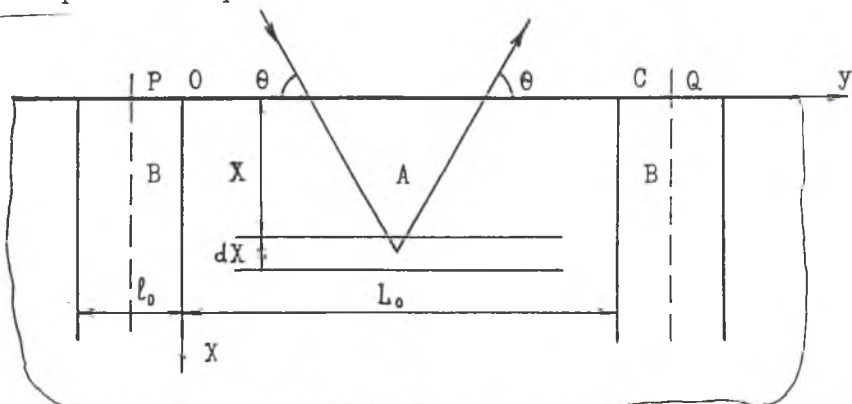


Рис. 2. Схема дифракции рентгеновского излучения на структурном элементе порошкового образца (ось X направлена вглубь образца)

$$S_0 = (L_0 + 2 l_0/2)^2 = (L_0 + l_0)^2, \quad (4)$$

а число таких элементов, попавших в S , равно

$$n = S/S_0. \quad (5)$$

Тогда

$$S_A = S L_0^2 / (L_0 + l_0)^2 \quad | \quad (6)$$

и

$$d P_A = I_0 Q_A S L_0^2 / (L_0 + l_0)^2 \exp(-\mu_A kx) dx. \quad (7)$$

Интегрируя уравнение (7) по x в пределах от 0 до ∞ , найдем полную интенсивность дифракционного отражения компонента А до спекания

$$P_A^0 = I_0 Q_A n L_0^2 / (\mu_A k). \quad (8)$$

Пусть далее образец подвергнут изотермическому спеканию при температуре T в течение промежутка времени t . Тогда площадь, занятая чистым компонентом А в S , уменьшится, вследствие взаимной диффузии между А и В, то есть между S_A (или S_{0A}) и временем t существует функциональная связь. Обозначим через $L_A(t)$ длину стороны квадрата чистого компонента А элемента $KL MN$ после времени спекания t . Тогда (8) примет вид:

$$P_A(t) = I_0 Q_A n L_A^2(t) / (\mu_A k). \quad (9)$$

Зависимость $L_A = L_A(t)$ может быть найдена из решения 2-го уравнения Фика с конкретными граничными условиями в контактных зонах частиц компонентов А и В. Если, например, граничные условия соответствуют случаю взаимной диффузии двух полубесконечных тел с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге, то есть

$$(D_{BA(AB)} t)^{1/2} < l_0, L_0 \quad (10)$$

и

$$N_B(y, t=0) = \begin{cases} N_B^0, & y \leq 0, \\ 0, & y > 0, \end{cases} \quad (11)$$

где N_B^0 - начальная относительная атомная концентрация компо-

нента В; D_{BA} — КД компонента В в А (предполагается постоянным), то соответствующее решение имеет вид [9] (рис.3):

$$N_B(y, t) = N_B^0 \{1 - \operatorname{erf}[y/(2(D_{BA}t)^{1/2})]\}/2. \quad (12)$$

Введем в рассмотрение предельное значение концентрации компонента В в А — $N_B^{\text{ПР}}$, вплоть до которого компонент А можно условно считать "чистым". Оно может быть установлено следующим образом: примем за $N_B^{\text{ПР}}$ нижний предел чувствительности используемого метода измерения концентрации. В частности, в рентгенографических измерениях на стандартных дифрактометрах типа ДРОН-2 будем считать, что при $N_B(y, t) > N_B^{\text{ПР}}$ интенсивность рентгеновского излучения, связанная с диффузией В в А, "уносится" из интенсивности основной линии чистого компонента А, если она смещена на $2\Delta\vartheta^{\text{ПР}} = 0.1^\circ$ (цена минимального деления шкалы гониометра стандартного дифрактометра в режиме непрерывной записи) относительно брэгговского положения линии ϑ компонента А. При фотографическом методе регистрации $N_B^{\text{ПР}}$ определяется пределом разрешения смещения дифракционных линий на рентгенограммах и т.д.

Если значение $N_B^{\text{ПР}}$ располагается на расстоянии $y = y^{\text{ПР}}$ от первоначальной границы раздела частиц А и В, то зависимость $y^{\text{ПР}} = y^{\text{ПР}}(t)$ будет определять временную зависимость перемещения границы "чистого" компонента А и, тем самым, временную зависимость спада интенсивности рентгеновской линии компонента А. Найдем значение $y^{\text{ПР}}$ из уравнения (12), положив в нем $N_B^{\text{ПР}} = N_B^{\text{ПР}}(y^{\text{ПР}}, t)$:

$$y^{\text{ПР}} = 2z(D_{BA}t)^{1/2}, \quad (13)$$

где z — константа, определяемая по табличным значениям erf-функции согласно соотношению

$$\operatorname{erf}(z) = 1 - 2N_B^{\text{ПР}}/N_B^0. \quad (14)$$

Из уравнения Вульфа-Брэггов легко получить, что

$$N_B^{\text{ПР}} = -a_A \operatorname{ctg} \vartheta_A \Delta\vartheta^{\text{ПР}}/b_A, \quad (15)$$

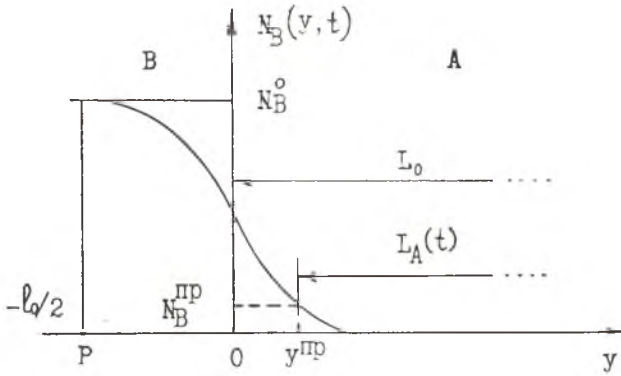


Рис. 3. Распределение концентрации компонента В в контактной зоне частиц А и В

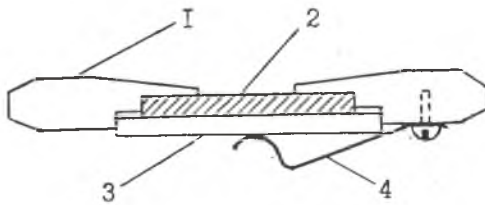


Рис. 4. Схема кюветы для крепления образцов: 1 - корпус кюветы; 2 - образец; 3 - крышка; 4 - пружинный прижим

где a_A - параметр решетки чистого компонента А; b_A - коэффициент пропорциональности, определяющий линейную зависимость параметра решетки твердого раствора на основе компонента А от концентрации компонента В (постоянная Вегарда):

$$a(N_B) = a_A + b_A N_B. \quad (15)$$

Итак, определив из (15) N_B^{IP} , соответствующее рассматриваемой геометрии рентгеновской и данной диффузионной паре, с помощью соотношений (13-14) и таблиц значений erf-функции можно рассчитать параметр z и y^{IP} . Зная зависимость $y^{IP} = y^{IP}(t)$ в форме (13), легко завершить решение задачи.

Очевидно, что

$$L_A(t) = L_0 - |y^{IP}(t)| \quad (17)$$

и

$$P_A(t) = I_0 Q_A n [L_0 - 2 |y^{IP}(t)|]^2 / (\mu_A k). \quad (18)$$

Предполагая, что форма линии "чистого" компонента А в ходе спекания не меняется, что выполняется достаточно точно ввиду малости значений N_B^{IP} , составляющих обычно несколько атомных процентов, можно перейти от интегральных интенсивностей к максимальным по формулам:

$$P_A^0 = I_{mA}^0 \int_{-\infty}^{+\infty} f(\theta) d\theta; \quad (19)$$

$$P_A(t) = I_{mA}(t) \int_{-\infty}^{+\infty} f(\theta) d\theta, \quad (20)$$

где I_{mA}^0 и $I_{mA}(t)$ - максимальные интенсивности одной и той же брэгговской линии компонента А порошкового образца до и после спекания соответственно; $f(\theta)$ - угловая функция формы рентгеновской линии. Введем параметр

$$\gamma = P_A(t) / P_A^0. \quad (21)$$

Предполагая I_0 и n постоянными, что обеспечивается в процессе выполнения эксперимента стабилизацией режима работы рентгеновской трубки и рентгенографированием одного и того же участка поверхности порошкового образца, из (21), с учетом (19,20), получим:

$$\gamma = I_{mA}(t)/I_{mA}^0 = [L_0 - 2\{y^{PP}(t)\}]^2/L_0^2. \quad (22)$$

Подставляя (13) в (22), получим квадратное уравнение относительно $(D_{BA}t)^{1/2}$, решая которое и отбрасывая решение, не имеющее физического смысла, окончательно получим:

$$D_{BA} = L_0^2 (1 - \gamma^{1/2})^2 / (16tz^2). \quad (23)$$

Последняя формула позволяет по экспериментально измеренному параметру $\gamma = I_{mA}/I_{mA}^0$, среднему размеру частиц L_0 компонента А, времени спекания t и параметру z рассчитать КД D_{BA} компонента В в А.

Для измерения КД D_{AB} компонента А в В необходимо, очевидно, изучать изменения интенсивности рентгеновских линий компонента В и определить для этого случая соответствующие условия диффузии, значения параметров L_0 , z и т.д.

По своему физическому смыслу измеряемый настоящим способом КД D_{BA} представляет собой эффективный коэффициент объемной диффузии компонента В в А на уровне концентраций $N_B \leq N_B^{PP}$. Если N_B^{PP} порядка 1 - 5 ат.%, то концентрационная зависимость D_{BA} обычно проявляется слабо, поэтому ей можно пренебречь.

Поскольку для измерений КД предлагаемым способом достаточно измерять только высоту максимумов интенсивностей рентгеновских линий компонент, а не следить за полными изменениями их формы, то это существенно упрощает методику эксперимента по сравнению с существующими рентгеновскими методами [2,3].

В случае ограниченной растворимости компонентов порошковой смеси друг в друге, например, В в А, необходимым условием применимости данного способа измерения КД D_{BA} является следующее требование: в области концентраций $N_B^{PP} < N_B < N_B^S$, где N_B^S - предел растворимости компонента В в А при температуре спекания, смещение рентгеновской линии компонента А, вызванное диффузией в него компонента В, должно превышать $\Delta\theta^{PP}$, то есть

$$\Delta\varphi^{\text{ПР}} < -b_A N_B / (\text{ctg } \varphi_A). \quad (24)$$

Очевидно, что параметр z в этом случае рассчитывается из формулы (граничные условия диффузии соответствуют диффузии из постоянного источника [9]):

$$\text{erf}(z) = 1 - N_B^{\text{ПР}}/N_B^{\text{С}}, \quad (25)$$

где $N^{\text{ПР}}$ по-прежнему определяется из (15) по заданному $\Delta\varphi^{\text{ПР}}$.

1.3. Пример конкретного применения

Апробация метода произведена на модельной системе Cu-Ni, для чего описанной методикой выполнены измерения $D_{\text{Ni} \rightarrow \text{Cu}}$ и $D_{\text{Cu} \rightarrow \text{Ni}}$ в интервале температур 800-1050°C и времени диффузии от 0.5 до 12 час [17].

С помощью дифференциальных сит из порошков химически чистых Cu и Ni были выделены фракции с размером частиц в интервале 70-80 мкм, из которых приготовили эквиобъемную смесь с 49.4 ат.% Ni. После тщательного перемешивания из полученной смеси под давлением 220 МПа прессовали образцы в виде таблеток диаметром 17 мм и толщиной 1 мм. Далее все образцы отжигали в вакууме $\approx 10^{-2}$ Па при температуре 800°C в течение 20 мин для снятия механических напряжений и приобретения ими достаточной механической прочности. Металлографические наблюдения подтвердили наличие закономерности в расположении в частиц на внешней поверхности образцов, близкой к шахматному порядку (или к "гранцентрированному" расположению, рассмотренному в [6]), для которого, как легко видеть, схема расчета КД не отличается от описанного выше.

Рентгено съемку образцов вели на дифрактометре ДРОН-2 в $\text{Co } K_{\alpha}$ -излучении. Образцы устанавливали в изготовленной из латуни вращающейся кювете приставки ГП-4, обеспечивающей фиксацию положения облучаемого участка каждого образца при рентгенографировании до и после спекания (рис. 4). Записывали $(220)_{\alpha}$ -линию Cu и $(311)_{\alpha}$ -линию Ni с брэгговскими углами отражения $\varphi_{\text{Cu}} = 59,1^{\circ}$ и $\varphi_{\text{Ni}} = 57,4^{\circ}$, соответственно. Для дополнительного контроля стабильности работы прибора рентгено съемку образцов чередовали со съемкой Ni-эталопа. С этой же целью в цепь контроля анодного то-

ка рентгеновской трубки ввели вольтамперметр М2051 повышенного класса точности, позволявший в случае необходимости производить тонкую коррекцию дрейфа тока и тем самым обеспечивать постоянство условий эксперимента на всех этапах рентгено съемки.

По данным справочника [II] установлено, что $b_{Cu} = -1,0 \cdot 10^{-3}$ А/ат.%, и $b_{Ni} = -1,3 \cdot 10^{-3}$ А/ат.%, что, согласно формулам (14,15), при $\Delta\theta^{PP} = 0,05^\circ$ дает $N_{Ni}^{PP} = 1,88$ ат.%, $z = 1,26$ для диффузии Ni в Cu и $N_{Cu}^{PP} = 1,51$ ат.%, $z = 1,33$ для диффузии Cu в Ni. При каждой температуре исследовали 2-4 образца. По дифрактограммам, снятым с образцов до и после спекания, определяли высоту максимумов рентгеновских линий, вычисляли параметр γ и по формуле (23) рассчитывали КД. Поскольку методика не требует разрушения образца и позволяет производить многократные измерения на одном и том же образце, при каждой температуре получено 3-7 независимых значений КД; параметр γ при этом изменялся в интервале 0,5-0,8. В таблице 1 приведены температуры, времена и средние значения КД, найденные в настоящей работе. Рассчитанные методом наименьших квадратов температурные зависимости КД в исследованном интервале температур имеют вид:

$$D_{Ni \rightarrow Cu} = 1,85^{+0,07}_{-0,06} \cdot 10^{-6} \exp[-(29,9 \pm 1,6) \text{ ккал/моль}/(RT)] \text{ см}^2/\text{с};$$

$$D_{Cu \rightarrow Ni} = 3,14^{+0,13}_{-0,12} \cdot 10^{-4} \exp[-(42,1 \pm 1,7) \text{ ккал/моль}/(RT)] \text{ см}^2/\text{с}.$$

Сведения о взаимной диффузии в порошковой системе Cu-Ni ограничены. Для сравнения в таблице 2 приведены данные работ [3, I2, I3], выполненные на порошковых материалах, и данные [I5] - на литых поликристаллических материалах. Как видно из таблицы, значение энергии активации Ni в Cu, найденное в настоящей работе, близко к значениям, известным в литературе для порошковых систем, а также к параметрам зернограничной диффузии в поликристаллах.

Сведения по диффузии Cu в Ni для порошковых систем в литературе отсутствуют, однако соответствующие данные по литым поликристаллическим материалам свидетельствуют о том, что энергия активации диффузии Cu в Ni выше ее значения для диффузии Ni в Cu [14]. Результаты настоящей работы показывают, что такое же соотношение значений энергий активации имеет место и для порошковых материалов.

Таблица 1

Результаты эксперимента

$T^{\circ}\text{C}$	t , час	$D \cdot 10^{12}$, cm^2/c	$D \cdot 10^{12}$, cm^2/c
800	4 - 12	1,5	0,89
850	4 - 9	2,8	1,9
900	3 - 6	4,5	4,5
950	2 - 4	10	11
1000	1 - 2	12	23
1050	0,5 - 1,5	22	31

Таблица 2

Экспериментальные данные по диффузии в системе Cu-Ni

Источник	Метод	Температурный интервал, $^{\circ}\text{C}$	Предэкспон. множ., cm^2/c	Энергия акт., ккал/моль
[3]	рентгеновский	665 - 843	-	27,5
[12]	рентгеновский [2]	750 - 950	-	26,0
[13]	металло-графический	600 - 800	-	30,0
[15]	авторадио-графический	700 - 850	0,9	26 2
Наст. работа	рентгеновский [5,17]	800 - 1050	а) $1,85 \cdot 10^{-6}$ (Ni→Cu) б) $3,14 \cdot 10^{-4}$ (Cu→Ni)	а) 29,9 (Ni→Cu) б) 42,1 (Cu→Ni)

Полученные низкие значения предэкспоненциального множителя, величина которого, как известно, зависит от механизмов диффузии и структуры материала, указывают на доминирующую роль дефектов в диффузионном массопереносе при спекании порошков Cu-Ni. Значения эффективных значений КД в порошковых системах существенно зависят от структурного состояния и фазового состава поверхностей порошковых частиц [16], что может быть использовано, например, для контроля стабильности их состояния.

1.4. Оценка погрешностей и точности измерений

Точность измерений КД существенно зависит от условий рентгено съемки, индивидуальных свойств диффузионной пары и других условий эксперимента. При выборе условий рентгено съемки необходимо иметь в виду, что точность измерений и чувствительность метода повышаются с увеличением брегговского угла отражения, расстояния "образец-счетчик излучения" и величины постоянной Вегарда. Точность измерений может быть также повышена путем применения порошков с более узким гранулометрическим составом, оптимальным подбором режимов спекания. Например, установлено, что максимальная точность измерений обеспечивается в диапазоне параметра γ от 0,25 до 0,8. Для получения достоверных данных в процессе эксперимента необходимо контролировать соответствие выбранной геометрической модели поверхности образца и граничных условий диффузии реальным условиям эксперимента.

Относительная ошибка в измеренных КД, обусловленная неточностью измерений отдельных параметров, входящих в формулу (23), может быть оценена следующим образом:

$$\Delta D/D \cong [4(\Delta L_0/L_0)^2 + (\Delta t/t)^2 + \gamma(1 - \gamma^{1/2})^2(\Delta\gamma/\gamma)^2]^{1/2}, \quad (28)$$

где $\Delta L/L$, $\Delta t/t$, $\Delta\gamma/\gamma$ - относительные погрешности измерений размеров частиц компонента А, времени спекания и параметра γ . Оценки показывают, что точность измерения КД составляет ~ 30 %, что соответствует уровню точности существующих методик. Однако, благодаря тому, что данная методика измерений сравнительно проста и позволяет проводить многократные измерения на одном и том же образце (метод неразрушающий), точность средних значений может быть существенно повышена путем увеличения числа измерений.

2. Практическая часть

2.1. Экспериментальное оборудование

Полный комплекс оборудования, позволяющий осуществлять не только рентгенографирование образцов, но и их изготовление, необходимые промежуточные операции и, собственно, определение КД, включает в себя: 1) металлографический микроскоп ММУ-3; 2) весы ВЛКТ-20; 3) дифференциальные сита (металлические сетки с размером ячеек от 5 до 500 мкм); 4) устройство для перемешивания порошков; 5) гидравлический пресс; 6) пресс-форму для прессования образцов-таблеток из порошковых смесей; 7) вакуумную печь СШВЛ; 8) рентгеновский дифрактометр ДРОН-2; 9) персональный компьютер.

2.2. Порядок выполнения работы

1. Конкретизировать у преподавателя компоненты А и В.
2. Определить на микроскопе средние размеры частиц А и В.
3. По справочным данным определить величину констант Вегарда для сплавов В на основе А (и А на основе В), параметры решеток и выбрать брегговские углы компонент.

4. Определить тип и предел растворимости В в А (и А в В) при интересующих температурах отжига.

5. Определить граничные условия диффузии в контактных зонах частиц А и В. при этом необходимо иметь в виду следующее. Если компоненты неограниченно растворяются друг в друге и размеры частиц обоих компонентов соизмеримы, то, очевидно, при выполнении условия (10) граничные условия диффузии достаточно точно соответствуют (11). Если В ограниченно растворяется в А с пределом растворимости N_B^S и размер частиц В достаточно велик, чтобы обеспечить необходимую мощность источника диффузии, условия диффузии соответствуют условиям диффузии компонента В из постоянного источника в "полубесконечное" тело А. Если прослойки компонента В достаточно тонкие, то распределение концентрации компонента В в А будет похоже на распределение, создаваемое мгновенным источником диффузии [9]. Полезными количественными критериями отличия мгновенного источника от постоянного являются следующие соотношения, предложенные в [10]: $Q_m < N_B^S (Dt/\pi)^{1/2}$ - мгновенный источник, $Q_m > 2N_B^S (Dt/\pi)^{1/2}$ - постоянный источник, где

$Q_m = N_B^O I_0$ - мощность источника диффузии.

6. Проанализировать и оценить эффективную толщину прослоек l_0 компонента В в геометрической модели на рис. 1. В случае необходимости подкорректировать ее до требуемых значений, соответствующих конкретным граничным условиям диффузии.

7. По найденной в п.6 эффективной толщине прослойки компонента В и известному размеру частиц компонента А, определить атомный, а затем весовой состав порошковой смеси А и В по формулам:

$$C_B^{at} = [1 + \rho_A M_A / (\rho_B M_B) * 3l_0 (1 + l_0/L_0) / L_0]^{-1}, \quad (26)$$

$$C_B^{vec} = [1 + M_A (1 - C_B^{at}) / (M_B C_B^{at})]^{-1}, \quad (27)$$

где ρ_A и ρ_B , M_A и M_B - плотности и молярные массы компонентов А и В соответственно.

8. Отвесить порошки компонентов А и В в количествах, соответствующих C_A^{vec} (или C_B^{vec}).

9. Провести перемешивание порошков.

10. Произвести прессование порошковых образцов в виде таблеток.

11. С помощью наждачной бумаги снять с лицевой поверхности образцов слой материала толщиной $\sim 5/4$ толщины прослойки компонента В. При этом частицы компонента А "обнажаются", и становится возможным непосредственное рентгенографирование частиц компонента А и исключаются возможные погрешности, связанные с учетом поглощения в этом слое.

12. Произвести кратковременный предварительный отжиг образцов в вакууме при температуре $0.8T_{пл}$ самого легкоплавкого компонента для снятия механических напряжений и структурной релаксации в течение 0.5-2 час.

13. Произвести запись характеристической линии компонента А до диффузии нескольких образцов и определить среднее значение интенсивности максимума линии.

14. Произвести диффузионный отжиг образцов при фиксированных температуре и времени.

15. Произвести запись характеристической линии компонента А после диффузионного отжига и определить среднее значение интенсивности максимума линии после спекания.

16. Задать $\Delta\theta^{ПР}$, по формуле (15) рассчитать $N_B^{ПР}$, а затем по формулам (14) или (25) - параметр z .

17. По пп. 13-16 этого раздела определить параметр γ , а затем по формуле (23) - КД компонента В в А.

18. Оценить погрешность измеренного значения КД (см. раздел I.4 настоящей работы).

19. С помощью программы "PRL-POR" произвести численное моделирование профиля рентгеновской линии (ПРЛ) компонентов А и В для согласованных с преподавателем режимов отжига.

2.3. Численное моделирование ПРЛ компонентов А и В спекаемых порошковых смесей

Для проведения численного моделирования ПРЛ в диалоговом режиме необходимо: 1) вызвать программу "PRL-POR" на экран дисплея; 2) по мере запроса программой необходимых данных ввести в программу сведения по перечисленным выше пунктам для 3-5 значений времени отжига (одно из них должно соответствовать экспериментальному). После этого запустить программу и в графической форме вывести на печать результаты расчета ПРЛ. По графикам ПРЛ определить значение параметра γ для каждого времени отжига и рассчитать теоретический КД. Сравнить его значение с экспериментальным.

2.4. Отчетность по лабораторной работе

Оформить отчет по лабораторной работе, содержащий основные положения теоретической части, описание условий эксперимента, результаты эксперимента и численного моделирования, анализ полученных результатов с краткими выводами. Сдать зачет по лабораторной работе преподавателю, предварительно ответив на контрольные вопросы и выполнив порученные задания.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Рассказать сущности рентгенографического метода измерения КД в порошках.
2. Вывести формулу (23).
3. Какова методика измерений КД рассматриваемым методом?

4. Оценить точность измерения КД и охарактеризовать условия, при которых погрешность измерений минимальна.
5. Как будет изменяться ПРЛ компонентов, если один из компонентов будет иметь минимальную (принять равной нулю) константу Вегарда?
6. Каков смысл параметра z , как он рассчитывается, и как он зависит от величины постоянной Вегарда?
7. Проанализировать и сделать выводы о возможности влияния "межчастичной" диффузии (по аналогии с зернограничной диффузией в литых поликристаллических веществах) на результаты измерений КД данной методикой.
8. Показать, что форма и соотношение размеров частиц компонентов А и В практически не влияют на результат (23).
9. Предложить практические способы обеспечения выполнения граничных условий диффузии в контактных зонах порошковых частиц.
10. Проанализировать степень и условия выполнения выражения (20). Воспользоваться программой "PRL-POR".
11. С помощью программы "PRL-POR" выяснить влияние выбора $\Delta e^{пр}$ на величину измеряемого КД.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Герцрикен С.Д., Файнгольд М. Вычисление коэффициента диффузии в смеси порошков//Журнал технической физики. 1940.- Т. 10. - С. 574-577.
2. Rudman P.S. An X-ray Diffraction Method for the Determination of Composition Distribution in Inhomogeneous Binary Solid Solutions//Acta Cryst. 1960.-V. 13.-P. 905-909.
3. Kantola Martti, Hamalainen Martti. X-ray Diffraction Method for Studying the Interdiffusion in Cu-Ni Powder Compacts//Suomalais. tieddeakat. tiomituks. 1962.- Sar. AVI.- N. 108.- 10 pp.
4. Анциферов В.Н., Пещеренко С.Н., Курилов П.Г. Взаимная диффузия и гомогенизация в порошковых материалах.- М.: Металлургия, 1988.- 152 с.
5. Авторское свидетельство N 1721473. Способ определения коэффициента диффузии в порошковых спеченных соединениях. Покоев А.В., Балыкина Л.С., Денисов Ю.Р., Степанов Д.И. В.И. N 11.- 1992.
6. Weinbaum S.//J. Appl. Phys., 1948.- V. 19.- N. 10.- P. 630.
7. Райченко А.И. Диффузионные расчеты для порошковых смесей. - Киев: Наукова Думка, 1969.- 98 с.

8. Русаков А.А. Рентгенография металлов.- М.: Атомиздат, 1977.- 479 с.
9. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках.- М.:Физматлит,1961.- 462 с.
10. Малкович Р.Ш.//ФММ. 1963.- Т.15.- С.880.
11. Pearson W.B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. New York - London: Pergamon Press, 1958.
12. Fisher B., Rudman P.S. X-ray Diffraction Study of Interdiffusion in Cu-Ni Powder Compacts//J. Appl. Phys.. 1961.- V. 32.- N. 8.- P. 1604-1611.
13. Бурминская А.Н., Пашков П.О. //Заводская лаборатория. 1968. N 2.- С. 206.
14. Adda Y., Philibert J. La Diffusion Dans les Solids. V. 2. Paris: Press Universitaires de France, 1966.
15. Renouf T.J. //Phil. Mag.. 1970.- V. 22.- N. 176.-P. 359-375.
16. Гегузин Я.Е. Физика спекания.- М.: Наука, 1984. - 311 с.
17. Покоев А.В.//Заводская лаборатория. 1994. N 2. - С. 26-31.
18. Калинин А.Н.// Численное моделирование формы рентгеновской линии при спекании порошковых материалов: Дипломная работа. Самарский госуниверситет, 1995. 78 с.

Редактор Н.А. Сидоренко

Л.Р. N 020316 от 28.II.91. Подписано в печать 13.02.96. Формат 60x84/16. Бумага белая писчая. Печать оперативная. Объем I,25 печ. л., I,0 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз.

Изд-во "Самарский университет", 443011, г.Самара, ул. Акад. Павлова, I

Ризограф