

Значительные величины коэффициентов распределения металлов при сорбции их в статических условиях на модифицированном угле указывают на возможность улавливания следовых количеств металлов и в динамических условиях. Опыт показывает, что получать хелатный сорбент удобнее в динамических условиях в колонке путем пропускания раствора органического реагента через слой угля до тех пор, пока концентрация раствора, выходящего из колонки, будет одинаковой с исходной. После этого сорбент следует промыть, высушить и хранить при комнатной температуре в закрытой склянке.

Проведенные в динамических условиях опыты по улавливанию и концентрированию малых количеств металлов показали, что на колонке с высотой слоя хелатного сорбента 20 см и диаметром 0,5 см уже при однократном пропускании 500 мл раствора хлоридов меди и цинка концентрации  $1 \cdot 10^{-1}$  м/л удалось практически полностью извлечь, а затем вымыть небольшим объемом 0,01 М раствора HCl внесенное количество металла (рис. 4).

Таким образом, на основе активированного угля АГ-5 путем сорбции органических аналитических реагентов (пиридин, оксихинолин, ксиленоловый оранжевый) можно получить модифицированный сорбент, способный поглощать из сильно разбавленных растворов многие ионы металлов по типу специфической (хелатообразование) сорбции. Показана возможность применения такого хелатного сорбента для улавливания и концентрирования следовых количеств меди и цинка.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мясоедова Г. В., Саввин С. В.— Ж. аналит. химии, 1979, т. 34, № 8; 1982, т. 37, №№ 9, 10.; 1983, т. 38, № 2.
2. Зверев М. П. Хелатообразующие волокна.— М., 1981.
3. Ергожин Е. Е., Уткелов Б. А., Сейлханов Т. М. Органические реагенты в аналитической химии: Тез. докл.— Киев, 1983, ч. 1, с. 114.

УДК 541.16 : 539.3

*Г. И. САМАЛЬ, Е. В. ЗВОНАРЕВ, Л. И. ФРАЙМАН,  
Н. П. ГРЕБНЕВ, А. С. СКОРОПАНОВ, А. А. ВЕЧЕР*

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФфуЗИИ ХРОМА В ПОРОШКОВЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ

В настоящее время в качестве конструкционных материалов широко применяются легированные стали, полученные из порошков исходных компонентов путем их прессования и последующего спекания [1, 2]. Для улучшения физико-химических свойств таких материалов целесообразно проводить спекание в условиях, способствующих формированию однородной структуры. Температура и длительность спекания, очевидно, будут регламентироваться в основном диффузионными процессами, протекающими в прессовках из поликомпонентных шихт, поэтому информация о таких процессах в порошковых легированных сталях и методах их интенсификации представляет практический и научный интерес.

Диффузионную подвижность хрома исследовали в порошковых легированных материалах на основе железа различного химического состава. Исходными материалами служили порошковые композиции, полученные механическим смешением порошков хромистой стали с добавками меди, сурьмы, олова и цинка.

Исследуемые образцы изготовлялись путем одно- и двукратного прессования и спекания. Относительная плотность образцов составляла 75—95 %.

Диффузия хрома в исследуемых образцах изучалась с помощью радиоактивного изотопа  $^{51}\text{Cr}$ . Нанесение источника диффузии на поверхность образцов осуществлялось напылением в вакууме. Диффузионные отжиги проводились в атмосфере водорода в интервале температур

1373—1573 К. Исследование диффузии хрома в образцах проводилось методом интегрального остатка [3]. Послойный радиометрический анализ образцов после диффузионных отжигов показал, что в наших условиях соблюдались граничные условия диффузии из бесконечно тонкого слоя в полуограниченное пространство. Это обеспечивалось тем, что нанесенный радиоактивный слой на поверхность образцов не превышал толщину 1—2 мкм. Коэффициенты диффузии рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{1}{2,303 \cdot \operatorname{tg} \alpha \cdot 4 \cdot \tau}, \quad (1)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии;  $\operatorname{tg} \alpha$  — тангенс угла наклона прямой, найденный из экспериментальной зависимости  $\lg \left( I_{\mu} + \frac{\Delta I}{\Delta x} \right) - x^2$  [4],  $\Delta x$  — толщина снятого слоя;  $\tau$  — продолжительность диффузионного отжига;  $I$  — интенсивность излучения;  $\mu$  — линейный коэффициент поглощения излучения  $^{51}\text{Cr}$ . Относительная средняя квадратичная ошибка в определении  $D$  составляла около 15 %.

Линейный коэффициент поглощения излучения  $^{51}\text{Cr}$  в порошковых хромистых материалах оказался равным  $420 \text{ см}^{-1}$ .

Наиболее характерные кривые распределения хрома в порошковых материалах приведены на рис. 1. Исследование показало, что диффузионная подвижность хрома в порошковых материалах на основе железа, в том числе и легированных медью, сурьмой или цинком, выше, чем в компактном железе. Глубина проникновения хрома в порошковых композициях после диффузионного отжига при температурах 1373—1573 К в течение 2—5 ч составила 100—210 мкм.

Распределение концентрации диффундирующего хрома в объеме материала удовлетворительно описывается зависимостью  $\lg \left( I_{\mu} + \frac{\Delta I}{\Delta x} \right) - x^2$ , хотя в отдельных случаях на концентрационных кривых наблюдается излом. Подобное явление отмечалось ранее [5] и для других порошковых композиций и объясняется объемным (до излома) и поверхностно-граничным (после излома) характером диффузии. При температурах ниже 1473 К лучше выполняется зависимость  $\lg \left( I_{\mu} + \frac{\Delta I}{\Delta x} \right) - x$ , что свидетельствует о граничном характере диффузии и согласуется с предположением Фишера [6]. Эти особенности распределения хрома наблюдались как в образцах, полученных прессованием и спеканием (1553 К, атм.  $\text{NH}_3$ ,

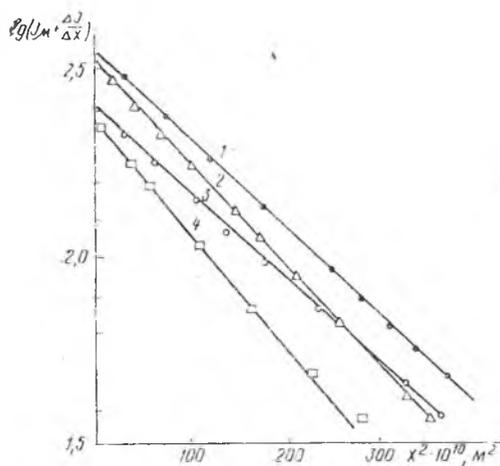


Рис. 1. Распределение хрома по глубине диффузионного слоя в порошковых легированных материалах на основе железа. Легирующие компоненты цинк (1, 4), сурьма (2, 3); 1573 К, 10800 с.; 2, 4 — спеченные и 1, 3 — неспеченные образцы

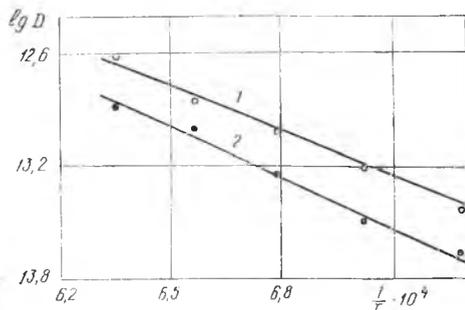


Рис. 2. Зависимость коэффициентов диффузии хрома в образцах от температуры. Легирующие компоненты цинк (1), сурьма (2)

7200 с), так и в неспеченных прессовках исследуемых порошковых материалов для всех рассматриваемых составов. При этом замечено, что характер распределения хрома во всех случаях примерно одинаков, хотя глубина проникновения для спеченных образцов несколько ниже. Можно предположить, что это вызвано как неодинаковой плотностью образцов, так и наличием образовавшихся в процессе спекания металлических контактов между частицами.

Сопоставляя рассчитанные коэффициенты диффузии хрома в исследуемых материалах с легирующими добавками (Cu, Sb, Zn) со значениями  $D$  для компактных материалов, видим, что их величины различаются между собой. Введение в состав порошковых сталей таких добавок, как сурьма и цинк, интенсифицирует диффузионный процесс. Полученные значения  $D$  для этих образцов несколько выше, чем для порошкового железа марки В-3, хотя и одного порядка ( $10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с) [5]. Значение  $D$  для компактных материалов в идентичных условиях диффузионного отжига на порядок ниже ( $10^{-15}$  м<sup>2</sup>/с) [5]. Однако для образцов порошковых легированных сталей, полученных 2-кратным прессованием и спеканием, это различие становится меньшим. Аналогичное явление отмечается и с повышением температуры диффузионных отжигов. Возрастание времени диффузионных отжигов также приводит к некоторому снижению величины коэффициентов диффузии, приближая ее к значению  $D$  для компактных материалов.

Температурная зависимость коэффициентов диффузии хрома в порошковых хромистых сталях с добавками сурьмы и цинка может быть представлена уравнениями (2) и (3) соответственно:

$$D_1 = 1,1 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(- (177000 \pm 9000)/RT), \quad (2)$$

$$D_2 = 2,7 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(- (153000 \pm 7000)/RT). \quad (3)$$

Как видно из рис. 2, экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямые. Приведенные здесь значения коэффициентов диффузии являются средними арифметическими величинами двух — трех измерений.

Рассчитанные величины кажущихся энергий активации диффузии хрома в порошковых легированных материалах, содержащих сурьму или цинк (177000 и 153000 Дж/моль), ниже, чем для компактного материала железа (301000 Дж/моль) [5]. В то же время указанные значения энергий активации значительно ниже величины 406000 Дж/моль, приведенной в работе [7] для объемной диффузии хрома в  $\gamma$ -железе, и выше 126000 Дж/моль для смешанного типа диффузии.

Повышенная диффузионная подвижность хрома в рассматриваемых порошковых материалах по сравнению с компактным железом, вероятно, объясняется наличием различного рода макро- и микродефектов и образованием в исследуемом интервале температур жидкометаллической фазы в процессе спекания порошковых легированных сталей за счет наличия в них легкоплавких компонентов — меди, сурьмы и цинка.

Полученные нами значения  $D$  являются эффективными и включают в себя как объемный, так и поверхностно-граничный характер диффузии. Исследования показали, что вклад различных видов диффузии в общий процесс массопереноса вещества в зависимости от температуры различен. С повышением температуры вклад диффузии по границам зерен в общий диффузионный процесс быстро уменьшается.

Таким образом, введение в состав порошковых сталей, содержащих хром и медь, легкоплавких элементов таких, как сурьма и цинк, способствует повышению диффузионной подвижности хрома при спекании.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы / Под ред. В. Шатта.— М., 1983, с. 176.
2. Кунмов С. Д., Обросов В. А.— В кн.: Спеченные конструкционные материалы.— Киев, 1976, с. 185.
3. Грузин П. Л.— Докл. АН СССР, 1952, т. 86, № 2, с. 289.

4. Ларионов Л. И., Фильченко В. М.— В сб.: Диффузионные процессы в металлах. Киев, 1969, с. 61.  
 5. Худокормов Д. Н., Керженцева Л. Ф., Самаль Г. И.— В сб.: Металлургия. Литейное производство и порошковая металлургия. Минск, 1974, вып. 6, с. 136.  
 6. Бокштейн В. З.— В кн.: Диффузия и структура металлов. М., 1973, с. 208.  
 7. Грузин П. Л.— Проблемы металловедения и физика металлов, 1955, № 3, с. 475.

УДК 547.458.83 : 543.251.1

В. М. СИДЕРКО, Т. Д. БИЛЬДЮКЕВИЧ,  
 Ф. Н. КАПУЦКИЙ, С. А. МЕЧКОВСКИЙ, Н. В. СВИРИДОВИЧ

### ИОННЫЕ ФУНКЦИИ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В последнее время все большее применение находят карбоксилсодержащие материалы на основе привитых сополимеров целлюлозы (ЦЛ) с полиакриловой (ПАК) или полиметакриловой (ПМАК) кислотой [1, 2]. Однако информация об их применении в разделительной технике, о факторах, определяющих проницаемость подобных мембран к ионам различной природы, к сожалению, отсутствует. Настоящая работа посвящена изучению селективности карбоксилсодержащих пленок с различной обменной емкостью (ОЕ) на основе привитых сополимеров ЦЛ — ПАК и ЦЛ — ПМАК.

Синтез сополимеров и отмывка их от гомополимеров проводились по методике [3]. Пленки отливали из 11 %-ных растворов сополимеров в смешанном растворителе диметилформамид (ДМФА) — оксид азота (IV) в объемном соотношении 4,9 : 1. Толщина пленок 25 мкм. В солевые формы образцы переводили обработкой 0,5 н растворами соответствующих солей. Мембранный потенциал измеряли с помощью ячейки, содержащей стандартный раствор соли или кислоты ( $10^{-2}$  моль/л) и ис-

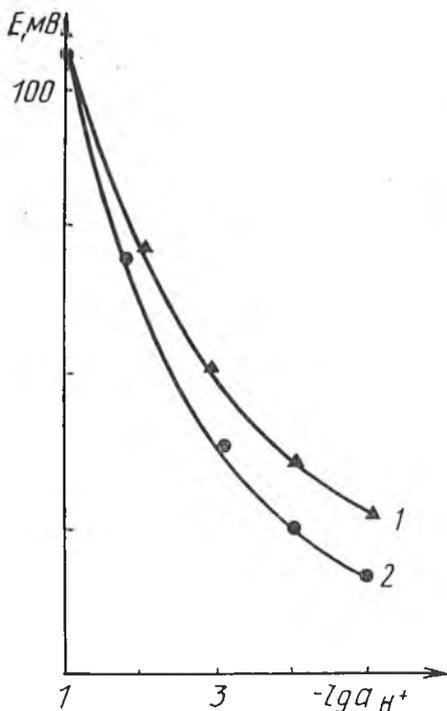


Рис. 1. Водородные функции мембран из сополимеров ЦЛ-ПАК. Значения ОЕ, моль/г:  
 1 —  $2,2 \cdot 10^{-3}$ ; 2 —  $3,5 \cdot 10^{-3}$

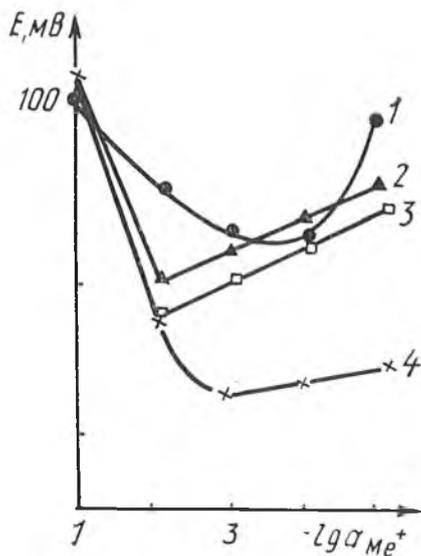


Рис. 2. Натриевые (1), кальциевые (2, 3) и цезиевые (4) функции мембран из сополимеров ЦЛ-ПАК (1, 2, 4) и ЦЛ-ПМАК (3). Значения ОЕ, моль/г:  
 1, 3 —  $2,2 \cdot 10^{-3}$ ; 2, 4 —  $1,3 \cdot 10^{-3}$