

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

П. Л. ГРУЗИН

**ПРИМЕНЕНИЕ ИСКУССТВЕННО-РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ И САМОДИФФУЗИИ
В СПЛАВАХ**

САМОДИФФУЗИЯ КОБАЛЬТА

(Представлено академиком И. П. Бардиным 11 VII 1952)

Определение констант диффузии и самодиффузии в металлах связано с большими экспериментальными трудностями. Поэтому данные об этих величинах весьма немногочисленны. Особенно это относится к диффузии и самодиффузии в металлах и сплавах железной группы. По самодиффузии в металлах железной группы в литературе имеется только несколько работ^(1, 2) по определению температурной зависимости коэффициента самодиффузии в α - и γ -железе. Данные температурной зависимости коэффициента самодиффузии кобальта в литературе к началу этой работы отсутствовали. Поэтому казалось целесообразным восполнить этот недостаток.

Весьма важным вопросом является выяснение того, как влияют другие элементы на прочность связи атомов в кристаллической решетке сплавов на основе кобальта. Такого рода данные могут быть получены путем сравнения температурной зависимости коэффициента самодиффузии кобальта в сплавах с аналогичными данными для чистого кобальта. Кроме того, существенным является также и проверка на этом элементе железной группы некоторых теоретических заключений, касающихся связи энергии активации самодиффузии с энергией связи атомов в кристаллической решетке и с температурной рекристаллизации и плавления.

Первые работы по изучению самодиффузии с применением естественно-радиоактивных изотопов появились в начале тридцатых годов текущего столетия. Круг элементов, в которых могло тогда изучаться явление самодиффузии, был ограничен преимущественно только тяжелыми элементами (свинец, торий). Совершенно другим стало положение после открытия явления искусственной радиоактивности. Это дало возможность применить метод радиоактивных индикаторов для изучения явления самодиффузии и диффузии почти для всех наиболее важных технических элементов, в том числе и металлов.

В настоящей статье описываются опыты по определению температурной зависимости коэффициента самодиффузии кобальта с применением искусственно-радиоактивного изотопа кобальта.

Методика эксперимента. В качестве материала исследования был выбран технический кобальт, который содержал 98,4% кобальта и примеси: С 0,02, Si 0,23, Ni 0,09, Fe 0,48, S 0,01, P 0,005, Cu 0,17 вес. %. Из этого кобальта после проковки и вакуумного отжига были изготовлены образцы в виде пластинок размерами $5 \times 8 \times 25$ мм.

Для определения коэффициента самодиффузии кобальта был применен радиоактивный изотоп кобальта Co^{60} , излучающий электроны с энергией 0,31 мэв и две компоненты γ -излучения с энергией 1,17 и

1,33 мэв и имеющий период полураспада 5,3 года. Радиоактивный кобальт наносился на образцы электролитическим способом в ванне серноокислого кобальта, куда было добавлено некоторое количество серноокислого кобальта, содержавшего радиоактивный изотоп. Толщина радиоактивного слоя образцов менялась в пределах от 1 до 5 μ . Активность образцов определялась по γ -излучению. Диффузионный отжиг образцов проводился в кварцевых трубках, из которых откачивался воздух до давления порядка 10^{-4} мм рт. ст. Для определения коэффициента самодиффузии при данной температуре диффузионному отжигу подвергалось 4–6 образцов. Для предотвращения окисления, которое могло иметь место по причинам несовершенства вакуума, образцы в трубке накладывались друг на друга активными сторонами. После диффузионного отжига образцы имели типичный металлический цвет, что свидетельствовало об отсутствии сколько-нибудь заметного окисления их активной поверхности. Температура образцов при их отжиге регулировалась при помощи терморегуляторов с точностью $\pm 3^\circ$. Время отжига колебалось в зависимости от температуры в пределах от 25 до 200 час. Микроструктура образцов контролировалась при помощи микроскопа. Опыты показали, что микроструктура при диффузионном отжиге существенным образом не меняется.

Коэффициент самодиффузии определялся методом стачивания слоев и определения их удельной активности по разности интегральных активностей образца, измерявшихся до и после снятия слоя. Сущность этого метода кратко заключается в следующем.

В соответствии с граничными и начальными условиями для случая наших образцов, решение уравнения диффузии имеет вид:

$$c(x, t) = \frac{c_0 a}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}, \quad (1)$$

где $c(x, t)$ — концентрация диффундирующего элемента на глубине x от поверхности образца, c_0 — концентрация элемента в первоначальном слое толщины a , t — время диффузии и D — коэффициент диффузии.

Заменяя в (1) концентрацию диффундирующего вещества концентрацией радиоактивных атомов $i(x, t)$, будем иметь:

$$i(x, t) = \frac{\text{const}}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}. \quad (2)$$

При этих условиях активность образца I_n после снятия слоя толщины x_n выразится соотношением

$$I_n = \int_0^{\infty} i(x, t) e^{-\mu(x-x_n)} dx, \quad (3)$$

где μ — линейный коэффициент поглощения радиоактивного излучения материалом образца. Подставив в (3) значение $i(x, t)$ и проделав соответствующие преобразования, имеем:

$$I_n = \text{const} e^{(\mu^2 Dt + \mu x_n)} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x_n}{2\sqrt{Dt}} + \mu\sqrt{Dt}} e^{-z^2} dz \right]. \quad (4)$$

Из (4) получаем:

$$\left(\mu I_n + \frac{\partial I_n}{\partial x_n} \right) = \frac{\text{const}}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-x_n^2/4Dt}. \quad (5)$$

Логарифмирование (5) дает

$$\ln \left(\mu I_n + \frac{\partial I_n}{\partial x_n} \right) = -\frac{1}{4Dt} x_n^2 + \text{const.} \quad (6)$$

В нашем случае вследствие малости μ γ -лучей (около $0,3 \text{ см}^{-1}$) в (6) величиной μI_n можно пренебречь. Следовательно,

$$\ln \frac{\partial I_n}{\partial x_n} = -\frac{1}{4Dt} x_n^2 + \text{const.} \quad (7)$$

Из (7) мы видим, что $\ln(\partial I_n / \partial x_n)$ является линейной функцией от x_n^2 . Тангенс угла α , образуемого этой линией с осью абсцисс, равен $1/4Dt$. Таким образом, мы получаем расчетную формулу

$$D = \frac{1}{4 \operatorname{tg} \alpha \cdot t}. \quad (8)$$

$\operatorname{tg} \alpha$ определялся в настоящей работе из графика $\ln(\partial I_n / \partial x_n) = f(x_n^2)$. Величины $\ln(\partial I_n / \partial x_n)$ при различных значениях x_n определялись также графически из кривых $I_n = f(x_n)$, строившихся для образцов, отжигавшихся при различных температурах. Относительная ошибка определения величины D описанным методом не превышала 25—30% от среднего 4—5 измерений.

Заметим, что вышеописанный метод может применяться также и при использовании β -излучающих радиоактивных изотопов. В этом случае при вычислении величины D необходимо применить уравнение (6), если максимальная энергия излучения лежит в пределах 0,25—1,00 мэв.

Результаты и их обсуждение. Коэффициент самодиффузии кобальта был измерен при температурах 1000, 1050, 1100, 1200 и 1300° С. Данные этих измерений представлены в табл. 1 и на рис. 1. Из рисунка видно, что полученные численные значения коэффициента самодиффузии кобальта хорошо укладываются на прямую линию в координатах $\ln D, 1/T$, что свидетельствует об экспоненциальном характере зависимости D от температуры. На основании этих данных мы получаем, что энергия активации самодиффузии кобальта равна 62000 кал/г-ат, а предэкспоненциальный множитель $D_0 = 0,2 \text{ см}^2/\text{сек}$.

Таким образом, температурная зависимость коэффициента самодиффузии кобальта, по нашим данным, выражается уравнением

$$D = 0,2 e^{-62000/RT} \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Из литературы (3) известно, что для ряда чистых металлов соблюдается простое соотношение между энергией самодиффузии Q и температурой плавления T_n ($Q = 40 T_n$). Эта формула является удобным выражением для проверки предположения о равенстве коэффициентов самодиффузии металлов при температуре их плавления, с одной стороны, и проверки теоретических расчетов величин D с опытными данными, с другой. Проверка приводит к положительным результатам, если Q , вычисленное по формуле $Q = 40 T_n$, совпадает с опытными данными. Такого рода проверки теории диффузии на металлах железной группы не было. Поэтому большой интерес представляет это сделать для кобальта. В этом случае мы имеем $Q = 40 \cdot 1755 \cong 70000$. Из опытов, проведенных нами, $Q = 62000 \text{ кал/г-атом}$. Таким образом, мы имеем расхождение в данных теории и эксперимента, лежащее в пределах 11%. Учитывая возможную точность экспериментального определения величины D , совпадение данных можно считать удовлетворительным. Следовательно, мы можем заключить, что закономерность, касающаяся постоянства коэффициента самодиффузии для меди, свинца и золота при их температуре плавления, подтверждается и данными по измерению самодиффузии кобальта.

Таблица 1

1000° С		1050° С		1100° С		1200° С		1300° С	
№ обр.	D , см ² /сек	№ обр.	D , см ² /сек	№ обр.	D , см ² /сек	№ обр.	D , см ² /сек	№ обр.	D , см ² /сек
1	$8,2 \cdot 10^{-12}$	51	$8,4 \cdot 10^{-12}$	17	$3,4 \cdot 10^{-11}$	29	$1,7 \cdot 10^{-10}$	—	—
25	$8,8 \cdot 10^{-12}$	71	$13,3 \cdot 10^{-12}$	18	$3,7 \cdot 10^{-11}$	30	$1,4 \cdot 10^{-10}$	—	—
16	$9,1 \cdot 10^{-12}$	79	$9,8 \cdot 10^{-12}$	20	$3,3 \cdot 10^{-11}$	34	$1,6 \cdot 10^{-10}$	52	$5,0 \cdot 10^{-10}$
32	$6,8 \cdot 10^{-12}$	37	$13,8 \cdot 10^{-12}$	22	$3,5 \cdot 10^{-11}$	15	$2,0 \cdot 10^{-10}$	60	$7,3 \cdot 10^{-10}$
—	—	73	$13,8 \cdot 10^{-12}$	28	$5,1 \cdot 10^{-11}$	46	$1,4 \cdot 10^{-10}$	—	—
—	—	59	$13,0 \cdot 10^{-12}$	—	—	69	$1,2 \cdot 10^{-10}$	—	—
—	$8,2 \cdot 10^{-12}$	—	$1,2 \cdot 10^{-11}$	—	$3,8 \cdot 10^{-11}$	—	$1,8 \cdot 10^{-10}$	—	$6,1 \cdot 10^{-10}$

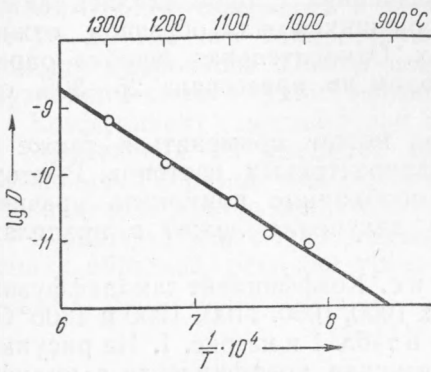


Рис. 1

Из данных по определению коэффициентов самодиффузии цветных металлов следует (4), что отношение энергии активации самодиффузии к энергии связи атомов в кристаллической решетке для металлов, имеющих решетку гранцентрированного куба, в пределах точности эксперимента равно приблизительно 0,67. В нашем случае, если принять энергию связи атомов E равной 85000 кал/г-атом, получаем $Q/E = 0,73$. На основании этого можно сделать вывод, что и в случае самодиффузии кобальта отношение Q/E удовлетво-

рительно согласуется со значениями этого отношения для других металлов, имеющих гранцентрированную кубическую решетку. Интересно также отметить, что численное значение этого отношения в случае кобальта является таким же, как и в случае γ -железа.

После того, как было выполнено настоящее исследование, появились литературные данные о параметрах самодиффузии кобальта (5). Несмотря на различие в чистоте кобальта, применявшегося в этих исследованиях, в результатах мы имеем удовлетворительное согласие.

Заключение. Описана методика измерения коэффициентов диффузии в твердых телах, основанная на использовании искусственно-радиоактивных изотопов.

При помощи искусственно-радиоактивного изотопа кобальта Co^{60} определена температурная зависимость коэффициента самодиффузии кобальта, которая выражается уравнением: $D = 0,2e^{-62\ 000/RT}$ см²/сек. Определены отношения Q/E и Q/T_n для кобальта, которые соответственно равны 0,73 и 36.

Поступило
21 VII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Л. Грузин, Ю. В. Корнев и Г. В. Курдюмов, ДАН, 80, № 1, 49 (1951). ² С. G. Birchenal, R. G. Mehl, J. of Metals, Jan. 1950. ³ В. З. Бугаков, Диффузия в металлах и сплавах, 1949. ⁴ С. Д. Герцикен, И. Я. Дехтер, Вопросы физики металлов и металловедения, Киев, 1950, стр. 129—158. ⁵ Phys. Rev., 82, 1 (1951).