Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 6

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

П. Л. ГРУЗИН, В. Г. КОСТОГОНОВ и П. А. ПЛАТОНОВ

ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТОПА УГЛЕРОДА C^{14} ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ДИФФУЗИИ УГЛЕРОДА В СТАЛИ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 22 VI 1954)

В последние годы появился ряд работ, посвященных определению параметров диффузии углерода в аустените [1–3] и феррите [3–6]. Результаты определения параметров диффузии углерода, полученные разными авторами, в случае диффузии в аустените достаточно хорошо совпадают, а для диффузии в феррите значительно отличаются друг от друга. Так, в литературе приводятся значения для энергии активации Q от 16,8 ккал/г-ат [4] до 37 ккал/г-ат [5], а для предэкспоненциального множителя D_0 от 0,0005 до 165 см^2/сек [5]. Поэтому нам казалась оправданной постановка исследования по разработке и применению метода измерения коэффициентов диффузии, основанного на использовании искусственно-радиоактивного изотопа углерода C^{14}. Преимуществами такого метода должны быть высокая чувствительность и возможность проведения опытов в условиях низкой концентрации углерода, что значительно упрощает также изучение концентрационной зависимости параметров диффузии углерода, поскольку разность концентраций в диффузионном слое при этом может быть весьма малой — порядка сотых долей процента и меньше.

Разработка метода велась при измерениях диффузии углерода в γ-железе. Это представляло интерес как с точки зрения сравнения получаемых новым методом данных с известными, так и с точки зрения уточнения последних.

В литературе [7–9] описан ряд методов измерения коэффициентов диффузии, основанных на применении радиоактивных изотопов различных элементов, однако ни один из них не может быть использован при изучении диффузии углерода в стали. Поэтому главной целью настоящего исследования была разработка метода измерения коэффициента диффузии.

В опытах по диффузии весьма существенным является создание источника диффузии в соответствии с условиями эксперимента и свойствами диффундирующего элемента. Этим определяются граничные условия для решения уравнения диффузии, а следовательно, и вид расчетных формул. При использовании радиоактивных изотопов металлов измерения чаще всего ведутся при условиях, когда источником диффузии является плоский тонкий слой. При диффузии углерода такой вариант метода также можно осуществить, но в несколько измененном виде. Главным отличием здесь является то, что концентрация радиоактивного углерода в источнике диффузии в направлении диффузионного потока представляет собой переменную величину. Добиться постоянной концентрации, как в случае диффузии металлов, здесь затруднительно.

В наших опытах источник диффузии создавался путем кратковременной цементации смесью, содержавшей радиоактивный изотоп углерода C^{14}.

Послойный радиометрический анализ цементованного слоя показал, что распределение концентрации радиоактивного углерода выразится соотношением (см. кривую *3* рис. 1)

$$c(x, 0) = A_1 \exp(-\alpha_1 x). \qquad (1)$$

Очевидно, что, подвергнув такие образцы с известным распределением углерода диффузионному нагреву при определенной температуре и изучив полученное перераспределение углерода, мы сможем определить коэффициент диффузии. Для этого необходимо найти расчетные формулы, соответствующие нашим условиям эксперимента. (Существенно, чтобы отжиг производился в условиях, исключающих обезуглероживание поверхности образцов.)

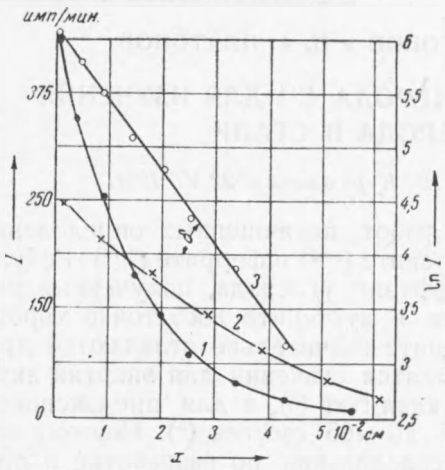


Рис. 1. Распределение углерода в поверхностном слое образца, найденное по данным измерения радиоактивности образца: *1* – до диффузионного отжига; *2* — после отжига при 600°, 25 мин.; *3*—до отжига, в полулогарифмическом масштабе

При получении расчетной формулы мы исходили из уравнения диффузии в форме, не учитывающей зависимости коэффициента от концентрации. Действительно, как показал спектральный анализ, разность между содержанием углерода в сердцевине образца и в полученном «цементованном» слое не более 0,02%.

Решение уравнения диффузии дает распределение радиоактивных атомов углерода в образце после диффузионного отжига в виде соотношения

$$i(x, t) = \frac{A_1}{2} e^{\beta^2} \left\{ e^{-\alpha_1 x} \operatorname{erfc}\left(\beta - \frac{\alpha_1 x}{2\beta}\right) + e^{\alpha_1 x} \operatorname{erfc}\left(\beta + \frac{\alpha_1 x}{2\beta}\right) \right\}, \qquad (2)$$

где $\beta = \alpha_1 \sqrt{Dt}$. Аналогичное соотношение получается для удельных активностей.

Измеряемая после снятия слоев интегральная активность образца может быть записана в виде

$$I_n = \int_{x_n}^{x_n+\lambda} i(x, t)\, e^{-\mu(x-x_n)}\, dx, \qquad (3)$$

где x_n — толщина n-го снятого слоя; μ — коэффициент поглощения излучения в образце; λ — максимальный пробег β-частиц в образце.

Подставляя в (3) вместо $i(x, t)$ его значение, полученное из уравнения диффузии, и интегрируя, находим величину интегральной активности. Для нашего случая (опуская множитель, не зависящий от x) при значениях μ, α_1, β и λ: $\mu = 2 \cdot 10^3$ см$^{-1}$, $\alpha_1 \cong 70$ см$^{-1}$, $\beta \cong 1$, $\lambda = 3 \cdot 10^{-3}$ см, с точностью до множителя, не зависящего от x_n, имеем

$$I_n = e^{-\alpha_1 x_n} \operatorname{erfc}\left(\beta - \frac{\alpha_1 x_n}{2\beta}\right) + \frac{\mu + \alpha_1}{\mu - \alpha_1} e^{\alpha_1 x_n} \operatorname{erfc}\left(\beta + \frac{\alpha_1 x_n}{2\beta}\right). \qquad (4)$$

В целях исключения ошибки, вносимой при определении постоянного множителя, брались отношения I_n / I_m:

$$\frac{I_n}{I_m} = \frac{e^{-\alpha_1 x_n}\operatorname{erfc}\left(\beta - \frac{\alpha_1 x_n}{2\beta}\right) + \frac{\mu+\alpha_1}{\mu-\alpha_1} e^{\alpha_1 x_n}\operatorname{erfc}\left(\beta + \frac{\alpha_1 x_n}{2\beta}\right)}{e^{-\alpha_1 x_m}\operatorname{erfc}\left(\beta - \frac{\alpha_1 x_m}{2\beta}\right) + \frac{\mu+\alpha_1}{\mu-\alpha_1} e^{\alpha_1 x_m}\operatorname{erfc}\left(\beta + \frac{\alpha_1 x_m}{2\beta}\right)}. \quad (5)$$

Такие отношения вычислялись для целочисленных значений $\alpha_1 x_n$ и $\alpha_1 x_m$ ($\alpha_1 x_j = j$, где $j = 1, 2, \ldots, n, \ldots$) и строились номограммы $I_n / I_m = f(\beta)$ (см. рис. 2). При помощи номограмм по экспериментально полученным значениям I_n / I_m находилось β и определялся коэффициент диффузии.

Порядок вычислений состоит в следующем. Из начального распределения радиоактивных атомов углерода, представленного на рис. 1, коэффициент α_1 в выражении (1) определяется как tg δ. Распределение углерода после отжига образца при температуре 600° в течение 25 мин. (кривая *2* рис. 1) позволяет вычислить отношения I_n / I_m. По соответствующим кривым (см. рис. 2) находим значение β. Из средних значений β определяется коэффициент диффузии D. При расчете D для каждого образца бралось не менее 5 комбинаций I_n / I_m. В табл. 1 и 2 даны средние значения коэффициентов диффузии.

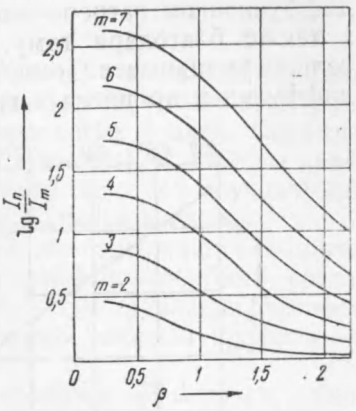


Рис. 2. Номограммы $I_n / I_m = f(\beta)$ для $n = 1$ и $m = 1, 2, 3, \ldots 7$ (α) = 69 см$^{-1}$

Для измерения коэффициента диффузии углерода в железе брались прутки технического железа состава (в вес. %): C — 0,02; Si — 0,04; S — 0,014; P — 0,002. Из прутков были изготовлены образцы в виде пластинок размерами 12 × 12 × 8 мм. В контейнеры со смесью соединения $BaCO_3$, содержащего радиоактивный углерод, и активированного угля помещалось по два образца («рабочий» образец и «образец-свидетель»). Контейнеры с образцами запаивались в откачанные кварцевые ампулы и для создания у образцов поверхностного науглероживания выдерживались в печи в течение 4 мин. при температуре печи 1200°. При этом у обоих образцов получалось одинаковое распределение углерода в поверхностном слое. Для определения коэффициента α_1, входящего в выражение (1), производился послойный радиометрический анализ образцов-свидетелей. Рабочие образцы омеднялись в цианистом электролите и затем подвергались диффузионному отжигу в вакууме. Отжиг проводился в интервалах температур 350—850° и 900—1050°. Время отжига менялось, соответственно, от 12 час. до 10 мин. и от 30 до 10 мин.

Таблица 1

Коэффициенты диффузии углерода в аустените

Т-ра отжига в °С	900	940	980	1020	1050
$D \cdot 10^8$ см^2/сек	9,5	15,5	19	32	48

Таблица 2

Коэффициенты диффузии углерода в феррите

Т-ра отжига в °С	350	500	600	650	700	725	750	800	850
$D \cdot 10^8$ см^2/сек	0,095	2,5	11,5	17,4	30	51	59	74,5	141

После диффузионного отжига при помощи торцевого счетчика и обычной радиометрической аппаратуры проводился послойный анализ активности образцов, находились отношения I_n / I_m и определялись коэффициенты диффузии.

По результатам, приведенным в табл. 1, была найдена температурная зависимость коэффициента диффузии углерода в аустените (см. рис. 3), которая может быть записана в виде

$$D = 0{,}1e^{-32400/RT} \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Полученные результаты хорошо согласуются с данными работ М. Е. Блантера ($Q = 31$, $D_0 = 0{,}04$ ([2])) и Уэллса и Мэла ($Q = 32$, $D_0 = 0{,}07$ ([1])), что говорит о достаточной точности полученных значений параметров диффузии углерода в аустените.

Определение коэффициента диффузии углерода в аустените могло служить проверкой предложенного метода изучения диффузии. Применение этого метода для изучения диффузии углерода в феррите должно дать еще более надежные результаты, так как в этом случае при диффузионном нагреве в образце не происходит фазового превращения, а также благодаря тому, что при низких температурах отжига значительно уменьшается ошибка за счет измерения времени и протекания диффузии в процессе нагрева и охлаждения образца.

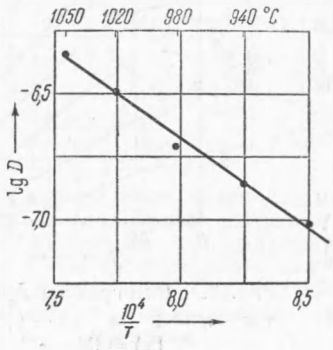


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента диффузии углерода в γ-железе

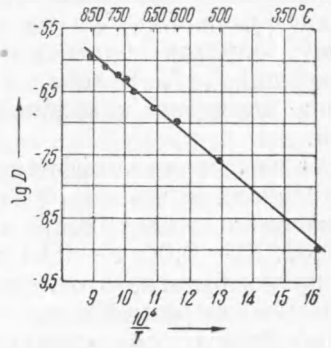


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента диффузии углерода в α-железе

По результатам, приведенным в табл. 2, построена температурная зависимость коэффициента диффузии углерода в феррите (см. рис. 4), которая в широком интервале температур может быть выражена уравнением

$$D = 6{,}2 \cdot 10^{-3} e^{-19200/RT} \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Описанный метод определения коэффициента диффузии, обладая большей чувствительностью, чем другие ([5]), при построении концентрационной кривой, в то же время не требует специальных предположений о механизме диффузии ([6]) или знания диаграммы состояния ([3]). Поэтому результаты, полученные этим методом, должны обладать наибольшей достоверностью. Метод может быть широко применен при изучении влияния легирующих элементов на диффузию углерода в феррите и аустените.

Институт металловедения и физики металлов
Центрального научно-исследовательского
института черной металлургии

Поступило
20 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] C. Wells, J. of Metals, **188**, No. 3, 553 (1950). [2] М. Е. Блантер, ЖТФ, **17**, 11, 1331 (1947). [3] М. А. Кришталь, ЖТФ, **23**, 7, 1175 (1953). [4] J. K. Stanley, Bull. Am. Phys. Soc., **24**, № 3, 8 (1949). [5] J. K. Stanley, J. of Metals, **187**, № 10, 752 (1949). [6] C. A. Wert, Phys. Rev., **79**, № 4, 601 (1950). [7] А. М. Загрубский, Изв. АН СССР, сер. физ., **2**, № 6, 905 (1937). [8] П. Л. Грузин, Проблемы металловедения и физики металлов, **3**, 1952. [9] А. А. Лбов, Усп. физ. наук, **42**, 3, 409 (1950).