Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ЖУХОВИЦКИЙ и В. А. ГЕОДАКЯН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ НА ОСНОВЕ АБСОРБЦИИ β-ИЗЛУЧЕНИЯ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 9 XII 1954)

Знание характеристик диффузии в твердых сплавах существенно при решении ряда задач приготовления материала, обладающего заданными свойствами. Применение искусственно-радиоактивных веществ облегчило измерение этих характеристик. В последние годы появилось большое число работ, посвященных различным методикам измерения коэффициентов диффузии на основе применения радиоактивных веществ (1).

Однако все известные методики обладают существенными недостатками. Большая группа методик содержит трудоемкую операцию разделения образца на слои. Применение другой группы методик (метод продольного разреза) осложнено чрезмерными требованиями к точности измерения расстояний.

Представляют интерес абсорбционные методики, использующие изменение поглощения излучений при диффузии. Основным недостатком различных вариантов абсорбционной методики является неточное описание зависимости поглощения от расстояния. Действительно, для β-лучей принимается закон Бэра, что совершенно неверно для случая смешанного спектра и неточно для простого. Этим недостатком обладает и методика, недавно описанная П. Л. Грузиным и Д. Ф. Литвиным (2), содержащая в то же время полезное указание о целесообразности использовать в качестве свидетеля γ-излучение. Одним из нас совместно с С. Н. Крюковым разработана методика „тонкого слоя", не требующая вообще знания законов поглощения (3). Этот метод требует, однако, приготовления тонких образцов, что затруднительно для хрупких материалов и может вызвать в отдельных случаях сомнения о сохранении в образце структуры материала.

Представляет интерес рассмотреть возможность развития абсорбционной методики, обладающей преимуществами методики „тонких слоев", но осуществляемую на „толстом" слое. Изложение такой методики и является предметом этой статьи. Метод должен основываться на измерении падения активности, вызванного диффузией радиоактивного вещества внутрь толстого слоя. Наряду с этой величиной должна быть использована какая-то характеристика поглощения и рассеяния излучения в веществе. Коэффициент поглощения μ в законе Бэра не передает правильно это явление. Непосредственное измерение функции $\varphi(x)$, передающей уменьшение излучения, вызванное проникновением излучателя на глубину x, весьма затруднительно. Наиболее рационально использовать следующую интегральную характеристику поглощения и рассеяния:

$$A_0 = \int_0^\infty \varphi(x)\,dx;$$

эта величина не связана с какими-либо предположениями о природе поглощения или рассеяния. Она легко экспериментально определяется, поскольку связана с излучением образца с равномерно распределенным радиоактивным веществом. Величина $A_0/\sqrt{Dt}$ (здесь D — коэффициент диффузии, t — время отжига) является целесообразной безразмерной независимой переменной, от которой должно зависеть уменьшение активности (I_t/I_0).

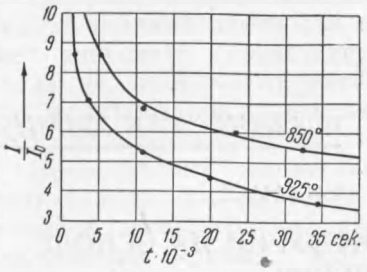


Рис. 1

Если на поверхность полубесконечного слоя нанесено количество вещества, q, то, как известно, концентрация C как функция времени и глубины выразится следующим образом ([4]):

$$C(x, t) = \frac{q}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}. \qquad (1)$$

В соответствии с изложенным выше

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{\rho\sqrt{\pi Dt}} \int_0^\infty e^{-x^2/4Dt} \varphi(x)\, dx, \qquad (2)$$

где $\rho = \varphi(0)$ учитывает эффект отражения.

Будем искать решение для больших времен. Разложив экспоненциальную функцию в ряд, получим

$$\frac{I}{I_0} = \frac{A_0}{\rho\sqrt{\pi Dt}} - \frac{A_2}{4\sqrt{\pi}(\sqrt{Dt})^3} + \frac{A_4}{32\sqrt{\pi}(\sqrt{Dt})^5} - \ldots; \qquad (3)$$

здесь A_n—соответствующий момент функций φ, $A_n = \int_0^\infty x^n \varphi(x)\, dx$. Для достаточно больших времен можно ограничиться первым членом этого разложения. Тогда D межет быть определено из графика $I/I_0 - 1/\sqrt{t}$.

Выполнение линейности на графике подтверждает осуществление соответствующей асимптотической зависимости, т. е. достаточность взятых времен отжига. Момент наступления линейности зависит, очевидно, от величин D и A_0.

Величина A_0 зависит от интенсивности поглощения и будет убывать вместе с ней. Поэтому для сильно поглощающегося излучения асимптотическая зависимость будет наступать значительно раньше. Поскольку не сделано никаких предположений о природе $\varphi(x)$, для уменьшения продолжительности опыта можно выделить для наблюдения мягкую часть β-спектра. Это достигается использованием соответствующих фильтров.

Отметим, наконец, что энергия активации может быть определена следующим весьма простым способом, также не содержащим каких-либо предположений о природе поглощения. Из соображений размерности следует, что I/I_0 должно зависеть от произведения Dt. Поэтому, если при двух температурах за разные промежутки времени I/I_0 достигает одинакового значения, то это означает постоянство произведения Dt. Из равенства $D_1 t_1 = D_2 t_2$ легко определить энергию активации.

Мы проверили новую методику измерения диффузионных характеристик на примере самодиффузии серебра. Для этого случая имеются данные для сравнения ([3,5]), кроме того, Ag^{110} обладает сложным спектром, что делает неприменимым обычный вариант абсорбционного метода.

Используемое серебро очищалось известными химическими методами (6). Спектральный анализ показал наличие лишь следов Cu и Si. Радиоактивное серебро наносилось электролизом. Счет активности производился на торцовом счетчике. Образцы имели размеры 0,5××0,5×0,1 см. Опыты проводились при пяти температурах: 925, 900, 850, 800, 750°. Диффузионный отжиг проводился в вакууме порядка 10^{-3} мм рт. ст. Температура поддерживалась постоянной с точностью до 1°.

На рис. 1 представлены результаты непосредственного измерения падения активности с диффузионным отжигом для двух температур. Для того чтобы исключить ошибки, связанные с потерями на испарение и т. п., мы регистрировали отношение β-излучения к γ-излучению. Для этого измерялось излучение без фильтра $(I_\beta + I_\gamma)$ и с фильтром (I_γ) и вычислялось отношение $I = \frac{(I_\beta + I_\gamma) - I_\gamma}{I_\gamma} = \frac{I_\beta}{I_\gamma}$. По оси ординат на рис. 1 отложено отношение величины I к ее значению для начального момента времени (I/I_0). Варьируя толщину фильтра, можно выбирать различную часть β-спектра. Приведенные графики получены с алюминиевым фильтром толщиной в 22 мг/см².

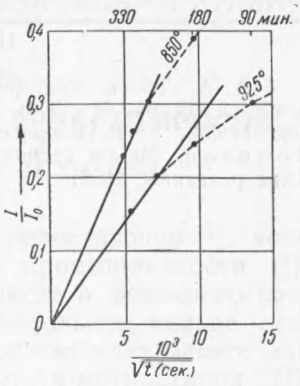


Рис. 2

На рис. 2 представлены в координатах $I/I_0 - 1/\sqrt{t}$ результаты измерений для двух температур.

Для вычисления коэффициента диффузии было проведено измерение величины A_0. Для этого образец после диффузионных опытов расплавлялся и сплющивался в прессформе. A_0 вычислялось по формуле

$$A_0 = \Delta \frac{I_\infty}{I_0} \rho; \qquad (4)$$

здесь Δ — толщина образца, I_∞ — отношение его β- и γ-активностей (измерения проводятся с тем же фильтром). (Значение I_0 указывалось выше.)

Если обозначить через m угловой коэффициент асимптотической прямой $I/I_0 - 1/\sqrt{t}$, то из уравнения (3) и (4) следует, что

$$D = \frac{I_\infty^2 \Delta^2}{I_0^2 \pi m^2}.$$

Вычисленные по этому уравнению значения D собраны в табл. 1.

Таблица 1

t°C	925	900	850	800	750
D см²/сек	$3{,}3 \cdot 10^{-9}$	$2{,}2 \cdot 10^{-9}$	$9{,}2 \cdot 10^{-10}$	$3{,}7 \cdot 10^{-10}$	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$

Полученным результатам отвечает значение $D_0 = 0{,}53$ см²/сек и $Q = 45\,000$ кал/моль, что находится в хорошем согласии с данными Джонсона (5) ($D_0 = 0{,}895$ см²/сек, $Q = 45\,950$ кал/моль) и Крюкова и Жуховицкого ($D_0 = 1{,}8$ см²/сек, $Q = 47\,400$ кал/моль).

Непосредственное определение энергии активации по рис. 1 на основе постоянства произведения Dt при постоянстве I/I_0 приводит к значению $Q = 45\,900$ кал/моль.

Точность изложенного в работе метода, как и для других вариантов абсорбционного метода, в основном определяется точностью, с какой

поддерживается постоянство температуры при диффузионном отжиге. Важной особенностью метода является правильный подбор фильтра, позволяющий за короткое время получить асимптотическое выражение для падения активности.

Московский институт стали
им. И. В. Сталина

Поступило
16 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Лбов, Усп. физ. наук, **42**, 409 (1950). [2] П. Л. Грузин, Д. Ф. Литвин, ДАН, **94**, 41 (1954). [3] С. Н. Крюков, А. А. Жуховицкий, ДАН, **90**, 380 (1953). [4] Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, М., ИЛ, 1948. [5] W. A. Johnson, Metals Technology, 1272 (1941). [6] Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы, 1936.