

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ДИФфуЗИИ В ТВЁРДЫХ ТЕЛАХ****А. А. Лбов**

Диффузионные процессы играют чрезвычайно важную роль в ряде областей техники, в частности в металлургии, и, следовательно, знание скорости диффузии при тех или иных условиях помогает металлургам создавать новые виды сплавов с требуемыми свойствами.

С диффузией из внешней среды в металл связаны цементация, азотирование, цианирование и т. п. К числу процессов, обратных по направлению диффузии, принадлежат обезуглероживание сталей, испарение цинка из латуни и др. Процессы превращения эвтектоида в твёрдый раствор (например, аустенитно-перлитные превращения в сталях), спекание порошков (металлокерамика, в частности получение сверхтвёрдых сплавов), сварка и спайка металлов и многие другие процессы также в той или иной мере связаны с диффузией.

С другой стороны, знание скорости диффузии и влияния на неё таких факторов, как температура, величина зерна кристаллита, концентрация различных видов атомов (например, влияние атомов никеля на скорость диффузии углерода в стали и наоборот), отношение атомных радиусов диффундирующего элемента и элемента среды, тип кристаллической решётки (способ упаковки атомов, плотность), кристаллографическое направление (анизотропия), мозаичность, зоны, искажённые пластической деформацией, и тому подобное, даёт возможность физикам выявлять природу твёрдых тел как кристаллических, так и аморфных.

Наиболее простым видом диффузии является самодиффузия, т. е. перемещение атомов какого-либо вещества в кристаллической решётке (в случае кристаллических тел) того же вещества. Это наиболее «чистый» случай диффузии. Поэтому именно изучение самодиффузии представляет собой значительный теоретический интерес для выяснения механизма диффузии. Кстати, самодиффузия представляет и техническую ценность, так как она лежит в основе таких явлений, как рекристаллизация и ползучесть.

Диффузия может происходить (рис. 1) как по поверхности твёрдого тела (поверхностная диффузия), так и в его объёме (объёмная диффузия). В последнем случае диффузия возможна

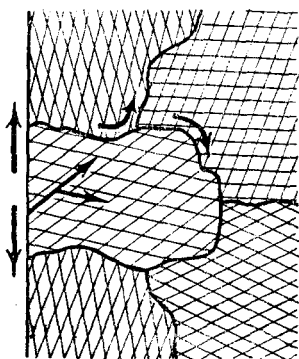


Рис. 1. Возможные пути диффузии в поликристаллическом теле.

как через решётку кристаллита (зерна), так и по границам, разделяющим кристаллиты (в случае поликристаллических тел, каковыми являются все металлы). При постоянной температуре наибольшую скорость имеет поверхностная диффузия, наименьшую — диффузия через зерно.

Скорость диффузии данного типа атомов в данной среде при данной температуре определяется величиной коэффициента диффузии D .

При температурах, далёких от точки плавления, диффузия в твёрдых телах является процессом чрезвычайно медленным. Повышение температуры резко ускоряет диффузию — это происходит вследствие увеличения амплитуд колебаний атомов. Зависимость коэффициента диффузии D от абсолютной температуры T выражается соотношением:

$$D = Ae^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (1)$$

где Q — энергия активации («разрыхления»), R — универсальная газовая постоянная, A — некоторая постоянная величина (равная D при $T = \infty$). Эта зависимость была впервые найдена на основании экспериментальных данных, а потом была получена Я. И. Френкелем из самых общих соображений теории. Для отыскания значений A и Q из опытных данных удобно воспользоваться следующим приёмом. Логарифмируя выражение (1), имеем:

$$\ln D = \ln A - \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (2)$$

Если построить теперь на основании опытных данных зависимость $\ln D$ от $\frac{1}{T}$, то отрезок, отсекаемый на оси ординат прямой, выражающей эту зависимость, равен $\ln A$, а тангенс угла наклона этой прямой — величине $\frac{Q}{R}$. Можно найти Q и другим путём, зная два значения коэффициента диффузии D_1 и D_2 при различных температурах T_1 и T_2 . Действительно,

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{e^{-\frac{Q}{RT_2}}}{e^{-\frac{Q}{RT_1}}},$$

откуда

$$Q = \frac{\lg \frac{D_2}{D_1}}{0,218 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}. \quad (3)$$

Все методы по определению коэффициентов диффузии основаны на измерении концентрации продиффундировавших атомов в различных участках образца. В случае диффузии инородных атомов это не связано с какими-нибудь принципиальными трудностями и может быть осуществлено методами микрохимии, спектрального анализа, рентгеноструктурного анализа, оптическими и некоторыми другими методами. В случае самодиффузии все эти методы непригодны, ибо самодиффузия не нарушает однородности вещества.

Делались попытки найти скорость самодиффузии, исходя из предположения, что скорость диффузии атомов данного элемента в металл близка к скорости диффузии в него атомов некоторых других элементов^{42—45}. Так, например, делались попытки найти коэффициент самодиффузии меди, используя атомы Be, Sn, Zn, Si (рис. 10). Это привело к неверным результатам, так как скорость самодиффузии меньше, чем скорость диффузии инородных атомов, вследствие того, что решётка вокруг инородного атома искажена и, следовательно, его энергия активации меньше, чем в случае самодиффузии. Например⁴², при 165° С $D_{\text{Au в Pb}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сутки}$, а $D_{\text{Pb в Pb}} = 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сутки}$.

За самые последние годы были выполнены работы^{58, 59} по определению коэффициента самодиффузии меди с помощью изучения изменения формы отдельных сферических частиц меди (диаметром 500—600 микрон) при их слипании, основанном на объёмной диффузии, благодаря выдержке этого порошка при высокой температуре (700—900° С) в течение 40—50 часов. Измеряя поверхностные радиусы «слипшихся» частиц при различных временах нагревания и температурах, были определены коэффициенты самодиффузии меди. Теория этого явления дана Я. И. Френкелем⁵⁷.

Однако наиболее радикальное разрешение трудностей, возникающих при изучении самодиффузии, следовало искать в разработке способа различения диффундирующих атомов от атомов среды, в которой происходит самодиффузия. Такую возможность даёт применение так называемого метода «меченых» атомов. Начиная с 20-х годов XX века метод «меченых» атомов, основанный на использовании радиоактивных изотопов, начинает прочно завоевывать себе позиции среди других методов исследования.

Открытие явления искусственной радиоактивности дало мощный толчок его дальнейшему развитию, и сейчас он широко применяется в биологии, медицине, физике, геологии и т. д. В этой статье речь будет идти лишь о применении радиоактивных индикаторов

для определения скорости диффузии и, особенно, скорости самодиффузии в твёрдых телах. Метод стабильных изотопов для изучения диффузии в твёрдых телах не применялся.

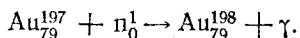
Искусственные радиоактивные изотопы для изучения диффузии впервые применил А. М. Заглубский^{1,2}, использовавший радиоактивный изотоп золота для изучения самодиффузии в золоте. Использование Г. Хевеши естественной радиоактивности является значительно менее ценным ввиду ограниченности числа естественных радиоактивных элементов. Почти единственными радиоактивными элементами, с которыми можно было вести такие измерения, оказались ThB, RaD, а также Po.

Общий принцип применения радиоактивных индикаторов для изучения скорости диффузии состоит в следующем. На образец изучаемого вещества наносятся атомы радиоактивного изотопа того вещества, скорость диффузии которого требуется определить. Приготовленный так образец подвергается продолжительному прогреву при высокой температуре, после чего с помощью детектора излучения изучают распределение радиоактивных атомов в образце, а уже зная распределение, находят коэффициент диффузии D . В качестве детекторов излучения могут быть использованы счётчики Гейгера-Мюллера, экраны из ZnS, фотопластинки и др. Сейчас ясно различаются три основных метода определения коэффициентов диффузии с помощью радиоактивных индикаторов; о них речь будет идти ниже.

1. МЕТОД СНЯТИЯ СЛОЁВ¹⁻¹¹

Метод основан на последовательном снятии слоёв с поверхности образца после процесса диффузии, протекавшего при некоторой температуре, и определении средней концентрации радиоактивного материала в слое в зависимости от местоположения этого слоя в образце.

Для определения коэффициента самодиффузии золота А. М. Заглубский^{1,2} применил радиоактивный изотоп Au^{198}_{79} . (Период полураспада $T_{1/2} = 65$ час.) Изотоп был получен путём бомбардировки стабильного золота нейтронами из радоно-бериллиевого источника по реакции:



На образец из радиоактивного золота наносился электролитически слой обычного золота (при этом образец вращался для получения равномерного слоя стабильного золота). После этого образец, состоящий из двух частей — радиоактивной и стабильной, помещался в печь и выдерживался некоторое время в условиях постоянной высокой температуры, при которой проходил процесс диффузии. Для измерения концентрации радиоактивного золота

в неактивном на разном расстоянии от поверхности раздела последовательным растворением в кислотах снимались три слоя. Затем производилось частичное выпаривание растворов, и из их остатков золото осаждалось при помощи FeSO_4 . Толщина снятых слоёв рассчитывалась по весу, что легко сделать, зная площадь пластинки и её удельный вес.

В результате были получены три фильтра с осадками, активность которых надо было измерить. Определялась относительная активность $\frac{C}{C_0}$, так как абсолютные измерения активностей счётчиком Гейгера-Мюллера производить трудно. Для измерения фильтр с осадком обёртывали непосредственно вокруг счётчика, поэтому в каждом случае геометрические условия опыта точно

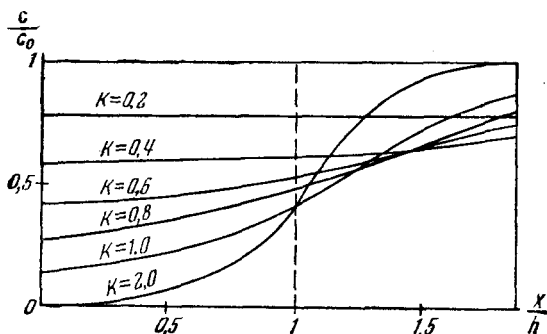


Рис. 2. График зависимости $\frac{C}{C_0}$ от $\frac{x}{h}$ для различных K .

воспроизводились. Число импульсов в минуту, как известно, пропорционально количеству радиоактивных атомов в осадке.

Расчёт производился следующим образом. Решение уравнения диффузии при соответствующих граничных условиях даёт:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{2} \left\{ \int_0^{\frac{h-x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy + \int_0^{\frac{h+x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy \right\}, \quad (4)$$

где C — концентрация продиффундировавших атомов (пропорциональная активности), h — полная толщина слоя нерадиоактивного золота и x — глубина залегания сравниваемого слоя.

На основании уравнения (4) строился график (рис. 2) зависимости $\frac{C}{C_0}$ от $\frac{x}{h}$ для различных K , где

$$K = \frac{h}{2\sqrt{Dt}}. \quad (5)$$

С помощью этого графика по измеренным значениям $\frac{C}{C_0}$ и $\frac{x}{h}$ находилось K и, зная h , а также время t , в течение которого протекал процесс диффузии, из соотношения (5) вычислялось D . Ошибка из-за конечности толщины снимаемого слоя составляла 1%, ибо все вышеприведённые формулы верны для слоёв бесконечно малой толщины. Так были найдены коэффициенты диффузии для нескольких образцов, выдержанных при различных температурах.

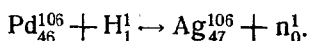
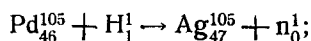
Как и следовало ожидать согласно уравнению (2), все экспериментальные точки легли на прямую линию, выражающую зависимость $\ln D$ от $\frac{1}{T}$, откуда уже легко было найти A и Q указанным выше способом. В результате получилось:

$$D_{\text{Au в Au}} = 1,36 \cdot 10^4 e^{-\frac{53000}{RT}} \text{ см}^2/\text{сутки}.$$

Метод снятия слоёв в несколько другом варианте был применён для определения коэффициента самодиффузии серебра⁶. Радиоактивное серебро, состоящее из смеси двух изотопов

$$\text{Ag}_{47}^{105} (T_{1/2} = 45 \text{ дней}) \text{ и } \text{Ag}_{47}^{106} (T_{1/2} = 8,2 \text{ дня})$$

было получено бомбардировкой палладия протонами на циклотроне по реакциям:



Радиоактивное серебро химически отделялось от палладия, и из него готовился электролитический раствор; затем, используя обычную гальванотехнику, слой радиоактивного серебра толщиной 0,0004 см наносился на одну из сторон серебряного диска. Диск готовился из химически чистого серебра (наибольшую концентрацию имела примесь меди — 0,04%). Второй такой же диск прижимался к активной стороне первого диска, и затем приготовленный так образец помещался в кварцевую трубку (воздух из которой был тщательно выкачан) и вносился в электрическую печь для диффузионного прогрева, продолжавшегося, например, при температуре 876°С в течение 4,78 дня.

После прогрева производилось (с помощью токарного станка) снятие слоёв, параллельных радиоактивной прослойке. Эти снятые слои толщиной от 0,05 до 0,13 мм растворялись в HNO_3 и радиоактивность растворов измерялась с помощью жидкостного стеклянного счётчика Гейгера-Мюллера.

Экспериментальные ошибки были небольшими. Температура измерялась с точностью до 1°С, причём ошибка в измерении температуры вызывала ошибку в определении величины D около 2%. Ошибки в определении расстояний также составляли не более 2%. Ошибка в измерении активности счётчиком не превышала 1—2%.

Все эти ошибки вместе вызвали погрешность в определении D не более 3—4%.

Слой радиоактивного серебра, нанесённый на диск, был настолько тонок, что решение уравнения диффузии, удовлетворяющее соответствующим граничным условиям, могло быть записано в виде

$$C = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}, \quad (6)$$

где x — расстояние от радиоактивной прослойки.

Ошибка из-за пренебрежения конечностью толщины слоя радиоактивного серебра составляла величину, меньшую чем 1%.

Конечно, в этой работе, как и во всех других, было учтено понижение активности вследствие радиоактивного распада.

На рис. 3 кружками показаны результаты измерений. Сплошная кривая соответствует уравнению (6) с соответствующим значением коэффициента диффузии. Согласно между данными опыта и теоретической кривой свидетельствует, что уравнение диффузии хорошо описывает явление самодиффузии в твёрдом теле. Тот же факт, что обе стороны кривой симметричны относительно начальной плоскости, показывает, что оба диска были хорошо соединены между собой и процесс диффузии в них проходил симметрично. Предположение, что часть радиоактивных атомов остаётся «приклеенной» к начальной плоскости, неверно.

Кривая, приведённая на рис. 3, неудобна для вычисления коэффициента диффузии D . Поэтому, прологарифмировав выражение (6), находим:

$$\lg C = \lg \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} - 0,4343 \frac{x^2}{4Dt},$$

или

$$\lg C = \lg K - 0,1086 \frac{x^2}{Dt}. \quad (7)$$

Если $\lg C$ изобразить как функцию квадрата расстояния от радиоактивной прослойки, то экспериментальные точки должны

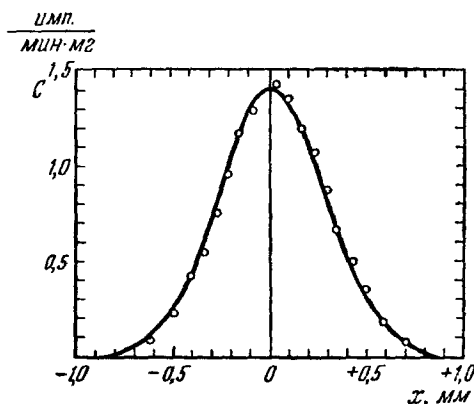


Рис. 3. Распределение радиоактивных атомов серебра в образце после прогрева при 876°C в течение 4,78 дня.

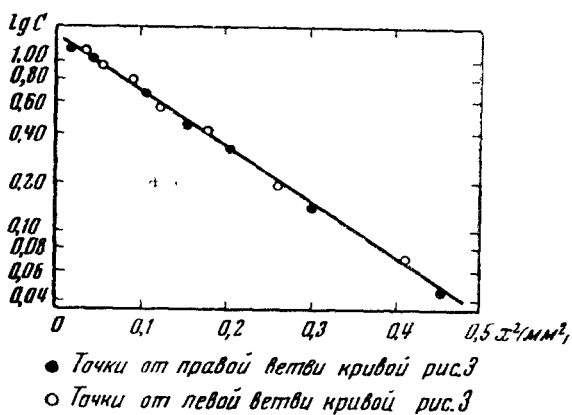


Рис. 4. Зависимость логарифма концентрации радиоактивных атомов серебра от квадрата глубины их проникновения.

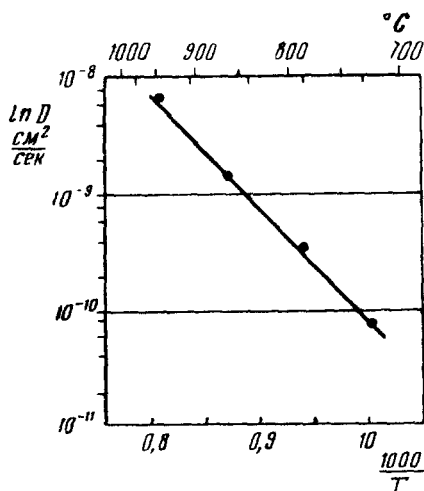


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии серебра.

располагаться вдоль прямой линии, что и получилось в действительности (рис. 4). Тангенс угла наклона этой прямой, согласно (7), равен

$$\operatorname{tg} \alpha = - \frac{0,1086}{Dt}, \quad (8)$$

и, так как время t известно, то D можно легко вычислить. Но коэффициент диффузии, вычисленный при некоторой температуре, больше истинного (при 950°C на 3,5%, а при 725°C на 2,6%) из-за термического расширения серебра и, следовательно, увеличения величины x^2 ; это должно быть учтено. Далее, чтобы найти A и Q , поступают так, как было описано выше. Зависимость $\ln D$ от $\frac{1000}{T}$ показана на рис. 5. Кружки соответствуют экспериментальным данным. В результате этой работы было установлено, что для серебра

$$D_{\text{Ag в Ag}} = 0,895 e^{-\frac{45\,950}{RT}} \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Методом снятия слоёв была выполнена и первая работа Г. Хевеши¹¹ по определению коэффициента самодиффузии свинца, с помощью его естественного радиоактивного изотопа RaD ($T_{1/2} = 22$ годам). Образец состоял из двух частей: одна из RaD и другая из обычного свинца. После нагревания при 280°C в течение 14 месяцев образец разрезался на четыре части, каждая из которых прокатывалась в фольгу, и их активности измерялись с помощью электрооскопа. В этой работе было лишь установлено, что

$$D_{\text{RaD в Pb}} < 0,0001 \text{ см}^2/\text{сутки.}$$

2. АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

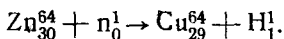
Если известен закон поглощения излучения индикатора в веществе образца, то коэффициент диффузии может быть определён без разрушения образца. Идея метода состоит в том, что по мере диффундирования атомов индикатора в тело образца меняется средняя длина пути, который должно пройти в веществе образца излучение этих атомов прежде, чем оно достигнет детектора. Это вызывает изменение общей активности образца, на основании чего и может быть найден коэффициент диффузии.

Так как законы поглощения α - и β -излучения в веществе различны, то, соответственно, несколько различны и пути практического осуществления абсорбционного метода. Рассмотрим оба случая отдельно.

а) Случай β -активного индикатора¹²⁻¹⁵.

Абсорбционный метод, основанный на знании коэффициента абсорбции β -излучения индикатора в веществе образца был применён для определения коэффициента самодиффузии меди¹³.

Радиоактивную медь Cu_{29}^{64} ($T_{1/2} = 12,8$ часа) получали из цинка, посредством бомбардировки последнего нейтронами из радоно-бериллиевого источника, по реакции:



Облученный образец растворялся в концентрированной соляной кислоте, и радиоактивная медь наносилась с помощью обычной гальванотехники на вращающийся диск из неактивной меди. Диск был приготовлен из спектроскопически чистой меди (из примесей наибольшая доля приходилась на цинк, которого было меньше чем 0,01%). Чтобы учесть эффект уменьшения активности из-за естественного радиоактивного распада, контрольный образец был оставлен без нагрева. Активность этого контрольного образца проверяли до и после измерения активности образца, подвергавшегося нагреванию. Точность счёта составляла 3%.

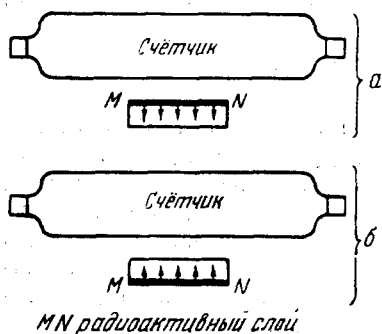


Рис. 6. Возможное расположение образца и счётчика.

Коэффициент абсорбции меди μ для β -частиц, испускаемых Cu_{29}^{64} , определялся следующим образом. Между активной стороной образца и счётчиком помещались медные фольги различной толщины и измерялось число импульсов в минуту при различных толщинах этих фольг. В результате полученных данных оказалось, что при наличии между активной стороной сектора и счётчиком

медной фольги толщиной 0,025 мм число импульсов в минуту уменьшается в 2 раза, откуда, согласно уравнению

$$N = N_0 e^{-\mu x}, \quad (9)$$

где N — число импульсов в минуту и x — толщина фольги, следует, что $\mu = 276 \text{ см}^{-1}$.

После измерения коэффициента абсорбции измерялась начальная активность N_1 образцов. Затем образцы подвергались прогреву при требуемых температурах в кварцевых трубках, из которых (во избежание окисления меди) в течение всего прогрева непрерывно откачивали воздух, поддерживая в них давление на уровне 10^{-4} мм рт. ст. Чтобы уменьшить испарение радиоактивной меди, в каждую кварцевую трубку помещалось по два образца так, чтобы они своими активными сторонами были прижаты друг к другу. Для остановки процесса интенсивной диффузии при высокой температуре в нужный момент кварцевые трубки с образцами погружали в бак с холодной водой, после чего

образцы из трубок вынимались и измерялась их новая активность N_2 . Вычисление D велось следующим образом. Отношение числа импульсов в минуту после диффузии N_2 к числу импульсов в минуту до начала диффузии N_1 является функцией коэффициента диффузии — D , коэффициента абсорбции — μ , толщины пластинки — l и времени — t , в течение которого проходил процесс диффузии, но время, коэффициент абсорбции и толщина пластинки известны, поэтому

$$\frac{N_2}{N_1} = f(D, \mu, l, t) = f(D), \quad (10)$$

т. е., зная $\frac{N_2}{N_1}$, мы сможем найти и D . Вид зависимости $\frac{N_2}{N_1}$ от D в случае расположения образца и счётчика, показанного на

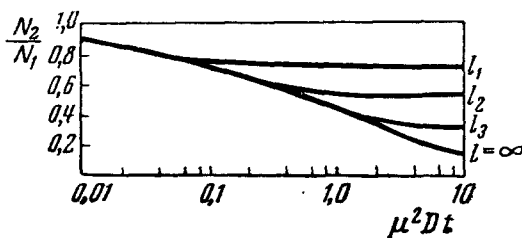


Рис. 7. Зависимость относительной активности от $\mu^2 D t$ в случае а (рис. 6).

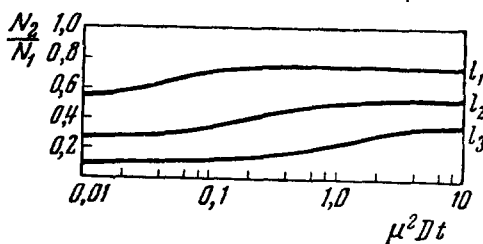


Рис. 8. Зависимость относительной активности от $\mu^2 D t$ в случае б (рис. 6).

рис. 6, а, при значительной толщине образца (достаточной для того, чтобы диффундирующие радиоактивные атомы не достигли противоположной стороны — практически $l > 3$ мм) будет следующий:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{\mu^2 D t} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{\mu^2 D t}} e^{-q^2} dq \right]. \quad (11)$$

Её график приведен на рис. 7, где, кроме кривой для $l = \infty$, нанесены также кривые для конечных значений l ($l_3 < l_2 < l_1$).

При расположении образца и счётчика, показанном на рис. 6, б, зависимость $\frac{N_2}{N_1}$ от D будет иной; для неё приводится только график (рис. 8). В этом случае необходимо, чтобы толщина

образца была небольшой, поэтому мы не видим на графике кривой, соответствующей значению $l = \infty$.

D можно найти и другим путём. Для этого строятся графики зависимости активности образца от времени его прогрева при постоянной температуре (т. е. при постоянном коэффициенте диффузии)

$$\frac{N_2}{N_1} = f(t). \quad (12)$$

Этот график, согласно уравнению (11), должен иметь почти такой же вид, как и график зависимости $f(D)$ на рис. 7. Было построено несколько таких кривых $f(t)$ для различных D .

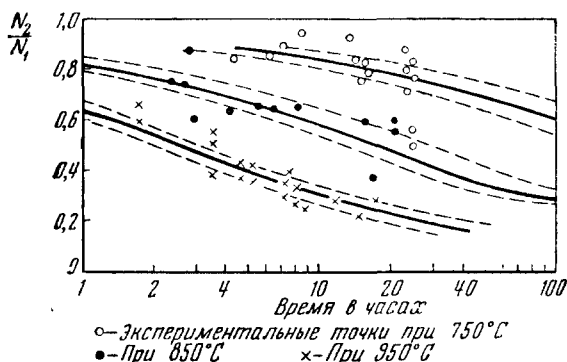


Рис. 9. Зависимость относительной активности от времени для некоторых коэффициентов диффузии.

Из измерений активности образца, выдерживаемого различное время при постоянной температуре, был получен ряд значений $\frac{N_2}{N_1} = f(t)$, которые наносились на тот же график. Затем подбирались та кривая $f(t)$, относительно которой экспериментальные точки располагались более симметрично, и по $f(t)$ определялся коэффициент диффузии D . Коэффициент самодиффузии меди и был найден этим путём.

Опыты велись на образцах одинаковой толщины при температурах 750, 850 и 950° С. На рис. 9 приведены все экспериментальные результаты и девять кривых $f(t)$, соответствующих различным D . Сплошными линиями показаны выбранные кривые. Оказалось, что коэффициенты диффузии, отвечающие этим кривым, обеспечивают прямолинейность зависимости $\ln D$ от $\frac{1}{T}$ (рис. 10).

В результате было получено:

$$D_{\text{Cu в Cu}} = 11 e^{-\frac{57200}{RT}} \text{ см}^2/\text{сек.}$$

С помощью этого метода были определены коэффициенты самодиффузии железа¹⁵ в феррите (α -фаза) и аустените (γ -фаза) посредством применения радиоактивных атомов железа Fe^{59} ($T_{1/2} = 47$ суткам). Измерения были проделаны в пределах от 751 до 887°C в α -фазе и от 935 до 1112°C в γ -фазе. Когда обе кривые были экстраполированы до температуры превращения феррита в аустенит (910°C), то оказалось, что скорость самодиффузии в α -фазе больше, чем в γ -фазе примерно в 150 раз. При вычислении D было также учтено термическое расширение образца, которое изменило величину D на 3—4%. Результаты предварительных исследований можно записать в виде соотношений:

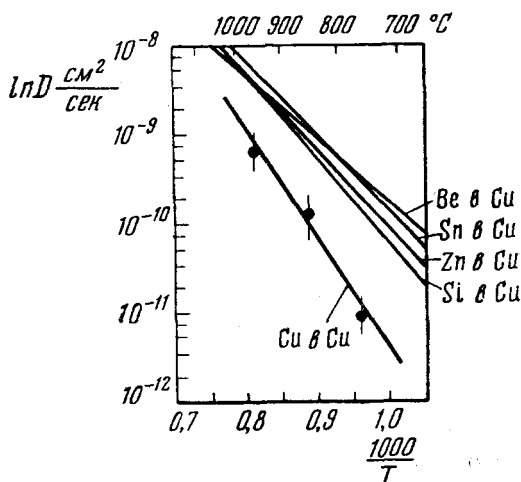


Рис. 10. Сравнительные данные по температурной зависимости коэффициента самодиффузии меди и коэффициентов диффузии Be, Sn, Zn, Si в медь.

$$D_{\text{Fe в } \alpha\text{-Fe}} = 34000 e^{-\frac{77200}{RT}} \text{ см}^2/\text{сек};$$

$$D_{\text{Fe в } \gamma\text{-Fe}} = 0,00104 e^{-\frac{48000}{RT}} \text{ см}^2/\text{сек.}$$

б) Случай α -активного индикатора¹⁶⁻²⁹.

За меру поглощательной способности тела для α -излучения индикатора следует выбрать длину пробега α -частиц в данном теле. Дело в том, что α -частицы в твердом теле, а также и в газе (при соответствующем постоянном давлении) имеют постоянную длину пробега (см. табл. на стр. 430) и, следовательно, если атом, диффундируя, углубится от поверхности на величину, большую чем длина свободного пробега, то α -частица, испущенная таким атомом, поверхности достичь не сможет и зарегистрирована не будет.

Таблица I

	В воздухе (при 76 см рт. ст., 20°C)	в PbCl ₂	в Pb
Пробег α -частицы (в случае ThC)	8,4 см	$3 \cdot 10^{-3}$ см	$3 \cdot 10^{-3}$ см
Пробег атома отдачи (ThC'')	0,014 см	$7,5 \cdot 10^{-6}$ см	$4,7 \cdot 10^{-6}$ см

На образец (в частности из PbCl₂), для которого должен был быть измерен коэффициент диффузии $D_{\text{Pb в PbCl}_2}$ ^{16, 17}, наносили радиоактивный изотоп свинца ThB ($T_{1/2} = 10,6$ часа), который, распадаясь, даёт короткоживущий α -активный ThC ($T_{1/2} = 61$ мин.). По достижении радиоактивного равновесия ThB и ThC измеряли интенсивность α -частиц с помощью электрометра или экрана из ZnS (по подсчёту числа сцинтилляций). Затем образец выдерживался некоторое время при высокой температуре, и снова производилось измерение интенсивности. Зная длину пробега α -частиц в образце и воздухе, а также время прогрева t , по уменьшению интенсивности $\frac{N_2}{N_1}$, можно определить коэффициент диффузии. Метод α -частиц дал возможность определять D порядка 10^{-8} см²/сутки.

Другой вариант применения α -активного индикатора основан на использовании атомов отдачи (в случае ThC — атомов ThC''). Исключительно маленький пробег атомов отдачи в PbCl₂ (см. табл. I), равный всего 100 атомным слоям, даёт возможность определять чрезвычайно малые коэффициенты диффузии порядка 10^{-13} см²/сутки. Об интенсивности выхода атомов отдачи можно судить по γ - и β -активности отрицательно заряженной (до—220 в) медной пластинки, находящейся у активной стороны образца. Собираение атомов ThC'' на эту пластинку начинали по достижении радиоактивного равновесия между ThB, ThC и ThC''. Измерение γ - и β -активности ThC'' ($T_{1/2} = 3$ мин.) производилось с помощью электрометра. Зная пробег атомов отдачи в образце и время прогрева t , по уменьшению интенсивности $\frac{N_2}{N_1}$ можно вычислить коэффициент диффузии D .

Ход вычислений следующий^{16, 18}.

Если активность атомов ThC'' перед опытом равна единице, а потом стала равна $\frac{N_2}{N_1}$, то $1 - \frac{N_2}{N_1}$ характеризует собой число

атомов ThC, которые проникли внутрь образца так, что их атомы отдачи не могут покинуть образец.

Если обозначить пробег атома отдачи в веществе образца через a , то с учётом произвольности направления их вылета имеем:

$$\frac{N_2}{N_1} = \int_0^a \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \left(1 - \frac{x}{a}\right) e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx, \quad (13)$$

где t — время и x — расстояние атома ThC от поверхности.

Приняв

$$\xi = \frac{a}{2\sqrt{Dt}}, \quad (14)$$

получаем:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\xi e^{-u^2} du - \frac{1}{\xi \sqrt{\pi}} (1 - e^{-\xi^2}). \quad (15)$$

Уравнение (15) решается графически и из него находится ξ , а затем с помощью (14) и D . При регистрации же α -частиц нужно учитывать также и то обстоятельство, что ионизирующее действие, вызываемое α -частицей, вылетевшей с поверхности, будет больше, чем ионизирующее действие α -частицы, вылетевшей из образца с расстояния x от поверхности.

С помощью метода α -активности и активности атомов отдачи Г. Хевеши и его сотрудниками были определены коэффициенты диффузии Pb в $PbCl_2$ и Pb в PbJ_2 ^{16,17}. В результате было получено:

$$D_{Pb \text{ в } PbCl_2} = 1,06 \cdot 10^7 e^{-\frac{38120}{RT}} \text{ см}^2/\text{сутки};$$

$$D_{Pb \text{ в } PbJ_2} = 3,43 \cdot 10^4 e^{-\frac{30000}{RT}} \text{ см}^2/\text{сутки}.$$

Несовпадение прямых (рис. 11), полученных из измерения α -активности и активности атомов отдачи, связано с неточным измерением пробега атомов отдачи PbJ_2 .

Абсорбционная методика с α -активным индикатором применялась также для изучения самодиффузии свинца^{21,22} с помощью того же ThB.

Было получено:

$$D_{Pb \text{ в } Pb} = 5,76 \cdot 10^5 e^{-\frac{28050}{RT}} \text{ см}^2/\text{сутки}.$$

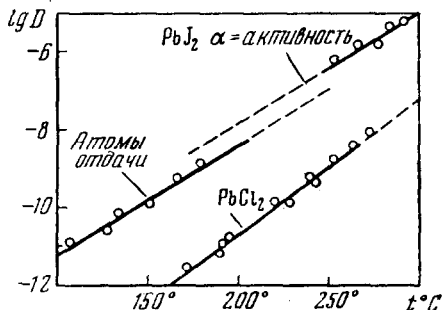


Рис. 11. Температурная зависимость коэффициента диффузии Pb в $PbCl_2$ и PbJ_2 .

Из этого следует, что при комнатной температуре атомы свинца обмениваются своими местами один раз в день. Если бы два куска свинца находились в тесном контакте в течение 1600 млн. лет при комнатной температуре, то взаимное проникновение могло бы быть на глубину не более 0,1 мм.

3. МЕТОД ПРОДОЛЬНОГО РАЗРЕЗА

Для определения распределения атомов индикатора в теле образца после диффузии наряду с методом последовательного снятия слоёв и абсорбционным методом находит себе применение метод продольного среза. Сущность этого метода состоит в следующем. Одна сторона прямоугольного образца длиной в несколько сантиметров покрывается тонким слоем радиоактивного материала, коэффициент диффузии которого в образце измеряется. Образец подвергается диффузионному прогреву в течение времени t . Затем

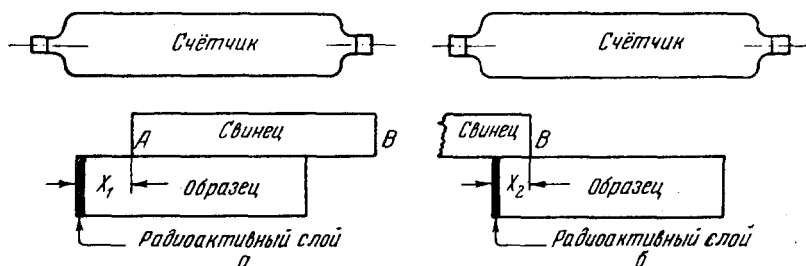


Рис. 12. Расположение образца, экрана и счетчика в случае интегрального метода.

образец разрезается в плоскости, перпендикулярной поверхности, на которую были нанесены радиоактивные атомы, и с помощью детектора исследуется распределение активности по поверхности среза. Вместо разрезания образца иногда ограничиваются сравнением поверхностного слоя с одной из боковых поверхностей образца. Удаление поверхностного слоя необходимо, ибо известно, что в поверхностном слое процесс диффузии протекает быстрее, чем внутри образца.

Для изучения распределения активности на поверхности среза используются два приёма — дифференциальный и интегральный. В первом из них непосредственно измеряется активность отдельных участков поверхности среза. Во втором она вычисляется на основании данных об изменении общей активности поверхности среза при постепенном закрывании её экраном, непрозрачным для излучения.

а) Интегральный метод³⁰. Образец помещается в свинцовую коробку травлёной поверхностью кверху. Над образцом находится счётчик Гейгера-Мюллера. Между счётчиком и образцом помещается экран из свинца, закрывающий образец (рис. 12).

Затем экран постепенно сдвигают, открывая всё больший и больший участок поверхности среза, и измеряют активность в функции положения экрана (расстояния x от его края до границы, на которой нанесён радиоактивный слой). Практически для определения D используют следующий приём.

Сначала сдвигают экран так, чтобы был открыт участок поверхности среза некоторой ширины x_1 (со стороны радиоактивного слоя), и измеряют суммарную активность N_1 (рис. 12, а). Затем экран смещается в обратную сторону (рис. 12, б) так, чтобы активность N_2 открытого участка поверхности среза (со стороны, обратной радиоактивному слою) была бы равна N_1 , и измеряют ширину x_2 поверхности среза, закрытой экраном. Можно показать, что

$$\left. \begin{aligned} N_1 &= \frac{J_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x_1}{2\sqrt{Dt}}} e^{-z^2} dz, \\ N_2 &= \frac{J_0}{2} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x_2}{2\sqrt{Dt}}} e^{-z^2} dz \right), \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

где J_0 — функция начальной концентрации радиоактивных атомов, нанесённых на поверхность образца, ширины образца и коэффициента абсорбции. Приравняв $N_1 = N_2$, имеем:

$$\frac{1}{2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{y_1} e^{-z^2} dz + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{y_2} e^{-z^2} dz, \quad (17)$$

где

$$y_1 = \frac{x_1}{2\sqrt{Dt}}; \quad y_2 = \frac{x_2}{2\sqrt{Dt}}. \quad (18)$$

Выражая в (17) y_2 через y_1 с помощью (18), имеем:

$$\frac{1}{2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{y_1} e^{-z^2} dz + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x_2}{x_1} y_1} e^{-z^2} dz, \quad (19)$$

откуда с помощью графических методов находится $y_1 = f\left(\frac{x_2}{x_1}\right)$ при известном $\frac{x_2}{x_1}$. Зная y_1 и время прогрева t , из выражения (18) вычисляется D .

б) Дифференциальный метод^{31–39}. Для непосредственного измерения активности в каждой точке поверхности среза удобно в качестве детектора применять фотопластинку, экспонируемую путём простого наложения поверхности среза на эмульсию.

Так определялась скорость объёмной диффузии атомов Na_{11}^{24} ($T_{1/2} = 14,8$ часа) в стекле³¹. На торец стеклянной палочки наносился радиоактивный изотоп натрия. Потом эта палочка подвергалась прогреву в течение некоторого промежутка времени, охлаждалась и делался продольный срез. К плоскости среза прикладывали фотопластинку, и после экспозиции и проявления изучали её относительное почернение вдоль следа палочки. Применяя такую методику, удалось построить кривую зависимости логарифма относительной концентрации диффундирующих атомов

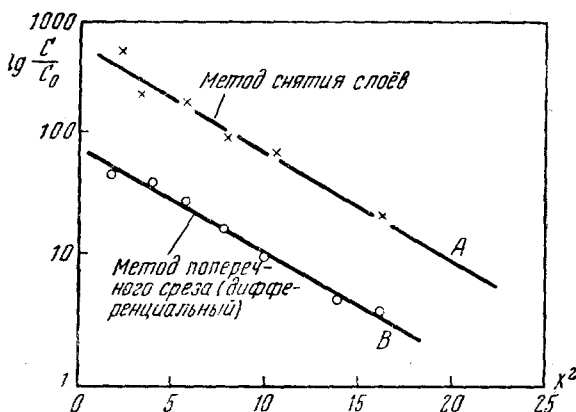


Рис. 13. Зависимость логарифма относительной концентрации атомов Na_{11}^{24} от квадрата глубины их проникновения в стекло.

Na_{11}^{24} в зависимости от квадрата глубины их проникновения (рис. 13). На рис. 13 для сравнения дана также кривая, полученная методом снятия слоёв и измерения их активности с помощью счётчика. Одинаковый наклон обеих прямых A и B говорит о том, что данные по определению скорости диффузии Na_{11}^{24} в стекле при одной и той же температуре с помощью двух различных методов совпали.

Дифференциальный метод с использованием фотопластинки в качестве детектора нашёл применение и для исследования поверхностной диффузии или, говоря иначе, поверхностного «ползания» атомов^{32–39}. Так, например, была исследована диффузия α -активного Po_{84}^{210} ($T_{1/2} = 138$ дням) на серебре³². После того как конец серебряной фольги был опущен в раствор, содержащий полоний, фольга

в течение 3 часов выдерживалась при 450°C ; в результате распределение активности уже показывало заметную выровненность. При 45-часовой выдержке при 500°C вся серебряная фольга была уже равномерно покрыта слоем полония, хотя полоний частично и испарился. В этой работе было установлено также, что полоний начинает испаряться при 350°C , поверхностная диффузия заметна уже при 300°C , а объёмная диффузия не наблюдается до 500°C , что может служить интересной иллюстрацией для сравнения поверхностной и объёмной диффузий. Для определения скорости поверхностной диффузии Po на серебре был применён и другой способ. На серебряную фольгу наносилась капля раствора, содержащего Po , и измерялось увеличение (в результате прогрева) диаметра пятна, образующегося на фотопластинке при контактном экспонировании.

Применяя вместо фольги серебряную проволоку⁸³ и пропуская через неё постоянный ток для поддержания требуемой температуры, была получена временная зависимость проникновения фронта атомов Po к аноду (рис. 14). При этом оказалось, что скорость проникновения при поле $1 \frac{60 \text{ Вбт}}{\text{см}}$ равна: $1,7 \frac{\text{см}}{\text{час}}$ при 350° и $3,2 \frac{\text{см}}{\text{час}}$ при 400° .

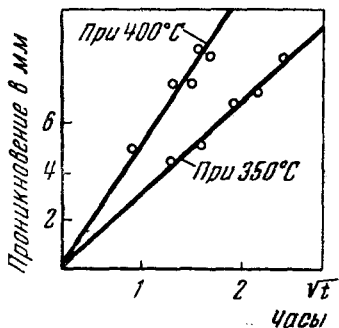


Рис. 14. Зависимость проникновения атомов Po по серебру от времени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теперь остаётся сопоставить эти три метода.

Первый метод требует снятия строго параллельных слоёв, причём нужно точно измерять их толщины. Чем тоньше снятый слой, тем с большей точностью можно вычислить D , но тем активность слоя меньше и, следовательно, меньше точность её определения. Существенными преимуществами этого метода являются его точность (при соблюдении всех требуемых условий), универсальность в отношении выбора индикаторов (α -, β - и γ -активных) и возможность проверки правильности измерений активности и толщин снятых слоёв по соответствию экспериментальных точек линейной зависимости $\lg C$ от x^3 (рис. 4).

Абсорбционный метод не требует довольно трудоёмкого снятия слоёв и измерения их активности по несколько раз — в этом его преимущество, но он требует знания коэффициента

абсорбции μ в случае β -активного индикатора или длины пробега частиц в случае α -активного индикатора. Последнее, однако, не всегда доступно с достаточной точностью (что плохо, ибо в уравнение (11) μ входит в квадрате). Применение γ -активных индикаторов нежелательно из-за большой проникающей способности γ -лучей, вследствие чего диффузия γ -активных атомов в глубь образца не ведёт к заметному понижению активности. Как преимущество метода, основанного на использовании α -активного индикатора, следует отметить возможность измерять чрезвычайно малые коэффициенты диффузии.

Метод продольного разреза не требует ни измерения коэффициента абсорбции, ни снятия слоёв, т. е. устраняет связанные с этими операциями ошибки, — в этом его преимущество. В интегральной форме он ещё нигде практически не применялся, но ясно, что он может дать хорошие результаты лишь при соблюдении следующих условий:

- а) радиоактивный слой должен быть тонким;
- б) время диффузионного прогрева должно быть очень продолжительным, чтобы обеспечить значительное проникновение радиоактивных атомов на глубину;
- в) расстояния x_1 и x_2 (см. рис. 12) должны быть измерены с величайшей точностью (до 0,001 см или даже точнее);
- г) длина образца должна быть бо́льшой по сравнению с x_1 и x_2 .

Дифференциальному методу продольного разреза с применением в качестве детектора фотопластинки свойственны все недостатки фотографической фотометрии, в частности трудоёмкость, малая точность измерений и необходимость тщательного сенситометрического изучения фотографической эмульсии. Другие детекторы излучений в случае дифференциального метода пока не использовались.

Следует думать, что наиболее удобным для изучения объёмной диффузии окажется метод последовательного снятия слоёв.

Метод радиоактивных индикаторов в применении к изучению диффузии и, особенно, самодиффузии стоит, бесспорно, вне всякой конкуренции с другими методами (химическим, спектральным и т. д.). Понятно, что возможность изучения скорости самодиффузии направила работу исследователей главным образом в этом направлении, хотя метод радиоактивных индикаторов столь же успешно может быть применён и для изучения диффузии инородных атомов.

Из недостатков метода надо отметить, что для целей индикации могут быть использованы не все радиоактивные изотопы, а лишь те, которые имеют период полураспада, достаточный для того, чтобы после диффузионного прогрева, продолжающегося иногда несколько суток, активность была бы ещё значительной.

Надо отметить также, что различие в массах радиоактивного и стабильного изотопов и влияние излучения на кристаллическую решётку несколько изменяют величину коэффициента диффузии. Отсутствие строгой пропорциональности между концентрацией атомов индикатора и числом измеренных импульсов также влечёт за собой ошибки в измерении D . Однако непосредственные ошибки измерений обычно полностью перекрывают влияние указанных факторов.

В табл. II приведены данные по самодиффузии, полученные с помощью радиоактивных индикаторов, а также другими методами.

Таблица II

Вид диффузии	Литературные ссылки	Применяемый изотоп	Метод	A см ² /сек	Q кал/моль	Примечание
Au в Au	1	Au ¹⁹⁸ ₇₉ ; $T_{1/2} = 65$ часам	Снятие слоёв	0,157	53 000	
	3	То же	»	2,1	51 000	
Ag в Ag	6	Ag ¹⁰⁵ ₄₇ ; $T_{1/2} = 45$ дням Ag ¹⁰⁶ ₄₇ ; $T_{1/2} = 8,2$ дня	»	0,895	45 950	
Zn в Zn	7	Zn ⁶⁵ ₃₀ ; $T_{1/2} = 8$ мес.	»	—	17 600	с (монокрист.)
	7	То же	»	—	17 600	с (монокрист.)
	9	То же	»	—	19 600	поли-крист.
Cu в Cu	4,5	Cu ⁶⁴ ₂₉ ; $T_{1/2} = 12,8$ часа	»	47	61 400	
	5	То же	»	0,1	45 100	поли-крист.
	5	То же	»	0,6	49 000	монокрист.
	14	То же	абсорб-цион.	0,3	46 800	
	45	не прим.	по скорости диффузии иностранных атомов	0,9	51 000	

Продолжение табл. II

Вид диффузии	Литературные ссылки	Применяемый изотоп	Метод	A см ² /сек	Q кал/моль	Примечание
Cu в Cu	59	не прим.	по слипанию частиц	70	56 000	
	58	не прим.	»	0,12	55 000	
	13	Cu^{64}_{29} ; $T_{1/2} = 12,8$ часа	абсорбцион.	11	57 200	
Fe в Fe	15	Fe^{59}_{26} ; $T_{1/2} = 47$ дням	»	$3,4 \cdot 10^4$	77 200	в α -фазе
	15	То же	»	$1,04 \cdot 10^{-3}$	48 000	в γ -фазе
Pb в Pb	21,22	ThB ; $T_{1/2} = 10,6$ часа	»	6,67	27 870	
Pb в PbCl_2	16,17	То же	»	122,7	38 120	
Pb в PbJ_2	16,17	То же	»	0,397	30 000	
Pb в PbS	10	RaD ; $T_{1/2} = 22$ годам	снятие слоев	1,4	42 000	
Bi в Bi	25	ThC ; $T_{1/2} = 61$ мин.	абсорбцион.	10^{-3}	31 000	с (монокрист.)
	25	То же	»	$2,4 \cdot 10^{46}$	140 000	с (монокрист.)

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Заглубский, Известия АН СССР (сер. физич.) **6**, 903 (1937).
2. А. М. Заглубский, Phys. Zeits. Sowjetunion **12**, 118 (1937).
3. Н. МсКау, Trans. Farad. Soc. **34**, 845 (1938).
4. В. V. Rollin, Phys. Rev. **55**, 231 (1933).
5. M. S. Maier and H. R. Nelson, Trans. AIMME **147**, 39 (1942).

6. W. Johson, Trans. AIMME **143**, 107 (1941).
7. F. R. Banks and H. Day, Phys. Rev. **57**, 1067 (1940).
8. P. H. Miller and H. Day, Phys. Rev. **57**, 1067 (1940).
9. F. R. Banks, Phys. Rev. **59**, 376 (1941).
10. J. S. Anderson and J. R. Richards, J. Chem. Soc. **537** (1946).
11. J. Groh and G. Hevesy, Ann. d. Physik. **65**, 216 (1921).
12. I. Steigman, W. Shockley and F. Nix, Phys. Rev. **55**, 605 (1939).
13. I. Steigman, W. Shockley and F. Nix, Phys. Rev. **56**, 13 (1939).
14. C. Raynor, L. Thomassen and Rouse, Trans. Amer. Soc. Metals **30**, 313 (1942).
15. C. E. Birchenall and R. Mehl, App. Phys. **19**, 217 (1948).
16. G. Hevesy and W. Seith, Zeits. f. Physik **56**, 790 (1929).
17. G. Hevesy und W. Seith, Zeits. f. Physik **57**, 869 (1929).
18. R. Fürth, Handbuch der physik. und techn. Mechanik. **7**, 667—687 (1930).
19. G. Hevesy and A. Obrutshewa, Nature **115**, 674 (1925).
20. G. Hevesy, Trans. Farad. Soc. **34**, 841 (1938).
21. G. Hevesy, W. Seith und A. Keil, Zeits. f. Physik **79**, 197 (1932).
22. W. Seith und A. Keil, Zeits. f. Metallkunde **25**, 104 (1933).
23. M. Wertenstein, M. Dobrowolska, J. de phys. et rad. **4**, 324 (1923).
24. G. Hevesy, Zeits. f. Elektrochemie **38**, 504 (1932).
25. W. Seith, Zeits. f. Elektrochemie **39**, 538 (1933).
26. О. Хан, Прикладная радиохимия, Госхимиздат, стр. 176 (1947).
27. G. Hevesy and F. Paneth, A Manual of Radioactivity. Oxford, стр. 174 (1938).
28. A. Russ and P. Makower, Proc. Roy. Soc. **82**, 204 (1909).
29. R. W. Lawson, Wiener Ber. **128**, 795 (1919).
30. G. Kuczyński, J. Appl. Phys. **19**, 308 (1948).
31. J. R. Johnson, J. App. Phys. **20**, 129 (1949).
32. K. E. Schwarz, Zeits. f. phys. Chemie **168**, 241 (1934).
33. K. E. Schwarz, Zeits. f. Elektrochemie **45**, 712 (1939).
34. W. Seith und A. Aten, Zeits. f. phys. Chemie **10**, 296 (1930).
35. J. Langmuir, Zeits. angew. Chemie **46**, 719 (1933).
36. H. Jadrzejowski, Comptes Rendus **194**, 1340 (1932).
37. H. Jadrzejowski, Acta phys. Polon. **2**, 137 (1933).
38. S. Loria, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung, Wien, стр. 83 (1915).
39. M. Volmer und I. Esterman, Zeits. f. phys. Chemie **102**, 267 (1922).
40. M. Volmer und G. Adhikari, Zeits. f. phys. Chemie **119**, 46 (1926).
41. G. Hevesy und F. Paneth, Zeits. anorg. Chemie **82**, 323 (1913).
42. G. Hevesy und W. Seith, Zeits. f. Elektrochemie **37**, 528 (1931).
43. G. Hevesy, Zeits. f. Elektrochemie **39**, 491 (1933).
44. F. R. Rhines and R. F. Mehl, Trans. AIMME **128**, 185 (1938).
45. I. B. Rhines and R. F. Mehl, Metals Technology **5** (1938) Jan.
46. G. Hevesy, Jahr. d. Radioakt. **13**, 282 (1916).
47. J. Groh and G. Hevesy, Ann. d. Physik, **63**, 85 (1920).
48. E. Rona und E. Schmidt, Wiener Ber. **136**, 65 (1927).
49. W. Seith, Zeits. f. Elektrochemie, **41**, 872 (1935).
50. F. Mehl, J. Appl. Phys. **8**, 174 (1937).
51. R. M. Barrer, Proc. phys. Soc. **52**, 58 (1940).

52. K. C. Vincent, Massachusetts Inst. of Technology (1943).
 53. A. Gandin and K. Vincent, Mining Technology 7 (1944) Jan.
 54. Четвёртый полугодовой отчёт комиссии по атомной энергии (1948).
 55. В. Бугаков, Диффузия в твёрдых телах, Гостехиздат (1949).
 56. Р. Бэррер. Диффузия в твёрдых телах, И. Л. (1948).
 57. Я. И. Френкель, J. Phys. USSR 9, 385 (1945).
 58. J. Dedrick and A. Gerds, J. Appl. Phys. 20, 1042 (1949).
 59. G. Kuczynski, Journal Metals 169 (1949) Febr.
-