

НОВЫЕ ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

ИЗУЧЕНИЕ ДИФФУЗИИ В ОКИСЛАХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ

Н. С. Горбунов и В. И. Извеков

Изучение диффузионных явлений в поверхностных слоях металлов и сплавов в процессе их окисления и нанесения на них диффузионных покрытий, а также в некоторых окисных соединениях представляет определенный интерес, имея в виду приготовление многих материалов, используемых в радиотехнике, порошковой металлургии, силикатной промышленности, самолетостроении и др.

В результате взаимодействия поверхности металла (сплава) с кислородом или другим окисляющим газом на границе между твердой и газообразной фазами возникает слой окисла, разделяющий реагирующие вещества. Механизм образования такого окисла — сложный. Для его выяснения нужно знать структурные характеристики окисла и параметры диффузии атомов, ионов и электронов, вступающих в реакцию продуктов. Появление такого окисла может сильно изменять эксплуатационные свойства изделий, сокращать или увеличивать срок их службы, износостойкость, жаростойкость, качественные показатели.

В последнее время удалось сделать значительный шаг вперед в области исследования структур поверхностных тонких слоев; получен и обобщен ценный экспериментальный материал¹⁻³. Поверхностным явлениям на металлах и сплавах посвящена монография⁴. Оригинальные исследования⁵ выполнены в Институте физической химии АН СССР. Однако в дальнейшем предстоит проделать большую работу над созданием высококачественных защитных покрытий. Неясны многие вопросы теории. Пока еще слабо изучены кинетика и термодинамика соответствующих процессов, во многих случаях совершенно не известна подвижность атомов и не определены количественные характеристики их перемещения. Теоретические положения Вагнера^{6, 7} о процессе окисления металлов и сплавов экспериментально подтверждены лишь для ограниченного числа простых систем.

Важное значение при выявлении способов защиты используемых материалов металлического происхождения от преждевременного разрушения приобретает определение параметров диффузии их составных компонентов.

Исследование диффузии в твердых телах, в особенности самодиффузии, стало возможным в широких масштабах после открытия искусственной радиоактивности. Для этого впервые был применен изотоп золота⁸.

Выражение температурной зависимости коэффициента диффузии

$$D = D_0 \cdot \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right), \quad (1)$$

экспериментально получение Хевеши с сотрудниками^{9,10} при исследовании самодиффузии свинца и теоретически выведенное Френкелем¹¹,

было подтверждено в дальнейших работах — целом ряде исследований диффузии в металлах и окислах. Одновременно разрабатывались методы количественного определения параметров диффузии с применением в качестве индикаторов радиоактивных изотопов. Эти методы прочно вошли в основу физико-химического эксперимента и описаны в работах ¹⁻²³.

За последнее десятилетие уже накоплен значительный материал по диффузии в окисных соединениях металлов и огнеупорах. В настоящей статье суммируются данные по этому вопросу.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы для экспериментальных исследований диффузии в окислах приготавлялись различными способами: из порошков окислов и их смесей путем прессования в виде таблеток, непосредственным окислением металла в активных газовых средах, из природных и искусственных монокристаллов. Нанесение на них радиоактивного индикатора осуществлялось конденсацией пара радиоактивного металла в вакууме или помещением 1

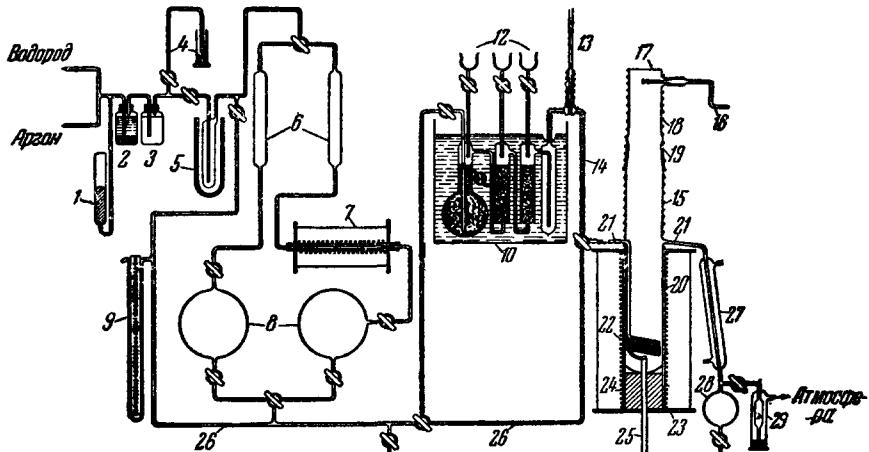


Рис. 1. Схема установки для окисления и диффузии.

1 — предохранительная ловушка, 2 — сульфат ванадия и амальгама цинка, 3 — газовый баллон для промывания, 4 — выходная магистраль, 5 — ловушка, 6 — вспомогательные сушильные колонны, 7 — печь из титановой проволоки, 8 — вакуумные баллоны, 9 — манометр, 10 — масляная баня постоянной температуры, 11 — сатуратор, 12 — делильные воронки, 13 — ртутный термометр, 14 — линия электрического подогрева, 15 — никромовый нагревательный элемент, 16 — термопара, 17 — оптическое окно, 18 — стеклянная головка, 19 — шлиф, 20 — реакционная камера из кварца, 21 — градуированная кремниево-пирексовая изоляция, 22 — кремниевая спираль для предварительного нагрева, 23 — танталовая обмотка для печи сопротивления, 24 — алюндовая подставка, 25 — кварцевый футляр для термопары, 26 — обходная магистраль, 27 — холодильник, 28 — колба-приемник, 29 — ртутная ловушка.

поверхность опытного образца капли химического радиоактивного раствора, а для некоторых электропроводных окислов — электролизом. Для ускорения процесса диффузии опыты проводились при повышенных температурах в различных атмосферных условиях.

1. Аппаратура для ведения эксперимента

К аппаратуре предъявляются разнообразные требования, связанные с необходимостью контроля температурного режима и атмосферных условий опыта, обеспечивающих получение надежных количественных данных, характеризующих диффузионные явления в этих материалах.

В работе ²⁴ для получения образцов окислов железа — вюстита, магнетита и гематита — и проведения опытов по диффузии в атмосфере H_2 — H_2O (пар) описана установка, обеспечивающая контроль над окислительным потенциалом печных газов. Она состоит из газоочистительного ряда сатуратора (находящегося при постоянной температуре) для введения определенных количеств водяного пара в газы и реакционной камеры с электрическим подогревом, в которой подвешивались образцы. Установка (рис. 1) собрана из стекла (или кварца) и работает при давлении ~ 10 мм рт. ст. Аргон, подающийся в установку, служил для охлаждения образцов после окончания диффузионного опыта, температура которого регулировалась с точностью $\pm 1^\circ C$.

В работе Линднера ²⁵ описывается прибор (рис. 2), с помощью которого проводились опыты по измерению коэффициентов диффузии, проводимости и чисел переноса в прессованных и спеченных порошках окислов, изготовленных в виде таблеток. Нерадиоактивные таблетки сжимались в нем в контакте с радиоактивными, причем контакт контролировался контактным образцом двойной толщины. Это позволяло сравнивать электрическое сопротивление сжатых таблеток со сплошной таблеткой, равной им по толщине, и вводить поправку на несовершенство контакта. После диффузионного отжига в результате перераспределения радиоактивности между радиоактивной и нерадиоактивной таблетками коэффициент диффузии определялся из соотношения

$$S = qc \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}, \quad (2)$$

где S — радиоактивность, поглощенная таблеткой, q — площадь контакта (cm^2), c — концентрация (imn/cm^3), D — коэффициент диффузии ($cm^2/сек$) и t — время (сек).

Для получения радиоактивной красной PbO при исследовании порошковых реакций в силикатных системах применялась аппаратура ²⁶, представленная на рис. 3. В связи с этим в реакционном сосуде нагревались до кипения 15 мл 30-процентного раствора нитрата свинца (содержащего ThB) с помощью надвигающейся электрической печи (танталовая обмотка между двумя стеклянными трубками из пирекса) при одновременном пропускании высокочистого азота. Затем подавалось 30 мл 50-процентной углекислой щелочи калия, благодаря чему сначала образовывался желто-белый осадок, цвет которого постепенно переходил в красный. После пятикратного промывания полученный препарат высушивался (при $300^\circ C$) и охлаждался в потоке азота.

При исследовании самодиффузии Fe в FeO и Co в CoO при определенных атмосферных условиях Картером и Ричардсоном ²⁷ использовалась установка (рис. 4). Для работы с FeO и температурами выше $1150^\circ C$ при опытах с CoO печь имела платиновую обмотку и зону постоянной

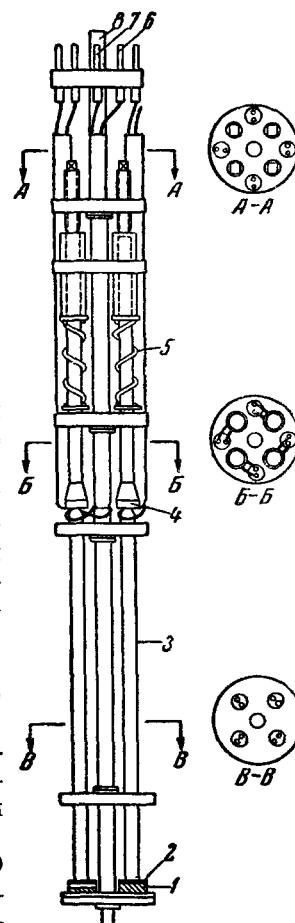


Рис. 2. Прибор для опытов по диффузии,
 1 — размещение образцов,
 2 — платиновая пластина,
 3 — двухкапиллярная защитная кварцевая трубка (для управления термопарой), 4 — давление пружин на кварцевую трубку,
 5 — пружины, 6, 7 и 8 — контакты измерения электрической проводимости.

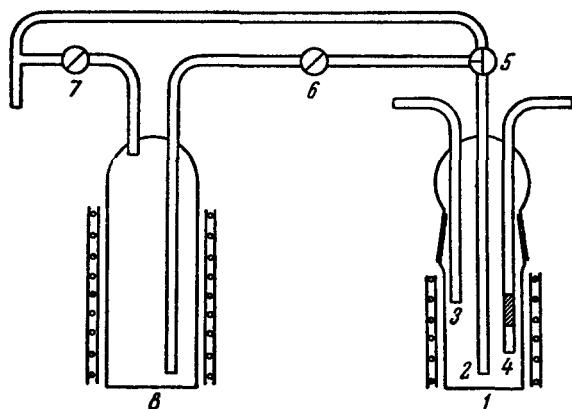


Рис. 3. Аппаратура для получения радиоактивной красной PbO при исследовании порошковых реакций в силикатных системах.

1 — реакционный сосуд из сортового стекла, 2 и 3 — стеклянные трубки, 4 — стеклянная фритта, 5 и 6 — стеклянные краны, 8 — резервный сосуд.

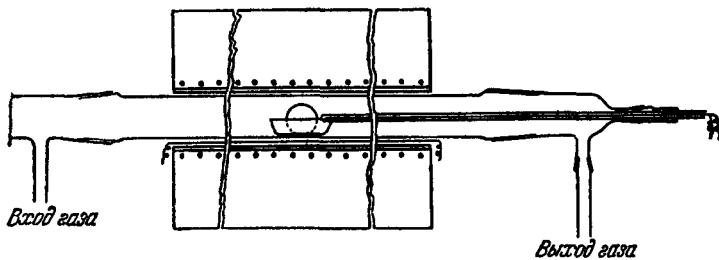


Рис. 4. Схематическое изображение нагревательной ячейки.

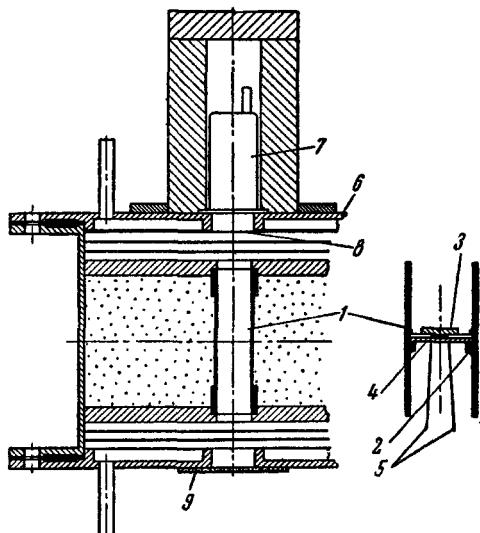


Рис. 5. Вакуумная печь.

1 — алюндовая трубка (\varnothing 17 мм), 2 — круглый выступ из Al_2O_3 , 3 — образец, 4 — шайбочка с двумя отверстиями (носитель термоэлемента), 5 — платино-платинородиевый термоэлемент, 6 — поверхность печи, 7 — газовый счетчик, 8 — дюралюминиевая фольга, 9 — наклеиваемая кварцевая шайба.

температуры с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$ в промежутке 50 мк при 1200°C , а для образцов CoO и опытных температур 1150°C и ниже употреблялась танталовая обмотка. Наружная сторона печи покрывалась различной термоизоляцией, чтобы иметь зону постоянной температуры уже на длине 100 мк. Материалом реакционных трубок было кварцевое стекло, а для высоких температур применялись алюминиевые окисные и муллитовые трубы с пирексовыми конусами на концах. Для предотвращения конденсации пара в атмосфере $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ холодные части агрегата обматывались нагревательной лентой. Вся ячейка в целом испытывалась на утечку.

Для изучения самодиффузии Ca в ортосиликате кальция (Ca_2SiO_4) Линднером и Спикаром²⁸ использовалась вакуумная печь (рис. 5). Печь имела геометрическую и термическую симметрию. Рабочая часть печи представляла собой алюндовую трубку (длиной 60 мк), обмотанную нагревателем из платиновой проволоки $\varnothing 0,5$ мк. В середине этой трубы размещался опытный образец, рядом с которым находился спай термоэлемента. Печь была снабжена водяной рубашкой для охлаждения. Измерение радиоактивности образца производилось непрерывно в течение всего опыта, так как с одной стороны алюндовой трубы был смонтирован газовый счетчик. Температура диффузационного отжига могла быть доведена до 1500°C , при этом температура в счетной трубке не поднималась выше $25-30^\circ\text{C}$. Коэффициенты диффузии в ортосиликате кальция рассчитывались с помощью регистрационных кривых, вид которых представлен на рис. 6.

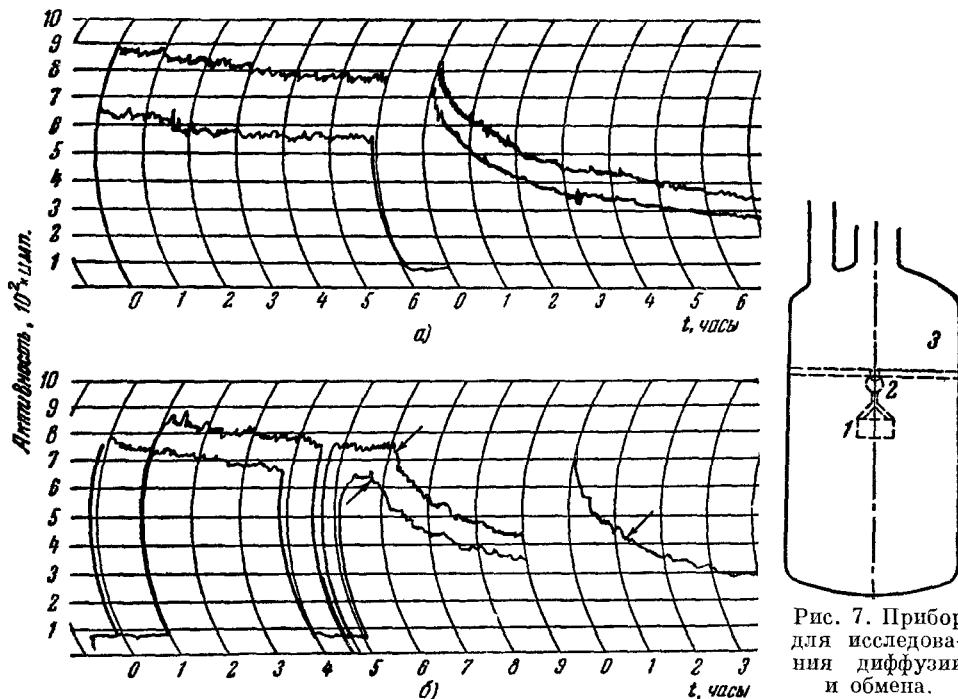


Рис. 6. Некоторые характерные регистрационные кривые.

а) — отдельные опыты при низких и высоких температурах, б) — вид кривых в области кристаллографического превращения (слева) и вне этого интервала температур (справа)

Рис. 7. Прибор для исследования диффузии и обмена.

1 — кварцевая чашечка, 2 — подвеска чашечки, 3 — обменно-реакционный сосуд.

Секко и Мур²⁹ при исследовании диффузии и обмена Zn в кристалле ZnO использовали прибор, показанный на рис. 7. Радиоактивные кристаллы ZnO в количестве 50 мГ помещались в кварцевую

чашечку. На дно сосуда погружалось взвешенное количество неактивного Zn, достаточное для того, чтобы поддерживать необходимое давление при температуре реакции. Во избежание испарения ZnO при давлении ниже 1 атм в сосуд добавлялся аргон для выравнивания этого давления. После откачки до $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. при 200°C сосуд герметизировался и вносился в нагревательную печь с автоматической регулировкой

температуры в $\pm 4^\circ\text{C}$. Пар Zn конденсировался на внутренних стенках, оставляя чашечку практически свободной от адсорбированного Zn. Охлажденный сосуд открывался, чашечка вынималась и взвешивалась для обнаружения потерь. Затем измерялась остаточная радиоактивность кристаллов ZnO.

Нанесение тонкого радиоактивного слоя на образцы окислов Линднер ³⁰ производил посредством конденсации в вакууме испаряемого радиоактивного вещества в приборе, показанном на рис. 8. Радиоактивное вещество помещалось на платиновую фольгу, которая при подключении тока нагревалась до белого каления. В случае большой силы тока к прибору подводилось водяное охлаждение. Образец, на который конденсировался пар радиоактивного индикатора, прижимался металлическим блоком.

Фишер ³¹, изучая диффузионные процессы между FeO и Al_2O_3 , производил эксперименты в строго контролируемых газовых средах с использованием аппаратуры, представленной на рис. 9, 10, 11 и 12.

В наших работах по исследованию диффузии в окислах применялась аппаратура, которая была частично описана в работах ³² и ³³. Наиболее простой вариант ячейки для диффузионного отжига препаратов приведен на рис. 13. Он состоит из феррорезонансного стабилизатора, автотрансформатора и электрической печи с помещенной в нее кварцевой трубкой с двумя шлифами, один из которых служит для введения термопары, другой — для соединения с системой вакуумных насосов и создания определенных газовых сред при отжиге образцов. Комбинированная установка, собранная нами и состоящая из четырех частей: прибора для нанесения радиоактивного покрытия методом испарения в вакууме, электрической печи с платиновым термометром сопротивления, схемы регулировки температуры и кварцевой трубы для размещения образцов — представлена на рис. 14. Нанесение радиоактивного слоя осуществлялось в приборе из молибденового стекла, внутри которого на впаянных молибденовых вводах размещался съемный разборный стаканчик и спираль с радиоактивным веществом, конденсирующимся при испарении на расположенные под ней образцы. Закрытый стеклянный стаканчик служил одновременно для ограничения сферы распространения радиоактивного пара по всему объему прибора. В работе ³⁴ использован аналогичный метод покрытия образцов слоем индикатора. Схема регулировки была взята нами из работы ³⁵ и позволила поддерживать постоянство температуры с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Как видно из этой схемы, при увеличении

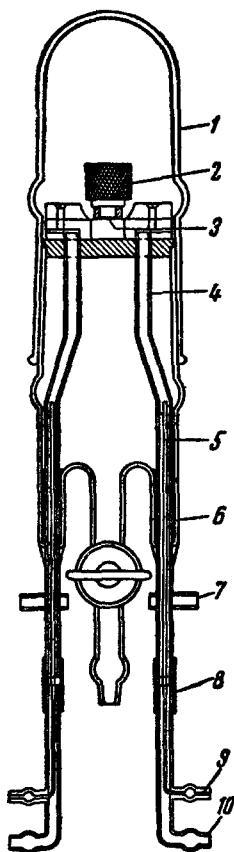


Рис. 8. Аппарат для нанесения тонких радиоактивных слоев на образцы путем испарения и конденсации в вакууме.

1 — стеклянный колпак, 2 — металлический блок, 3 — активное вещество, 4 — медная трубка, 5 — трубка с водой, 6 — пластины, 7 — подводка тока, 8 — резиновая трубка, 9 — ввод воды, 10 — отвод воды.

положенные под ней образцы. Закрытый стеклянный стаканчик служил одновременно для ограничения сферы распространения радиоактивного пара по всему объему прибора. В работе ³⁴ использован аналогичный метод покрытия образцов слоем индикатора. Схема регулировки была взята нами из работы ³⁵ и позволила поддерживать постоянство температуры с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Как видно из этой схемы, при увеличении

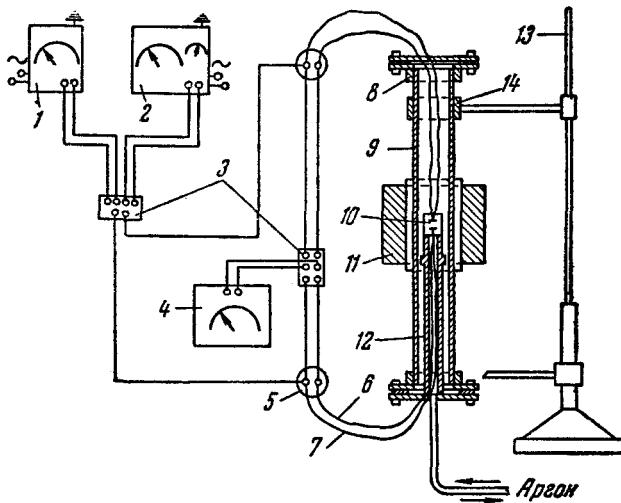


Рис. 9. Схема опытной установки.

1 — филоскоп, 2 — трубчатый вольтметр, 3 — переключатель, 4 — милливольтметр, 5 — холодное место спая, 6 — проволока, Pt — Pb, 7 — проволока, Pt, 8 — железный фланец, 9 — силлиманитовая трубка, 10 — измеряемое тело, 11 — печь Таммана, 12 — поддерживающая трубка, 13 — штатив, 14 — крепление.

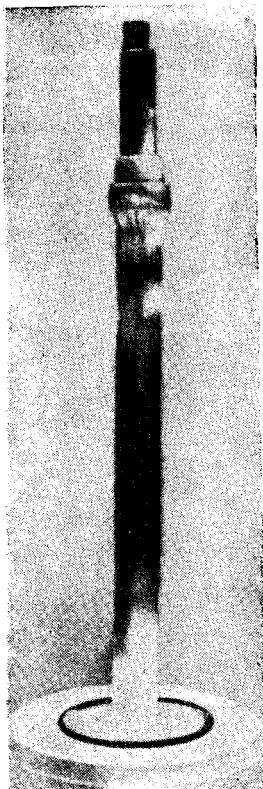


Рис. 10. Крепление измерительного цилиндра с силлиманитовой трубкой и поддерживающей плоскостью железного фланца с помощью каучука.

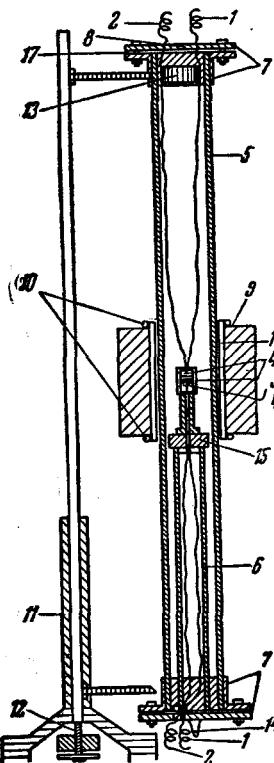


Рис. 11. Схема измерительной трубки со штативом.

1 — проволока, Pt, 2 — проволока, Pt-Rh, 3 — измерительный цилиндр, 4 — электроды, Pt, 5 — силлиманитовая трубка, 6 — поддерживающая трубка, 7 — железные фланцы, 8 — смотровое окно, 9 — печь Таммана, 10 — водяное охлаждение, 11 — штатив, 12 — шпиндель, 13 — крепление к штативу, 14 — штуцер к насосу, 15 — полое корундовое тело, 16 — угольная трубка, 17 — резиновое уплотнение.

температуры печи изменяется сопротивление платинового датчика, включенного в одно из плеч моста. Напряжение разбаланса моста

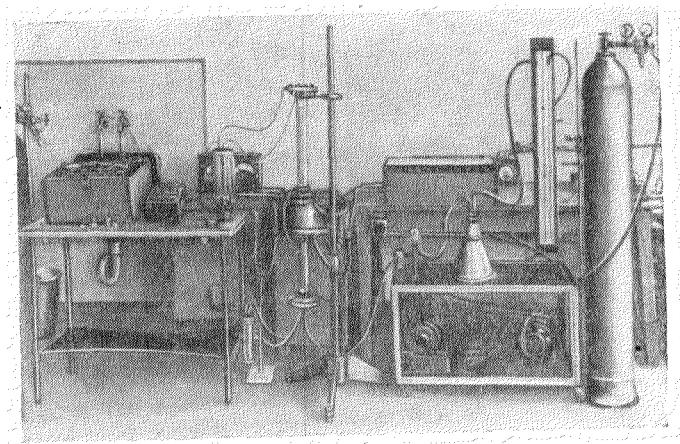


Рис. 12. Общий вид установки для электрохимического исследования твердых окислов при высоких температурах.

через усилитель переменного тока и фазоизбирательный каскад подается на детектор. Выпрямленное напряжение в свою очередь

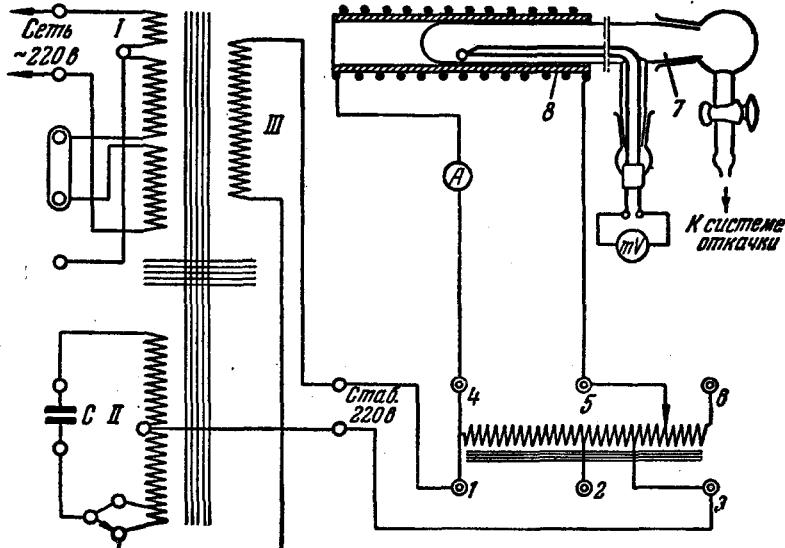


Рис. 13. Ячейка для диффузионного отжига с феррорезонансным стабилизатором.

I, II, III — обмотки феррорезонансного стабилизатора, 1—6 — клеммы автотрансформатора, 7 — кварцевая трубка, 8 — электрическая печь.

усиливается усилителем постоянного тока, управляющим мощным магнитным усилителем, питающим обмотку печи. При разбалансе моста, когда температура будет ниже заданной, ток через обмотку печи максимален и снижается по мере приближения к этой температуре. После загрузки

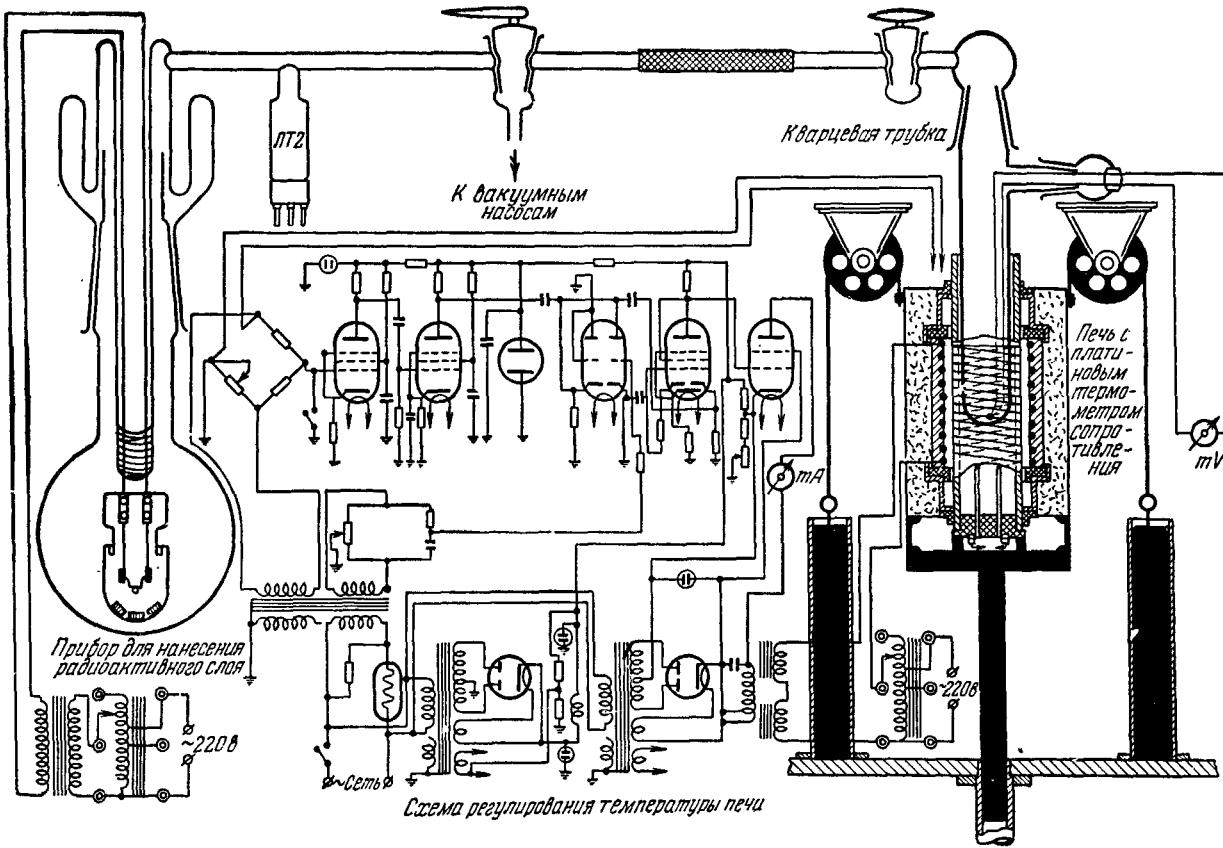


Рис. 14. Комбинированная установка для исследования диффузии в окислах металлов.

кварцевой трубы электрическая печь с уже установившимся рабочим режимом поднималась с помощью противовесов, и образцы в течение 1—2 минут нагревались до заданной температуры.

§ 2. Методы определения коэффициентов диффузии в металлах и их окислах

Коэффициенты диффузии необходимы для расчета скорости реакции рассматриваемого процесса. В большинстве случаев определяют температурную зависимость коэффициента диффузии, описываемую формулой (1). При рассмотрении энергии активации процесса диффузии Q ее обычно связывают с энергией решетки^{11, 36}, а величину члена D_0 — с количеством дефектов в ней³⁷. Исследование самодиффузии в твердых телах до открытия искусственной радиоактивности было ограничено, а методика эксперимента в большинстве случаев не удовлетворяла необходимым требованиям. К настоящему времени разработаны методы определения самодиффузии как без применения радиоактивных индикаторов, так и с их помощью³⁸. Частично рассматривается этот вопрос и в обзоре¹². Методы определения D без использования меченых атомов менее точны.

К методам определения D без применения радиоактивных индикаторов относятся: 1) определение D с помощью индикаторного вещества^{39, 40}. За индикаторное вещество берется такое, которое химически похоже на исследуемое (например, CuJ применяется в качестве индикатора для AgJ); находят подвижность индикатора в смеси кристалла AgJ/CuJ , откуда рассчитывают константы диффузии Ag в AgJ ; 2) определение D из ионной проводимости⁴¹ на основе соотношения

$$D = \frac{n\chi}{Fcze} kT, \quad (3)$$

где D — коэффициент диффузии, n — число переноса, χ — удельная проводимость ($\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$), k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, c — концентрация ($\text{экв}/\text{см}^3$), Z — валентность наблюдаемого иона, F — постоянная Фарадея и e — заряд электрона; 3) определение D из скорости при изотопном обмене⁴²; 4) определение D на основе фазовых превращений в диффузионной зоне^{43, 44}. Среди радиоактивных методов наибольшее распространение получили (см. также¹²): 5) метод Стефана и Ковалевского. Он заключается в том, что неактивные таблетки напрессовываются на одну активную определенной толщины, а после диффузионного опыта опять разделяются. D определяется на основе распределения активности в неактивных таблетках; 6) метод расщирения тонкого радиоактивного слоя. На образец наносится тонкий радиоактивный слой. После опыта образец расслаивается на возможно тонкие фракции перпендикулярно к направлению диффузии, и измеряется радиоактивная концентрация каждой фракции, причем принимается, что

$$c = \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \exp \left(-\frac{x^2}{4 D t} \right), \quad (4)$$

где c — концентрация в слое, отстоящем на расстоянии x от поверхности образца, t — время диффузионного отжига, D — коэффициент диффузии. Если построить зависимость $\ln c = f(x^2)$, то получается прямая, наклон которой равен $\frac{1}{4 D t}$. Этим путем Банкс⁴⁵ измерил коэффициент самодиффузии цинка от 10^{-8} до $10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$; 7) контактный метод. Две таблетки, одна из которых активная, другая — нет, сжимались при идеаль-

ном контакте, а затем вносились в печь. Плотность контакта контролировалась измерением проводимости. Для продиффундированного радиоактивного количества вещества справедливо соотношение (2), из которого легко найти D , так как поверхность контакта q и начальная концентрация c известны. Для определения больших D этот метод непригоден ввиду трудности в расслаивании таблеток из-за рекристаллизации, наступающей при высокой температуре. Этим методом были определены коэффициенты диффузии от 10^{-12} до 10^{-15} см²/сек в различных солях свинца; 8) метод аборбции и злучения. Начальные условия те же, что и в методе б). Ионизация, вызываемая перпендикулярно выходящим с поверхности таблетки пучком излучения, измеряется до и после диффузии⁴⁶. Ее величину перед диффузией устанавливают равной единице. Для концентрационной зависимости принимают выражение

$$\int_0^{a-b} \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4 D t}} dx, \quad (5)$$

α -лучи попадают в электроскоп. Здесь a — пробег α -лучей в исследуемой среде, b — пробег их в воздухе (и, возможно, в фольге, которой закрыт электроскоп), приравниваемый эквивалентному пути

в теле образца. Поскольку в электроскопе измеряется не только количество α -излучения, но и вызываемый им ионизационный ток, то соотношение для измерения активности усложняется:

$$A = \int_0^{a-b} \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} (1 - \varphi(x)) e^{-\frac{x^2}{4 D t}} dx, \quad (6)$$

где функция $\varphi(x)$ учитывает уменьшение действия ионизации. Вычисление D ведется графически. Подробности приведены в работах⁴⁶ и⁴⁷; 9) определение основано на основе аборбции и злучения атомов отдачи. Для определения D на образец накладывается электрически заряженная пластина, на которой фиксируется излучение атомов отдачи. Активность с поверхности образца определяется выражением

$$A = \int_0^a \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \left(1 - \frac{x}{a} \right) \exp \left(-\frac{x^2}{4 D t} \right) dx, \quad (7)$$

где t — время (сек), x — расстояние атома отдачи от поверхности (см), a — пробег атома отдачи в исследуемом веществе. Из этого уравнения D определяется с помощью графика (рис. 15). В работе⁴⁸ этим методом измерены D от 10^{-14} до 10^{-17} см²/сек; 10) метод активной части таблетки. На неактивную таблетку напрессовывается активный слой (0,5 или 0,25 общей толщины таблетки), и в процессе диффузии активность определяется с обеих сторон; 11) метод активного тонкого слоя, основанный на измерении уменьшения поверхностной β -активности. Используя соотношение для распределения концентрации по глубине слоя x

$$c = \frac{Q}{\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4 D t}}, \quad (8)$$

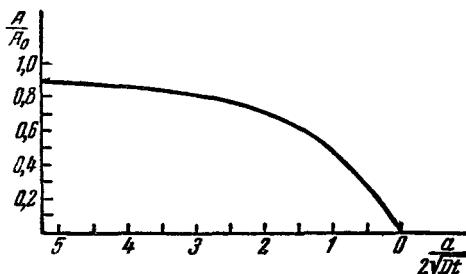


Рис. 15. График для определения констант диффузии (при известном времени опыта t и глубине пробега a) из изменения относительной активности A/A_0 по методу атомов отдачи.

где Q — общая активность нанесенного слоя, и принимая во внимание абсорбцию

$$A = \int_0^\infty ce^{-\mu x} dx, \quad (9)$$

где μ — коэффициент абсорбции, получим для измеренной активности соотношение

$$A = A_0 e^{\mu^2 D t} [1 - \psi(\mu \sqrt{D t})], \quad (10)$$

которое для определения коэффициента диффузии D решается с помощью графика $\frac{A}{A_0} = \psi(\mu \sqrt{D t})$ (рис. 16). Этим методом ⁵³ были измерены, напри-

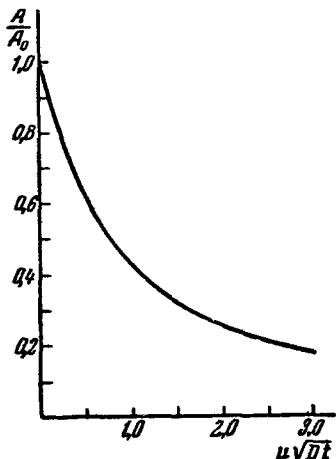


Рис. 16. Графическое изображение для определения констант диффузии (при известном времени опыта t и коэффициенте абсорбции μ) из изменения относительной активности A/A_0 по методу активного тонкого слоя.

мер, коэффициенты диффузии Zn в ZnO от 10^{-8} до $10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$. Сравнение описанных методов приводит к схеме (рис. 17), показывающей границы их применимости. Следует остановиться на методах определения коэффициента диффузии в твердых телах с помощью радиоактивных изотопов, разработанных П. Л. Грузиным, А. А. Жуховицким и др.

Сущность метода, предложенного Грузиным ¹⁴, заключается в следующем. Для опытов использовались образцы кобальта в виде пластинок размерами $5 \times 8 \times 25 \text{ мм}$. Радиоактивный слой Co^{60} наносился электролизом и имел толщину от 1 до 5 $\mu\text{м}$. Коэффициент самодиффузии Co определялся методом стачивания слоев и нахождения их удельной активности по разности интегральных активностей образца, измерявшихся до и после снятия слоя. Для таких образцов с учетом начальных и граничных условий опыта решение уравнения диффузии имеет вид

$$c(x, t) = \frac{c_0 a}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right), \quad (11)$$

где $c(x, t)$ — концентрация диффундирующего элемента на глубине x от поверхности образца, c_0 — концентрация элемента с первоначальным слоем толщины a , t — время диффузии и D — коэффициент диффузии. Заменяя в (11) концентрацию на активность диффундирующих атомов $i(x, t)$, будем иметь

$$i(x, t) = \frac{\text{const}}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right). \quad (12)$$

При этих условиях активность образца I_n после снятия слоя толщиной x_n выражается соотношением

$$I_n = \int_{x_n}^{\infty} i(x, t) \exp[-\mu(x - x_n)] dx, \quad (13)$$

где μ — линейный коэффициент поглощения радиоактивного излучения

материалом образца. Подставив в (13) значение $i(x, t)$ и проделав соответствующие преобразования, имеем

$$I_n = \text{const} \cdot \exp(\mu^2 D t + \mu x_n) \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x_n}{\sqrt{D t}}} \exp(-z^2) dz \right]. \quad (14)$$

Из формулы (14) получим

$$\left(\mu I_n + \frac{\partial I_n}{\partial x_n} \right) = \frac{\text{const}}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x_n^2}{4 D t}\right). \quad (15)$$

Логарифмирование (15) дает

$$\ln\left(\mu I_n + \frac{\partial I_n}{\partial x_n}\right) = -\frac{1}{4 D t} x_n^2 + \text{const.} \quad (16)$$

Вследствие малости μ для γ -лучей (около $0,3 \text{ см}^{-1}$), в этом случае можно пренебречь величиной μI_n . Следовательно,

$$\ln \frac{\partial I_n}{\partial x_n} = -\frac{1}{4 D t} x_n^2 + \text{const.} \quad (17)$$

Из формулы (17) видно, 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 $\frac{1}{4 D t}$. Таким образом, получается расчетная формула

$$D = \frac{1}{4 t \operatorname{tg} \alpha}. \quad (18)$$

Лященко¹⁵ предложил брать не разницу, а отношение интегральных активностей, и производил вычисление коэффициентов диффузии с помощью номограмм. Грузин и Литвин¹⁶ применили абсорбционный метод, с помощью которого коэффициент диффузии рассчитывался на основе изменения отношения β - и γ -излучений индикатора. Уравнение для этого случая имеет вид

$$\frac{I_\beta I_{0\gamma}}{I_\gamma I_{0\beta}} = \exp'(\mu_\beta^2 D t) (1 - \operatorname{erf} \mu_\beta \sqrt{D t}), \quad (19)$$

где $I_{0\gamma, \beta}$ — интегральная активность γ - и β -лучей до диффузионного отжига, $I_{\gamma, \beta}$ — интенсивность γ - и β -излучений по истечении некоторого времени отжига, μ_β — коэффициент поглощения β -излучения исследуемым материалом, D — коэффициент диффузии и t — время опыта. В методе, разработанном Крюковым и Жуховицким¹⁸, коэффициент диффузии определялся следующим образом. На одну сторону тонкого образца (толщиной от 30 до 100 μ) наносился слой радиоактивного вещества, и после диффузии, проводимой при одной и той же температуре, измерялись

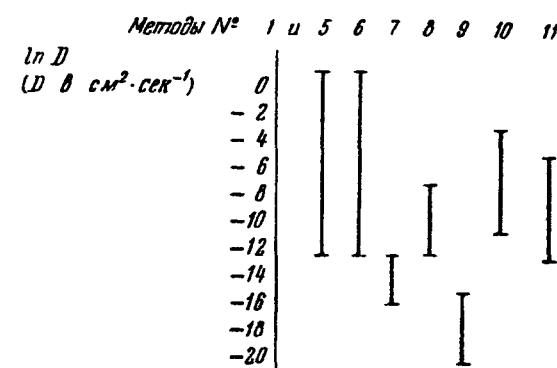


Рис. 17. Границы применимости рассмотренных методов определения коэффициентов диффузии в твердых телах.

активности I_1 и I_2 на обеих сторонах образца. Затем из уравнения

$$\ln \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \ln K - \frac{\pi^2 D}{l^2} t, \quad (20)$$

в котором K — постоянная, l — толщина образца, а t — время диффузии, вычислялся коэффициент диффузии D . Жуховицкий и Геодакян¹⁹ разработали метод определения коэффициентов диффузии в толстых образцах. Этот метод позволяет обходиться без коэффициента абсорбции μ .

Выбор того или иного рассмотренного метода для исследования диффузии в твердых телах зависит в основном от применяемого радиоактивного индикатора, материала образца и порядка коэффициента диффузии. Точность определяемых значений коэффициентов диффузии соответствует 15—30%. Наибольшая ошибка при измерении D часто вызывается плохой стабилизацией и неточным измерением температуры диффузии. Сильно влияет также непараллельность при снятии слоев. Усовершенствования в этом направлении, как нам кажется, могут значительно снизить погрешность в определении экспериментальных значений констант диффузии. Кроме того, тщательное соблюдение требований, связанных с проведением подготовительных операций (введение индикатора, изготовление образцов и др.), соответствующих начальным и граничным условиям опыта, делают эти методы в настоящее время самыми совершенными.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФФУЗИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ МЕТАЛЛОВ

Имеющиеся в литературе данные по исследованию диффузии в окислах металлов представлены двумя разделами. В первом разделе собран материал, относящийся к исследованию диффузии в окислах простого состава. Для удобства изложения результаты этих исследований рассматриваются в последовательности расположения групп периодической системы элементов, которым соответствуют эти окислы. Окислам сложного состава и огнеупорам посвящена вторая часть обзора.

1. Диффузия в окислах простого состава

Для элементов I-ой группы периодической системы имеются данные по исследованию диффузии в CuO . Мур и Селиксон⁴⁸ в качестве изотопа использовали Cu^{64} ($\frac{1}{2}\tau = 12,8$ час), а Cu_2O приготавляли окислением полосок спектроскопически чистой меди при 1000°C в потоке чистого сухого азота ($300 \text{ см}^3/\text{мин}$), в который впускался чистый сухой кислород из электролитической ячейки со скоростью $0,004 \text{ см}^3/\text{мин}$. Кусочки меди размером $25 \times 7 \times 0,9 \text{ мм}$ окислялись полностью за 24 часа и имели крупнозернистую структуру Cu_2O с величиной зерна $\sim 1 \text{ мм}$. После окисления производился отжиг в течение 48 часов. Тонкий слой индикатора Cu^{64} наносился на образцы, защищенные парафиновой замазкой со всех сторон (кроме основной плоскости), погружением их в активный раствор нитрата меди. Затем они соединялись активными сторонами и выдерживались от 10 минут при 1000°C до 8 часов при 800°C в той же атмосфере, которая использовалась для их приготовления. После диффузионного отжига задняя сторона образца покрывалась глафталевым лаком для укрепления его на стеклянной палочке. Последовательным погружением в 50% HNO_3 стравливались слои. После каждого травления радиоактивная Cu^{64} осаждалась на полированный взвешенный медный диск, активность которого соответствовала активности стравленного слоя. Таким образом находилось распределение радио-

активности по толщине образца, что позволяло рассчитывать коэффициент диффузии D . Диффузия Cu в Cu_2O в области температур 800—1000° С дает выражение для $D = 0,0436 \exp(-36100/RT)$. Значения D , полученные из диффузионных измерений, хорошо согласуются со значениями D , вычисленными из данных электропроводности и числа переноса. Авторами было также экспериментально показано, что параболическая константа скорости окисления меди $k \approx 4D$. Ими предполагается, что диффузия катионов в Cu_2O происходит посредством механизма вакансий, концентрация которых в ней относительно высока. Сандулова, Андриевский, Карелин и Юркевич⁴⁹⁻⁵² определили коэффициент диффузии некоторых химических примесей в окиси меди. В качестве примесей использовались изотопы P^{32} , Au^{198} , J^{31} , S^{35} и Ag^{110} . Они наносились на образцы путем погружения образцов Cu_2O или Cu в раствор, содержащий активный индикатор, и после соответствующего отжига обычным методом измерялась их концентрация по толщине образца. Показано, что коэффициент диффузии серы в Cu_2O не зависит от начальных значений концентрации диффундирующей примеси, нанесенной на образец. В поликристаллической Cu_2O примеси, как правило, проходят на большую глубину. Порядок электропроводности в поликристаллах Cu_2O одинаков, а введение примеси несколько ее увеличивает. Относительно заметно это при введении Ag, менее — P и незначительно — S. При введении Ag и S в Cu_2O происходит излом при малых температурах на кривой температурного хода электропроводности. Величины коэффициентов диффузии некоторых примесей в Cu_2O приведены в табл. I. Эти работы проводились в связи с изучением полупроводниковых свойств Cu_2O .

Для окислов элементов II-ой группы периодической системы сообщаются результаты исследований по диффузии в ZnO , CaO и BaO . Линднер⁵³ приготавлял опытные образцы ZnO из порошка ZnO , прессованного на ручном прессе в виде таблеток плотностью 4,6—5,5 $\text{г}/\text{см}^3$ и спеченного на воздухе при 1300° С. Диффундирующим индикатором служил Zn^{65} . Целью этого исследования являлось изучение процесса окисления металлического цинка. Коэффициенты диффузии D определялись двумя методами — активного тонкого слоя и контактным¹³. При использовании метода «активного тонкого слоя» на торец таблетки наносился испарением в вакууме слой металлического радиоактивного цинка весом 1 мг . Затем таблетки погружались в печь на 2—3 мин и при 800° С этот слой окислялся до ZnO . Для определения D проводились постоянно два измерения активности. В одном случае препарат измерялся с наложенной алюминиевой фольгой (толщиной 0,5 мм), что давало количество γ -излучения, в другом — без фольги, причем обнаруживалось общее β - и γ -излучение. Разность обоих измеряемых величин показывало β -излучение, ослабление которого в результате абсорбции при увеличивающейся глубине проникновения диффундирующих радиоактивных атомов позволяло находить D при помощи графика $\frac{A}{A_0} = f(\mu \sqrt{Dt})$, в котором A есть β -активность индикатора после отжига в течение t сек, измеряемая со стороны активного слоя образца, A_0 — начальная активность и μ — коэффициент абсорбции (см^{-1}). В этом опыте D можно также находить на основе определения градиентов концентрации для активного материала посредством снятия тонких слоев и это будет точнее, поскольку при этом исключается

Таблица I

Вводимое вещество	Температура (°С)	Коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{сек}$
Au	1000	$1,03 \cdot 10^{-9}$
J	1020	$8 \cdot 10^{-9}$
	1000	$0,89 \cdot 10^{-8}$
P	1020	$2,1 \cdot 10^{-8}$

поправка на испарение радиоактивного вещества, имеющая место при абсорбционных измерениях. Границу применимости метода активного тонкого слоя для определения D автор оценивает в пределах 10^{-8} — 10^{-12} см²/сек. При использовании контактного метода D определяется на основе перехода радиоактивного Zn⁶⁵ из активного в неактивный образец ZnO. Такие образцы при опытах по диффузии сжимались в таблеткодержателе. С помощью контактного метода D можно определять в интервале от 10^{-12} до 10^{-16} см²/сек. Таблетки с нанесенным радиоактивным слоем Zn⁶⁵ отжигались в атмосфере воздуха в платиновых коробочках, обмотанных платиновой и платинородиевой проволоками. Для диффузии Zn в ZnO в интервале 800—1370° С получено $D = 1,3 \exp(-73700/RT)$. В опытах по диффузии Zn в ZnO наблюдалось наложение граничной и объемной диффузий, разграничить которые не удалось. Энергия активации диффузии Zn в ZnO значительно отличается от энергии активации процесса окисления металлического Zn, определенной для температур ниже 419° С.

Подробное исследование окисления Zn описано в работе ²⁹. Авторы тщательно изучили диффузию и обмен Zn с кристаллами ZnO, используя обменно-реакционный сосуд (см. рис. 7). Обмен паров Zn с кристаллами ZnO измерялся между 900 и 1025° С. Кристаллы ZnO с примесью радиоактивного Zn⁶⁵ приготавливались с помощью реакции между парами Zn и атмосферным кислородом. Образцы кристаллов погружались в маленький кварцевый черпачок, подвешенный в сосуде, и взвешивались. После добавления достаточно чистого Zn, для того чтобы создать необходимое давление пара, сосуд эвакуировался и запаивался. Образец ZnO содержал около 1000 кристаллов со средним диаметром 0,01 мм и сортировался тщательным распределением по диаметрам. Черпачок извлекался в разное время, и изменилась остаточная активность ZnO. Обменная реакция контролировалась, за исключением начальных стадий, путем диффузии Zn в ZnO. Коэффициент диффузии D определен при давлении пара Zn в 1 ат как $D = 4,8 \exp(-73000/RT)$. Наиболее вероятной обменной реакцией являлась, по-видимому, реакция вытеснения ${}^*Zn^{+2} + Zn_i^{\ddagger} \rightarrow Zn^{+2} + {}^*Zn_i^{\ddagger}$ (где Zn $_i^{\ddagger}$ — отдельный диссоциированный в междоузлиях ион цинка), которая сама по себе обладает диффузионным механизмом. Интересно отметить, что величины коэффициентов диффузии, полученные в спеченных образцах ZnO Линднером и для единичных кристаллов в только что рассмотренной работе, мало различаются.

Робертс и Уилер ⁵⁴ утверждают, что диффузия Zn в ZnO происходит преимущественно по границам зерен до 1300° С. Методом механического разделения образца на слои авторы определили распределение продиффундированного Zn⁶⁵ в прессованных и спеченных таблетках ZnO (плотностью не менее 93%), размером зерен от 10 до 100 мк и чистотой более 99,9%) при 800—1300° С после выдержки в кислороде или аргоне. Толщина радиоактивного слоя равнялась ~1 мк. Утверждение о преобладающей диффузии Zn по границам зерен окисла было подтверждено методом радиографии. Для объемной диффузии $D = 0,1 \exp(-89000/RT)$, а для граничной $D = 10^3 \pm 2 \exp(-69000 \pm 12000/RT)$.

Отношение энергии активаций $\frac{Q_{\text{границ}}}{Q_{\text{объема}}} = 0,77 \pm 0,13$. Было также установлено, что величина D может уменьшаться с увеличением избыточного Zn в окисле. Эту картину легче согласовать с обычно принимаемой моделью ZnO, содержащей междоузельный Zn, чем с моделью, учитывающей только вакансии анионов и катионов.

В работе Линднера ⁵⁵ сообщается об измерениях самодиффузии и чисел переноса Ca⁴⁵ в CaO, что важно для исследования механизма реакции в поверхностных слоях и активации катодного окисления ⁵⁶. Образцы

приготавлялись из карбоната кальция, который после прогревания при 900°C прессовался в таблетки $\varnothing 10\text{ mm}$ и высотой $1-2\text{ mm}$. Последние выдерживались при 1450°C около 10 часов. Плотность их оказывалась равной в среднем 3,1 (наибольшая 3,25) $\text{г}/\text{см}^3$. Радиоактивный изотоп Ca^{45} имеет период полураспада 152 дня. Коэффициент абсорбции μ для β -излучения определялся в кальциевом стекле ($\rho=2,405\text{ г}/\text{см}^3$) и в Al . Для таблеток CaO ($\rho=3,1\text{ г}/\text{см}^3$) коэффициент абсорбции $\mu=430\text{ см}^{-1}$. Коэффициенты диффузии определялись тремя методами: активной части таблетки, радиоактивного тонкого слоя и контактным^{57, 13, 25}. Метод активной части таблетки применим для определения D вплоть до $10^{-10}\text{ см}^2/\text{сек}$. Он заключается в том, что применяются прессованные таблетки, каждая из которых состоит из активной и неактивной частей. В процессе диффузии наблюдается уменьшение радиоактивности на активной и увеличение ее на неактивной частях. Из временной зависимости изменения активности можно рассчитать D . Для определения величины проводимости и числа переноса использовался таблеткодержатель, примененный при контактном методе⁵³, причем контакт между платиновыми электродами и таблетками устанавливался прокладкой алюминиевой фольги толщиной $0,01\text{ mm}$. Для определения числа переноса в таблеткодержателе сжимались две таблетки — активная и неактивная, наложенные друг на друга (или три, с активной посередине). К электродам прикладывалось напряжение $\sim 1000\text{ в}$, что вызывало у CaO в исследованной области температур ток $\sim 1\text{ ма}$. Измерение самодиффузии Ca в CaO методами активной части таблетки и радиоактивного тонкого слоя оказалось мало эффективным. В первом случае потому, что ввиду слишком большой пористости CaO величина активности за счет граничной диффузии быстро стремилась к предельной величине, во втором — в распоряжении автора не было возможности испарять CaO . Использование же для нанесения радиоактивного слоя химического способа приводило к недостаточному контакту этого слоя с таблеткой и при определении D не давало воспроизведимости. Положительные результаты получались при нанесении радиоактивного слоя методом переноса в электрическом поле. Покрытие в этом случае возможно при числе переноса более 10^{-4} , когда исключается влияние помех, возникающих за счет выделения джоулевой теплоты при прохождении электрического тока. Все измерения проводились в атмосфере воздуха. Наиболее точные результаты дал все же контактный метод. Температурная зависимость D для области температур от 850 до 1600°C была получена в виде $D=0,4\exp(-81000/RT)$. Она характеризует главным образом объемную диффузию⁵⁸, найденную с помощью определения градиентов концентрации в процессе послойного сошлифования. Коэффициент диффузии из ионной проводимости определялся по выражению (3). Данные, полученные для D на основе (3), хорошо согласуются с данными, полученными при обычных диффузионных опытах без наложения электрического поля. Правда, в первом случае диффузия ионов кальция несколько увеличена.

Редингтон⁵⁹ исследовал диффузию Ba^{140} в BaO радиохимическим методом. Радиоактивный барий в виде BaO испарялся в вакууме и конденсировался на кристалл BaO . Скальванием кристалла определялась скорость диффузии и рассматривалось соотношение коэффициентов диффузии заряженных и нейтральных частиц при различных температурах. В работе отмечается два механизма диффузии, действующих одновременно в интервале температур $1077-1227^{\circ}\text{C}$. Один из них играет роль переноса зарядов, другой — характеризуется диффузией нейтральных атомов, причем коэффициенты диффузии его в 20 раз больше соответствующих коэффициентов диффузии заряженных частиц и являются величинами от 10^{-11} до более чем $10^{-8}\text{ см}^2/\text{сек}$. В отожженных кристаллах BaO

при $327-1027^\circ\text{C}$ был обнаружен процесс диффузии только нейтральных атомов бария с константами диффузии от 10^{-13} до $10^{-11}\text{ см}^2/\text{сек.}$

Для окислов элементов III-й группы менделеевской таблицы имеются данные по диффузии железа в окись алюминия (коруид) ^{34, 60, 61, 62}. Образцы Al_2O_3 для исследования приготавливались путем прессования таблеток из порошков окиси и последующего длительного их спекания в вакууме $10^{-2}\text{ мм рт. ст.}$ при наибольшей температуре в диффузионных опытах. Радиоактивный слой Fe^{59} наносился испарением радиоактивного индикатора в вакууме и конденсацией его на поверхности образцов окиси. Измерение коэффициентов диффузии проводилось методом снятия слоев, с помощью которого была сделана попытка разграничить межкристаллитную и объемную диффузии железа в окиси алюминия Al_2O_3 . Абсорбционный метод здесь оказался мало эффективным, так как порядок величин коэффициентов диффузии Fe в Al_2O_3 был сравнительно мал. Полученные результаты приводятся в табл. II.

Для окислов элементов IV-й группы периодической системы сообщается об исследовании диффузии в рутиле (TiO_2), окиси олова (SnO_2) и окиси свинца (PbO).

Диффузия железа в рутиле ^{61, 62}, исследовалась в атмосфере воздуха и в вакууме двумя методами: абсорбционным и методом снятия слоев. В качестве индикатора служил изотоп Fe^{59} , а образцами рутила были прессованные и спеченные таблетки. Интервал опытных температур составлял $770-1000^\circ\text{C}$. При величине зерна TiO_2 порядка $1-10\text{ мк}$ была обнаружена диффузия в объеме и по граничным поверхностям окисла. Порядок величин коэффициентов диффузии при отжиге образцов в вакууме лежал на $1-2$ порядка выше, чем при отжиге их в атмосфере воздуха (см. табл. II).

Для исследования диффузии в окиси олова авторы работы ⁶³ использовали образцы, приготовленные спеканием прессованных таблеток при $1400-1450^\circ\text{C}$. Плотность образцов составляла 4 г/см^3 . Они имели заметную пористость. В качестве изотопа применялось олово с массовыми числами 119, 121, 123 и 125. Использовались методы активного тонкого слоя и контактный. Активный тонкий слой наносился методом испарения в вакууме. При температуре $1000-1260^\circ\text{C}$ диффузия олова в окись олова соответствует $D=10^6\text{ exp} [(-118700 \pm 3700)/RT]$.

Самодиффузия Pb в PbO исследовалась Линднером ⁶⁴. Образцы получались спеканием окиси свинца в виде таблеток. В качестве изотопа использовался $\text{ThB}(\text{Pb}^{212})$. Опыты по диффузии проводились в вакууме или в чистом азоте. Применялся контактный метод. Постоянство температуры поддерживалось с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$. Начальная активность радиоактивной окиси свинца была порядка 10^4 имп/мин на 1 мГ . Температурная зависимость D , полученная для области температур $400-600^\circ\text{C}$ выше и ниже точки превращения $\text{PbO}_{\text{красн}} \rightleftharpoons \text{PbO}_{\text{желт}}$ (488°C), имеет вид $D=10^5\text{ exp} (-66000/RT)$. Ошибка в определении энергии активации оценивается $\sim 10\%$, а для предэкспоненциального фактора D_0 — несколько более. В величину D включена известная доля диффузии по граничным поверхностям, которая происходит одновременно с диффузией в объеме кристалла. Имеется еще совместная работа Линднера и Терема ⁶⁵ по исследованию диффузии Pb в PbO. Авторы получали образцы следующим образом. Диски диаметром 8 мм и толщиной 2 мм из аналитически чистого свинца (99,999%) после очистки и травления в 20% HNO_3 окислялись в потоке кислорода при различных температурах, устанавливался прирост их в весе по истечении определенных отрезков времени. Было обнаружено, что окисная пленка PbO, так же как и в случае других металлов ⁶⁶, сохранилась выше точки плавления свинца (327°C). Прирост в весе соответствовал с хорошей точностью параболической временной функции. Константы

Таблица II

Количественные данные по диффузии в окислах простого состава

№ п/п	Диффундирующее вещество	Окисел, в котором происходит диф- фузия	Интервал опытных температур (°C)	Предэкспонен- циальный член, см ² /сек	Энергия активации, кал/моль	Литера- тура
1	Cu ⁶⁴	Cu ₂ O	800—1000	0,0436	36100	48
2	Zn ⁶⁵		800—1370	1,3	73700	53
			900—1025	4,8	73000	29
			800—1300	10 ⁻¹ в объеме зерна	89000	54
				10 ³ ±2 по границам зерен	69000±12000	
3	Ca	CaO	850—1600	0,4	81000	55
4	Fe ⁵⁹	Al ₂ O ₃ (корунд)	900—1100	9,48·10 ⁻⁸ в объеме зерна	27600	61, 62
				1,37·10 ⁻⁸ по границам зерен	11000	
			900—1200	1,13	82000	
5	Fe ⁵⁴	TiO ₂ (рутин)	800—1000 в атмосфере	1,98·10 ⁻² в объеме зерна	55000	61, 62
			воздуха	1,10·10 ⁻⁸ по границам зерен	12600	
			770—1000 при отжиге	1,92·10 ⁻¹ в объеме зерна	55400	
			в вакууме	6,17·10 ⁻⁶ по границам зерен	13800	
6	Sn	SnO ₂	1000—1260	10 ⁶	118700±3700	63
7	Pb ²¹²	PbO	400—600	10 ⁵	66000	64, 65

Продолжение

№ п/п	Диффун- дирующее вещество	Оксид, в котором прои- сходит диф- фузия	Интервал опытных температур (°C)	Предэкспонен- циальный член, см ² /сек	Энергия активации, кал/моль	Литера- тура	
8	Cr^{51}	Cr_2O_3	1000—1350	$4 \cdot 10^3$	100000	67	
				$4,29 \cdot 10^{-8}$	22000	34	
9	Fe^{59}	Cr_2O_3		$4,95 \cdot 10^{-6}$	44000		
10	Fe^{55}	FeO	700—1000	0,118	29700	24	
		Fe_3O_4	750—1000	5,2	55000		
		Fe_2O_3	1000—1217	$4 \cdot 10^5$	112000		
11	Fe^{59}	Fe_3O_4	770—1200	$1,27 \cdot 10^{-3}$	36200	32, 61	
				по границам зерен			
				0,25	53900		
12	Fe^{59}	Fe_2O_3	750—1300	$4 \cdot 10^4$	112000	69	
13	Fe^{55} Co^{60}	FeO	700—1000	0,014	30200	27	
		CoO	800—1350	$2,15 \cdot 10^{-3}$	34500		
14	Ni^{63}	NiO	1140—1400	$2,8 \cdot 10^6$	119500	67	
15	Смесь изото- нов	Поли- кристал- лическая NiO		$5 \cdot 10^{-4}$	44200 ± 3000	71	
	Ni^{59} и Ni^{63}	Моно- кристал- лическая NiO		$3,9 \cdot 10^{-4}$	44200 ± 3000		

диффузии радиоактивного свинца ($\text{ThB} = \text{Pb}^{212}$) были измерены по методу α -отсека. Расчет коэффициентов диффузии осуществлялся на основе кри-
вых относительного значения излучения в зависимости от времени при различ-
ных температурах. Опыты показали полное согласие с данными, полученными ранее Линднером в спеченных таблетках PbO .

Для окислов элементов VI-ой группы периодической системы имеются
два сообщения по диффузии в окиси хрома (Cr_2O_3). Линднер и Акерстрём⁶⁷
использовали прессованные и спеченные порошки Cr_2O_3 . Коэффициенты
диффузии измерялись абсорбционным и контактным методами. Структура
образцов окиси контролировалась рентгенографическим анализом. Это

исследование представляет интерес с точки зрения окисления хрома. Было получено для диффузии хрома в окись хрома при температуре 1000—1350° С $D = 4 \cdot 10^3 \exp(-100000/RT)$.

В работе ³⁴ дается для диффузии Cr в Cr_2O_3 $D = 4,29 \cdot 10^{-8} \times \exp(-22000/RT)$, а для диффузии Fe в Cr_2O_3 $D = 4,95 \cdot 10^{-6} \exp(-44000/RT)$ при исследовании на образцах, приготовленных также из спеченных порошков Cr_2O_3 .

Для окислов элементов VIII-ой группы периодической таблицы имеются данные по диффузии в окислах железа, а также NiO и CoO .

Химмель, Мель и Бирченалл проделали обширную работу по исследованию диффузии железа в окислах железа²⁴. В качестве образцов использовались искусственные вюститы и магнетиты, полученные прямым окислением и длительной выдержкой с целью гомогенизации спектроскопически чистого железа при высоких температурах. Вюститы и магнетиты представляли собой плотные продукты. В качестве гематита был взят естественный единичный кристалл этого окисла, так как прямое окисление железа не позволило получить годный препарат для диффузионных опытов. Спектроскопические данные исходного железа, из которого изготавливались образцы вюстита и магнетита, следующие: кислород — 0,02%, азот — 0,001%, водород — 0,005%, углерод — 0,005%, остальные примеси — 0,02%. Образцы вюстита и магнетита были цилиндрической формы диаметром 2 мм и толщиной 1,5—2 мм, а из естественных кристаллов гематита нарезались параллелепипеды размером 18×13×6 мм, причем самая большая грань подбиралась перпендикулярной (либо параллельной) к основной грани {001}. Ориентация граней определялась путем отражения в аппарате Лауэ. Радиоактивный изотоп Fe^{55} получался из хлорида железа. Поскольку раствор представлял собою смесь $\text{Fe}^{55} \left(\frac{\tau}{2} = 2,9 \text{ года} \right)$ и $\text{Fe}^{59} \left(\frac{\tau}{2} = 46 \text{ дней} \right)$, то радиоактивная единица больше года выдерживалась с целью доведения концентрации Fe^{59} до величины, меньшей 0,5%. Затем, путем длительного экстрагирования эфиrom производилась очистка, и остаток доводился до желательной активности дистиллированной водой. Для окисления, гомогенизации и диффузионного отжига образцов в специальной установке подбиралась равновесная окислительная атмосфера: для FeO — 20% H_2 и 80% H_2O (пар), для Fe_3O_4 — 10% H_2 и 90% H_2O (пар). Средой при диффузионном отжиге гематитов являлась атмосфера кислорода с давлением в 1 ат. Радиоактивный слой Fe^{55} наносился на образец электролитически из водного раствора FeCl_3 , содержащего 4 мг радиоактивного железа на 1 мл. Электролиз проводился от 1 до 3 минут при плотности тока 0,1 а/см². Средняя толщина осажденного слоя получалась $\sim 10^{-5}$ — $\sim 10^{-6}$ см, а его радиоактивность составляла 8000—12 000 имп/мин. Время диффузионного отжига отсчитывалось с того момента, когда образец достигал температуры печи (через 90 сек после его погружения). Охлаждение образцов (газовая закалка) производилось в атмосфере сухого аргона. Коэффициент диффузии определялся на основе уменьшения β -излучения образца в процессе диффузионного опыта. Коэффициент абсорбции вычислялся из соотношения

$$\mu = Q (90,9f_{\text{Fe}} + 32,2f_0), \quad (21)$$

где Q — плотность окисла, f_{Fe} и f_0 — соответственно весовые доли железа и кислорода.

Авторы обратили внимание на то, что в процессе окисления железных образцов имеет место большой градиент концентрации, так как центральные области их оказываются богаче железом, чем поверхностные слои.

Если этот градиент не исключается гомогенизацией, то диффузия ионов железа внутрь диска может замедляться и приводить к низким значениям D . В связи с этим гомогенизацию рекомендуется вести при возможно

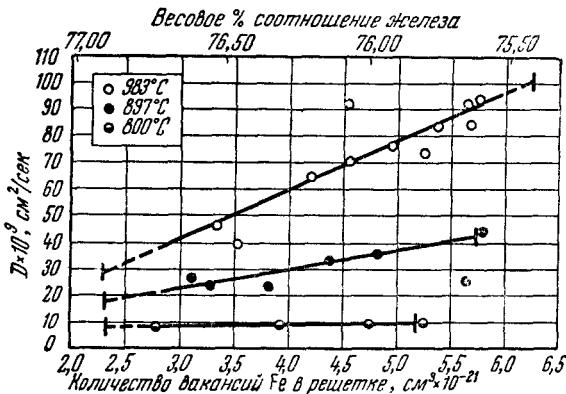


Рис. 18. Зависимость коэффициента самодиффузии железа в виостите от состава.

Короткие вертикальные линии представляют собой пределы области виоститовой фазы для каждой из температур. Количество вакансий железа в решетке на 1 ед. объема было вычислено из отклонений от стехиометрического состава (77,73% Fe).

более высоких температурах. В рассматриваемой работе показано также влияние на коэффициент диффузии состава образца (или количества вакансий Fe в единице объема окисла, например, виостита, вычисленного

из отклонения от его стехиометрического состава—77,73% Fe). Наибольший эффект в этом случае наблюдался при максимальной из трех опытных температур, а именно при 983° С, когда D в виостите увеличивается по мере уменьшения % Fe (или роста числа вакансий) почти в четыре раза между богатыми железом и кислородом границами устойчивости виоститовой области (рис. 18).

Используя образцы определенного стехиометрического состава, авторы получили температурные зависимости: 1) для $\text{Fe}_{0,907}\text{O}$ (76,02% Fe) в интервале температур 700—1000° С $D=0,118 \times \exp(-29700/RT)$ (рис. 19), 2) для $\text{Fe}_{2,993}\text{O}_4$ (72,38% Fe) при 750—1000° С $D=5,2 \exp(-55000/RT)$ (рис. 20), 3) для гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 1000 и 1217° С $D=4 \cdot 10^5 \exp(-112000/RT)$ (рис. 21). Зависимости скорости самодиффузии Fe в гематите от кристаллографического направления не обнаружено. В этом исследовании авторами

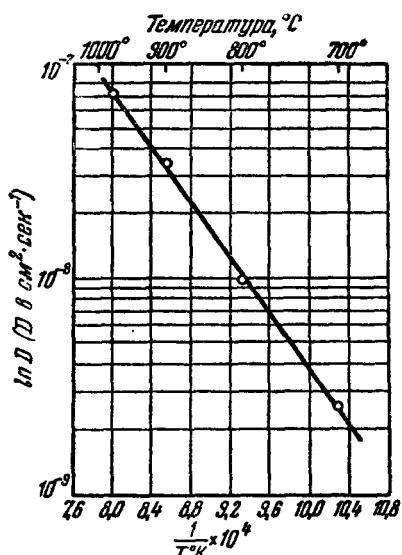


Рис. 19. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии в виостите для окислов состава $\text{Fe}_{0,907}\text{O}$ (76,02% Fe).

проведено сравнение экспериментальных данных о скорости окисления железа с теоретическими, вычисленными из уравнения Вагнера⁶⁸, рассматривавшего системы, в которых реакционный слой образуется непо-

средственно на поверхности металла. Он исходил из того, что миграция частиц железа (компонент 1) и кислорода (компонент 2) происходит независимо друг от друга, и нашел выражение для скорости роста отдельного окисла на металлической основе в виде

$$K_r = |z_2| C_2 \int_{a_2'}^{a_2''} \left(\frac{z_1}{|z_2|} D_1^* + D_2^* \right) d \ln a_2 = z_1 C_1 \int_{a_1'}^{a_1''} \left(D_1^* + \frac{|z_2|}{z_1} D_2^* \right) d \ln a_1, \dots \quad (22)$$

где K_r — константа скорости (или количество химических эквивалентов окисла, образовавшихся в 1 сек на 1 cm^2 при толщине продуктов

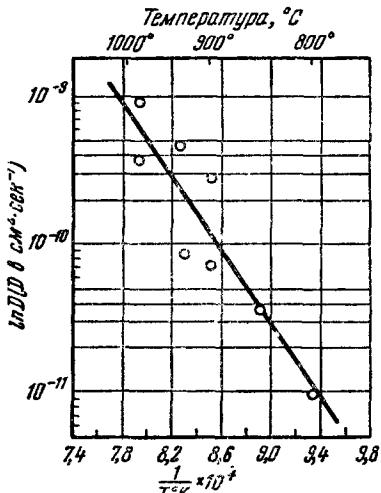


Рис. 20. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии железа в искусственных поликристаллах магнетита со средним составом $\text{Fe}_{2,993}\text{O}_4$ (72,38% Fe).

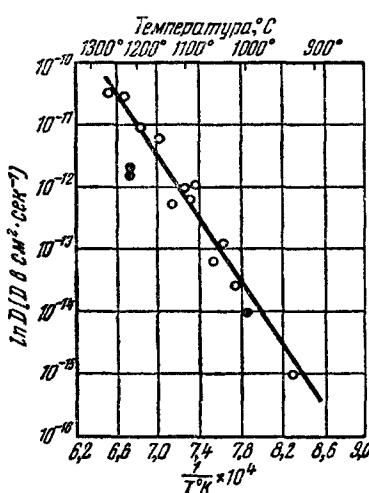


Рис. 21. Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии железа в гематите:
— в естественных кристаллах гематита при 1000 и 1217° С; о — в пресованных и спеченных образцах $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, исследованных Линднером ⁶⁹.

реакции в 1 см), z_1 и z_2 — химические валентности железа и кислорода, c_1 и c_2 — концентрации соответствующих компонентов в $\text{г}\cdot\text{атом}/\text{см}^3$, a_1 и a_2 — термодинамические активности железа и кислорода в окиси, a_1 , a_1'' , a_2' , a_2'' — граничные величины.

При допущении, что $D_1^* \gg D_2^*$, можно написать:

$$K_r = |z_2| C_2 \int_{a_2'}^{a_2''} \frac{z_1}{|z_2|} D_1^* d \ln a_2. \quad (23)$$

Экспериментальные константы K_p , приводимые в работе ²⁴, определялись общепринятым методом привеса по уравнению

$$\frac{W}{A} = K_p t^{1/2}, \quad (24)$$

где W — прирост веса, т. е. число граммов добавившегося кислорода, A — площадь поверхности образца в см^2 , t — время в сек, K_p — параболическая константа скорости размерностью $\text{г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1/2}$.

Для вычисления K_p из теоретических предпосылок использовалось соотношение:

$$K_p^2_{\text{вычисл}} = 16 f_r \rho \alpha K_r, \quad (25)$$

где f_r — весовая доля кислорода в растущем окисном слое, q — плотность окисного слоя, α — коэффициент, учитывающий поправку на кислород, перешедший в окисел из газовой фазы.

Так, для случая роста вюстита на железе $\alpha = 1$, магнетита на вюстите $\alpha = \left(\frac{1}{5} - \frac{1}{7}\right)$ и гематита на магнетите $\alpha = \frac{1}{9}$.

Константа скорости K_r , рассчитанная с помощью уравнения Вагнера, а также экспериментальные и вычисленные параболические константы скоростей роста вюстита, магнетита и гематита, приведены в табл. III.

Таблица III

Сравнение экспериментально полученных констант скорости роста окислов на железе с вычисленными из уравнения Вагнера

Температура (°C)	Вычисленная константа K_r , энерг/см·сек	Параболическая константа роста слоя K_p , с·см ⁻² ·сек ^{-1/2}	
		теория	эксперимент
	1. Вюстит		
983	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$
897	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
800	$0,25 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
	2. Магнетит		
1100	$9,2 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
1050	$4,1 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
1000	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$0,67 \cdot 10^{-4}$	$0,90 \cdot 10^{-4}$
	3. Гематит		
1100	$1,7 \cdot 10^{-12}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
1000	$2,1 \cdot 10^{-14}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$

Данные таблицы указывают на удовлетворительное согласие эксперимента с теорией в случае окисления железа. Расхождение экспериментальных и вычисленных данных при росте гематита на магнетите авторы объясняют преимущественным участием в процессе диффузии ионов кислорода и вакансий ионов окисла, в то время как для вюстита и магнетита преобладающим диффундирующими компонентом являются, наряду с электронами, катионы железа.

На основе допущения Вагнера о том, что число переноса для ионов гораздо меньше по сравнению с числом переноса для электронов, для катионов железа в вюстите τ можно определить из формулы

$$[\sigma\tau = \frac{n z^2 e^2 D^*}{kT}], \quad (26)$$

где σ — удельная электропроводность окисла, τ — число переноса для данного иона, n — число катионов в 1 см^3 , z — валентность носителя заряда, D^* — коэффициент диффузии носителя заряда.

Число переноса для ионов Fe^{++} в вюстите оценено авторами из данных по самодиффузии и электропроводности в $2 \cdot 10^{-4}$ при 1000° С .

Нашли данные по диффузии в окислах железа ^{32, 61} были получены для прессованных и спеченных образцов Fe_3O_4 (магнетит). Они соответствуют

области температур 770—1200° С. При диффузии железа по границам зерен окисла Fe_3O_4 $D=1,27 \cdot 10^{-3} \exp(-36200/RT)$, а в случае диффузии в объеме кристаллита окисла $D=0,25 \exp(-53900/RT)$.

По данным абсорбционного метода $D=9,37 \cdot 10^{-2} \exp(-48800/RT)$, что соответствует, вероятно, потоку диффузии, идущей одновременно по границам и в объеме зерен магнетита.

Линднер⁶⁹ исследовал диффузию Fe в гематите, определяя D двумя методами: контактным и методом тонкого радиоактивного слоя. Таблетки Fe_2O_3 приготавлялись им из порошковой окиси железа прессованием и спеканием при 1200° С. Радиоактивный слой наносился операцией выпадения гидроокиси из раствора хлорида железа и аммиака и ее прокаливанием при 1000—1100° С до Fe_2O_3 . Индикатором служил изотоп Fe^{55} . Для диффузии железа в окиси железа (гематит) в области температур 750—1300° С автор получил $D=4 \cdot 10^4 \exp(-112000/RT)$.

Картер и Ричардсон²⁷ исследовали диффузию в CoO и FeO с помощью изотопов Co^{60} и Fe^{55} . Образцы окислов FeO и CoO приготавлялись в виде дисков толщиной 1 $мм$ и диаметром 14 $мм$ полным окислением металлов. Получение FeO производилось при 1000° С в атмосфере H_2/H_2O (пар), а CoO — при 1250° С в атмосфере воздуха.

Спекание и гомогенизация длились 48 часов. Радиоактивный слой наносился различными методами: химическим, электрохимическим и конденсацией радиоактивного пара в вакууме. Для FeO коэффициент адсорбции $\mu=432 \text{ см}^{-1}$. Снятие слоев осуществлялось порошком карборуна. Толщина снимаемого слоя равнялась $\sim 3 \text{ мк}$. Поверхность образцов просматривалась в микроскоп. Получены следующие результаты: 1) для диффузии Fe в FeO при температуре 700—1000° С $D=0,014 \exp(-30200/RT)$, 2) для диффузии Co в CoO при 800—1350° С $D=2,15 \cdot 10^{-3} \exp(-34500/RT)$.

Об исследовании диффузии Ni в NiO сообщают Линднер и Акерстрём^{67, 70} и Тайк Схим и Мур⁷¹. Знание констант диффузии катионов никеля в NiO интересно с точки зрения механизма образования этой окиси на металлическом никеле.

Линднер и Акерстрём⁶⁷ приготавляли NiO прессованием и спеканием порошка окиси при 1100° С и получили в температурной области 1140—1400° С выражение для коэффициента диффузии никеля в окись никеля в виде $D=2,8 \cdot 10^6 \exp(-119500/RT)$, используя короткоживущий изотоп Ni^{65} .

В дальнейших исследованиях этих авторов⁷⁰ при применении в качестве индикатора долгоживущего изотопа Ni^{63} приводится значение $Q=56040 \pm 1280 \text{ кал/моль}$.

Тайк Схим и Мур измерили диффузию Ni в NiO методом поверхностной активности Ni^{63} . Образцы поликристаллической NiO получались следующим образом. Из никелевой фольги толщиной 0,13 $мм$ вырезались диски диаметром 11 $мм$, которые химически полировались, а затем полностью окислялись на воздухе в течение 88 часов при $1250 \pm 3^\circ \text{ С}$ и быстро охлаждались в атмосфере азота, не обнаруживая трещин и заусениц. После этого производился гомогенизирующий отжиг в течение 88 часов при температуре 1250° С с последующим быстрым охлаждением. Монокристаллические образцы использовались в виде пластинок NiO . Радиоактивный Ni^{63} наносился на образцы путем испарения⁷² с tantalовой проволоки, на которую он предварительно осаждался электролитически. Активность таблеток была равна 14 000 $имп/мин$ при толщине покрытия в 0,044 $мк$. Диффузионный отжиг образцов проводился в платиновой лодочке. Испарение при диффузионном отжиге контролировалось тем, что сверху над активным образцом помещался неактивный на расстоянии 1 $мм$; испарение не было обнаружено.

Уменьшение поверхностной активности индикатора показано на рис. 22. Коэффициент диффузии находился из выражения для смешанного излучения Ni^{59} и Ni^{63} :

$$\frac{a}{a_0} = \exp(c_1^2 D t) [1 - \operatorname{erf}(c_1^2 D t)^{1/2}] + \exp(c_2^2 D t) [1 - \operatorname{erf}(c_2^2 D t)^{1/2}], \quad (27)$$

где C_1 и C_2 — эффективные коэффициенты абсорбции для Ni^{59} и Ni^{63} ,

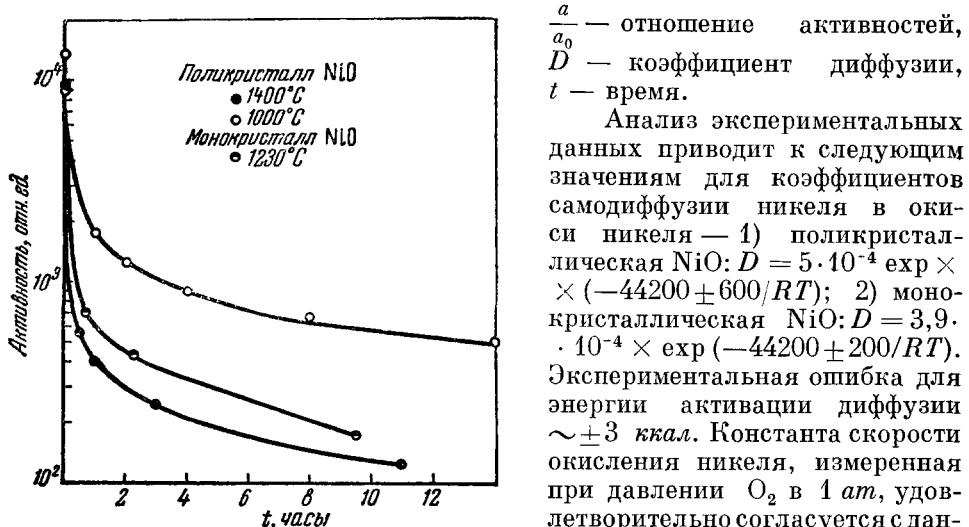


Рис. 22. Падение поверхностной активности в образцах NiO после диффузионных отжигов.

Данные показывают, что окисление Ni в указанных условиях практически протекает в результате диффузии Ni через решетку NiO , а межкристаллитная диффузия не играет существенной роли.

Количественные данные, полученные авторами при исследовании диффузии химических элементов в окислах простого типа, суммированы в табл. II.

2. ДИФФУЗИЯ В ОКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ СЛОЖНОГО СОСТАВА И ОГНЕУПОРАХ

Диффузия радиоактивного цинка в цинко-железную шпинель ZnOFe_2O_3 изучалась Линднером ⁵³ для объяснения возникновения шпинели из отдельных окислов в твердом состоянии. Образцы ZnOFe_2O_3 изготавливались из эквимолярного количества Zn и Fe , осажденных аммиаком, в виде прессованных на ручном прессе и спеченных на воздухе при 1100°C таблеток ($\varnothing 10\text{ mm}$ и толщиной $1-2\text{ mm}$), плотность которых лежала между 4,3 и $5,2\text{ g/cm}^3$. В качестве индикатора использовался Zn^{65} , имеющий β - и γ -излучение с периодом полураспада 250 дней . Константы диффузии D определялись двумя методами: активного тонкого слоя и контактным. При использовании метода активного тонкого слоя на торец таблетки наносился в специальном приборе (см. рис. 8) испарением в вакууме слой металлического Zn , индицированного Zn^{65} , весом 1 mg . Для определения коэффициента диффузии цинка в ZnOFe_2O_3 контактным методом применялся таблеткодержатель, который вместе с опытными образцами цинко-железной шпинели погружался в печь, так же как и в случае исследования диффузии Zn в ZnO . Контактным методом были получены более надежные данные, чем каким-либо другим использованным здесь методом.

Экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии Zn в $ZnOFe_2O_3$, вычисленная по результатам экспериментальных измерений, проведенных в области температур от 900 до $1350^\circ C$ при отжиге образцов в атмосфере воздуха, в окончательном виде следующая:

$$D = 8,8 \cdot 10^2 \exp(-86000/RT).$$

Диффузия железа в цинко-железную шпинель ($ZnOFe_2O_3$) изучалась Линднером⁶⁹ и представляет интерес с точки зрения образования этой шпинели путем химического взаимодействия между окислами ZnO и Fe_2O_3 . Коэффициенты диффузии железа в цинко-железную шпинель определялись по результатам измерений, сделанных с помощью методов: контактного и расширения в процессе диффузии тонкого радиоактивного слоя, нанесенного предварительно на поверхность образцов. Радиоактивный слой железа наносился на таблетки $ZnOFe_2O_3$ путем выпадения гидроокиси из раствора хлорида железа и аммиака и ее прокаливания до Fe_2O_3 при температуре $1000-1100^\circ C$ в течение 1 часа. В качестве индикатора применялся изотоп Fe^{59} . Получена следующая зависимость для коэффициента диффузии Fe в $ZnOFe_2O_3$, исследованная в интервале температур $930-1270^\circ C$: $D = 8,5 \cdot 10^2 \exp(-82000/RT)$. Резюмируя, можно сказать, что коэффициент диффузии железа в $ZnOFe_2O_3$ в исследованной области температур на порядок выше, чем для диффузии цинка в этой шпинели, хотя энергия активации в обоих случаях почти одинакова.

Хедвалл, Бризи и Линднер⁷³ получили данные по диффузии кальция и железа в моноферрите кальция ($CaOFe_2O_3$). Это исследование представляет интерес для металургических процессов (цементации).

Образцы $CaOFe_2O_3$ приготавлялись прессованием порошка из смеси окислов CaO и Fe_2O_3 в виде таблеток, причем окислы брались в эквивалентных количествах. Прессованные таблетки спекались при температуре $1150-1180^\circ C$. В качестве индикаторов использовались изотопы Ca^{45} и Fe^{59} . Диффузионные отжиги образцов проводились в атмосфере воздуха. Коэффициенты диффузии этих элементов в $CaOFe_2O_3$ измерялись двумя методами: контактным (расчет с помощью (2)) и методом расширения тонкого радиоактивного слоя (для Ca^{45}) (расчет с помощью (10)); при полном соплифовании вычисления велись по формуле

$$D = \frac{x_2^2 - x_1^2}{4t \ln \frac{c_1}{c_2}}, \quad (28)$$

где D — коэффициент диффузии, t — время диффузионного отжига, x_1 и x_2 — расстояния от начальной поверхности образца до границы с концентрациями соответственно c_1 и c_2 . Эти величины брались из кривой зависимости $\ln c = f(x^2)$, которая разделялась на две прямые линии с разными углами наклона и позволяла обнаружить раздельно диффузию в объеме и по границам зерен моноферрита кальция. При исследовании диффузии в $CaOFe_2O_3$ авторами получено: 1) для диффузии Fe в $CaOFe_2O_3$ при температуре $835-1092^\circ C$ $D = 3,2 \exp(-72000/RT)$; 2) для диффузии Ca в $CaOFe_2O_3$ при температуре $890-1140^\circ C$ $D = 30 \exp(-86000/RT)$.

В работе Линднера⁵⁸ описываются также результаты исследования диффузии Pb^{212} в силикатах $PbOSiO_2$ и $2PbOSiO_2$. Как известно, окиси свинца и кремниевых кислот являются составной частью многих стекол.

Образцы для этих исследований приготавлялись в виде спеченных прессованных таблеток $\varnothing 8 \text{ мм}$ и толщиной $1,5 \text{ мм}$. Для образования твердого метасиликата тщательно перемешивали аналитически чистые SiO_2 и PbO и выдерживали в прессованном виде эту смесь при $710^\circ C$ 1 час. Затем таблетки размельчались, заново прессовались и трижды выдержи-

вались по 6 часов при 730°C . После повторного размельчения таблетки выдерживались 1 час при 745°C , а затем переносились в температуру 750°C , при которой и выдерживались 24 часа. Аналогично приготавлялся ортосиликат 2PbOSiO_2 (наибольшая температура спекания 725°C).

Плотность метасиликатов равнялась $5,2$ — $5,5$, а ортосиликатов $6,8$ — $7,0 \text{ g/cm}^3$. Авторы использовали для определения коэффициента диффузии четыре метода: измерение с помощью ядер отдачи, на основе абсорбции α -излучения, контактный метод и метод снятия слоев. Из экспериментов вытекает, что диффузия Pb в температурной области 550 — 700°C в метасиликате определяется зависимостью $D = 8,5 \cdot 10^1 \exp(-59500/RT)$,

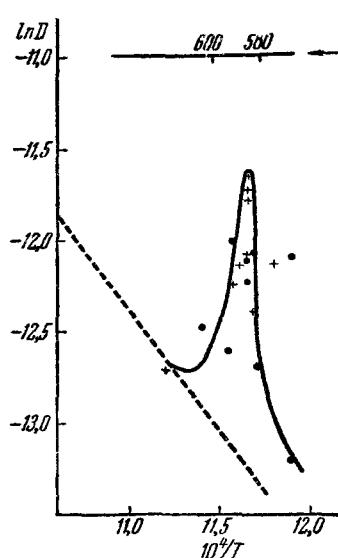


Рис. 23. Аномалия диффузии у свинцового метасиликата.

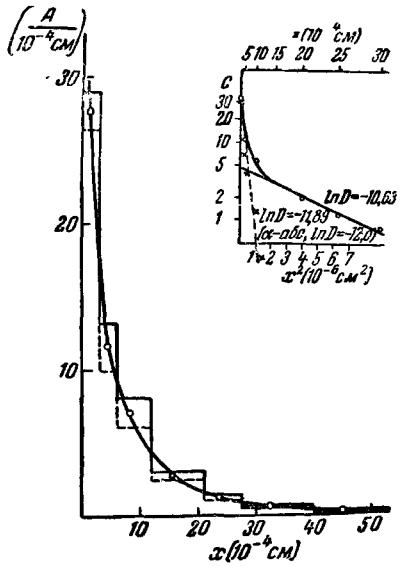


Рис. 24. Концентрации Pb^{212} (C дано в произвольных единицах) в таблетках свинцового метасиликата после диффузии в линейном и логарифмическом построении.

а в ортосиликате $D = 20 \exp(-47000/RT)$. Из этих зависимостей следует, что для диффузии Pb в ортосиликате диффузионные константы в интервале указанных температур лежат выше, чем для диффузии Pb в метасиликате, что согласуется с преимущественным образованием ортосиликата при реакции между окисью свинца и кремниевой кислотой⁷⁴. Исследуя диффузию в орто- и метасиликатах, автор заметил аномалии в температурной функции коэффициента диффузии D , причем наибольшие отклонения у метасиликата выявились при 585°C , а у ортосиликатов — при 620°C . На рис. 23 представлена аномалия диффузии у свинцового метасиликата. Тщательная проверка явлений аномалии объясняется автором как результат возникновения превращений в диффузионной среде (например, образование трещин).

С методической стороны интересным в этой работе является разделение процесса диффузии (графически представлено на рис. 24) на два процесса (на диффузию через зерно свинцового силиката и на диффузию по его граничным поверхностям), проведенное для метасиликата свинца. На этом рисунке слева внизу помещена кривая распределения концентрации по толщине образца в линейном построении, справа вверху — в логарифмиче-

ском, причем в последнем случае кривая $c=f(x^2)$ разделяется на две прямые: первая ($\ln D = -11,89$) соответствует величине концентрации, близкой к полученной с помощью a -абсорбционного метода ($\ln D = -12,0$), и свидетельствует о диффузии через зерно; вторая соответствует более высокой величине концентрации ($\ln D = -10,63$) и характеризует межкристаллитную диффузию (каналдиффузию).

В работе ²⁸ для исследования «стадии фазовой границы» порошковых реакций при образовании силикатов кальция и свинца использовались радиоактивные изотопы Ca^{45} и Pb^{212} (ThB). Для опытов отбирались кварцевые фракции с определенной величиной зерна (0,04 или 0,06 $\text{мм} \pm 5\%$), отделенные с помощью центрифуги. Эти кварцевые зерна смешивались с радиоактивной окисью в молярном отношении 1 : 2. Из смеси прессовались и прокаливались при соответствующих температурах таблетки. После отжига таблетки размельчались для отделения нереагирующего окисла. Наконец, измерялась активность у параллельно взвешенных образцов, остающаяся в результате реакции с кремниевой кислотой. Описанная в работе аппаратура для получения красной окиси свинца представлена на рис. 3. Применение радиоактивных изотопов кальция и свинца позволило определить константы скоростей образования силикатов свинца и кальция, которые имеют следующий вид: для образования силиката свинца (290 — 380°C) $\text{PbO} + \text{SiO}_2, k = 10^{-7} \exp(-12800/RT)$, а для образования силиката кальция (1000 — 1300°C) $\text{CaO} + \text{SiO}_2, k = 2,8 \cdot 10^{-2} \times \exp(-54000/RT) \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Из параболической кривой реакции образования силиката кальция можно было рассчитать коэффициенты диффузии для более высоких температур, величины которых приблизительно согласовались с измеренными D у Ca в CaOSiO_2 .

В более поздних работах Линднера и Спикара ²⁸ и Линднера ⁷⁵ описываются исследования реакций в системах $\text{PbO} + \text{SiO}_2$ и $\text{CaO} + \text{SiO}_2$, подтверждающие результаты, полученные в работе ⁵⁸, а также подробно анализируется механизм Вагнера (диффузия катионов в противоположном направлении через слой силиката). В качестве индикаторов применялся наряду с изотопами Ca^{45} и Pb^{212} (ThB) также Si^{31} . Качественно было установлено, что при образовании силикатов свинца кремний не играет существенной роли. Малый период полураспада Si^{31} затруднял проведение регистрационных измерений. Для диффузии Ca^{45} в спеченных таблетках силиката кальция при температурах 1130 — 1400°C получены следующие результаты: для CaOSiO_2 коэффициент диффузии $D = 7 \cdot 10^{-4} \exp(-112000/RT)$, для $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (ниже 1260°C) $D = 10^{-2} \exp(-73000/RT)$, для Ca_2SiO_4 (температура превращения α — α') $T = 1370^\circ\text{C}$ $D = 3,6 \cdot 10^{-2} \exp(-65000/RT)$ (для $\alpha' - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$) и $D = 2 \cdot 10^{-2} \exp(-55000/RT)$ (для $\alpha - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$). Показано, что при увеличивающейся связи тетраэдра SiO_4 энергия активации диффузии для движения металлических ионов повышается. В случае образования силиката кальция (ортосиликат) диффузия Ca является определяющей для всей реакции. Для тщательного исследования этих систем начаты работы с использованием долгоживущих Si^{32} и O^{18} .

Гарсиа-Вердук и Линднер ⁷⁶ сообщают об исследовании самодиффузии Ba^{131} в метатитанате бария BaOTiO_2 . Изотоп Ba^{131} имеет период полураспада, равный 11,7 дням. Опытные диффузионные образцы приготавливались из порошковой смеси путем реакции между эквимолярным количеством аналитически чистого карбоната бария и окиси титана при 1365°C . Смесь прогревалась два раза по 10 часов. Порошок размельчался в ступке. Из него делались таблетки диаметром 8 мм и толщиной 2 мм . При прессовке добавлялось 5% глицерина в целях достижения механической твердости. Таблетки постепенно нагревались до 1365°C и выдерживались 20 часов. Плотность образцов была равна 5 $\text{г}/\text{см}^3$.

Для определения D использовались два метода: контактный и расширения тонкого радиоактивного слоя. Для области температур 884—1180° С была построена зависимость $\ln D = f\left(\frac{1}{T}\right)$, которая соответствует выражению $D_1 = 0,8 \exp(-89000/RT)$, а из данных для чисел переноса (1,5 и 5) $\cdot 10^{-4}$ и ионной проводимости при 860—1135° С $D'_1 = 18 \exp(-58000/RT)$. Ускорение диффузии во втором случае объясняется изменением материала под действием электрического поля.

В работе Линднера и Энгвиста⁶³ сообщается о самодиффузии олова и цинка в олово-цинковой шпинели. Как известно⁷⁷, порошковая реакция между окисью олова и окисью цинка приводит к образованию «обратной» шпинели SnZn_2O_4 . Для исследования самодиффузии Zn и Sn в этой шпинели использовались образцы, приготовленные спеканием таблеток из порошковой смеси ZnO и SnO_2 . Перед прессованием эта смесь мелко дробилась. Спекание производилось кратковременно (15 минут), во избежание испарения ZnO , при температуре 1400—1450° С. Плотность SnZn_2O_4 составляла 4,2 г/см^3 . Диффузионные измерения показали, что для диффузии Zn в SnZn_2O_4 (в интервале температур 1000—1250° С) $D = 37 \exp(-76300/RT)$, а для диффузии Sn в SnZn_2O_4 (при температуре 1000—1260° С) $D = 2,3 \cdot 10^5 \exp(-109000/RT)$. Расчет константы реакции образования шпинели размерностью $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ привел к кривой $\ln D = f\left(\frac{1}{T}\right)$, близкой к построенной для диффузии Sn в SnO_2 .

Для выяснения механизма образования шпинелей посредством реакции между исходными окислами в твердом состоянии проведены измерения⁶⁷ самодиффузии в NiCr_2O_4 , ZnCr_2O_4 , NiAl_2O_4 и ZnAl_2O_4 . Измерение диффузии в этих материалах интересно с точки зрения их образования на поверхности сплавов. Шпинели приготавлялись из чистых исходных порошков окислов прессованием в виде таблеток и их фазовый состав контролировался рентгеноанализом. Плотность NiCr_2O_4 составляла в среднем 3,2; ZnCr_2O_4 — 3,0; ZnAl_2O_4 — 2,2 (в отдельных случаях 3,2) и, наконец, NiAl_2O_4 — 2,6 г/см^3 . После спекания образцы были относительно пористыми. Температура спекания доходила при получении образцов NiAl_2O_4 до 1600° С, для остальных шпинелей она была более низкой во избежание испарения окислов ZnO и Cr_2O_3 . Для NiCr_2O_4 были получены температурные зависимости: для диффузии Ni в NiCr_2O_4 при температуре 1130—1450° С на основании восьми опытов $D = 0,85 \exp(-74600/RT)$, а для диффузии Cr из данных 10 опытов $D = 0,74 \exp(-72500/RT)$, что свидетельствует о более быстрой подвижности в этой шпинели Cr, чем Ni. Для ZnCr_2O_4 : диффузия Zn соответствует выражению $D = -60 \times \exp(-85500/RT)$, а диффузия Cr — $D = 8,9 \exp(-81000/RT)$. Результаты диффузии Zn и Cr в ZnCr_2O_4 даются ориентировочно, так как количество экспериментальных измерений ограничено. Диффузия Zn в ZnAl_2O_4 также представлена на основе нескольких диффузионных опытов и имеет вид $D = 2,5 \cdot 10^2 \exp(-78000/RT)$, а диффузия Ni в NiAl_2O_4 описывается выражением $D = 3 \cdot 10^{-4} \exp(-55000/RT)$.

Авторы предполагают, что образование хромитов происходит в соответствии с механизмом, предложенным Вагнером, т. е. путем взаимной диффузии катионов, в то время как при образовании алюминатов идет односторонняя диффузия (например, цинка и кислорода в ZnAl_2O_4). Они сравнивают также полученные константы скоростей реакций обмена между исходными окислами при образовании шпинелей с диффузионными измерениями этих процессов. О диффузии Ni в никелевых шпинелях опубликована еще одна работа этих авторов⁷⁸.

Диффузии в окислах, шпинельного типа посвящены и работы ^{34, 79}. Эти окислы возникают при высоких температурах в результате окисления сплавов на основе Fe—Cr—Al и Ni—Cr—Al с малыми добавками других элементов. Прочность сил связи решеток окислов характеризует их защитные свойства. Индикаторами для исследования процесса диффузии в этих материалах служили изотопы Cr⁵¹ и Fe⁵⁹. Шпинели получались прессованием порошковой смеси окислов. Радиоактивный слой наносился испарением в вакууме. Показано, что полученные значения коэффициентов диффузии и энергии активации качественно соответствуют скоростям окисления сплавов Ni—Cr и Ni—Cr—Al при высоких температурах и скорости испарения окисла NiCr₂O₄. Температура диффузионных опытов находилась в интервале 900—1200° С. Диффузию Co и Cr в хромитовой шпинели CoCr₂O₄ измерил Сан ⁸⁰. Образцы шпинели он получил спеканием смеси CoO и Cr₂O₃. Плотность образцов была равна 4,2 г/см³. Диффузионный отжиг проводился при 1400—1600° С в атмосфере воздуха. Получились данные для диффузии Co в CoCr₂O₃ $D=10^{-3}$ ($-51000/RT$), для Cr $D=2 \exp(-70000/RT)$.

Исследование диффузии окислов железа в оgneупорах ⁸¹⁻⁸³ связано с повышающимися требованиями к материалам, необходимым для кладки мартеновских и электросталеплавильных печей. В качестве диффундирующего вещества бралась железная окалина с составом: 55,8% FeO и 42% Fe₂O₃, содержащая изотоп Fe⁵⁹. Образцы оgneупоров приготавливались прессованием порошков в виде призм размером 11×31×20 мм. Исходными порошковыми материалами являлись: магнезит, хромит, смесь 50% магнезита и 50% хромита и предварительно измельченного заводского термостойкого магнезитохромита. В работе приводится химический состав. Образцы прессовались под давлением 1000 кГ/см² и обжигались при 1600° С с 2-часовой выдержкой. Коэффициенты диффузии определялись методом снятия слоев для оgneупоров различного состава. По возрастанию скоростей диффузии в интервале 1500—1700° С исследованные оgneупоры располагаются в следующем порядке: магнезит, магнезитохромит, хромит и динас. Авторы отмечают, что на проникновение окислов железа внутрь оgneупоров сильно влияет химическое взаимодействие самих окислов железа с составляющими оgneупор фазами, а также и газовая среда, в которой производится диффузионный отжиг.

Количественные результаты, полученные различными авторами при исследовании диффузии составных компонентов в окисных соединениях металлов сложного состава, суммированы в табл. IV.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные о диффузии химических элементов в окислах металлов свидетельствуют о том, что коэффициенты диффузии катионов в этих материалах подчиняются экспоненциальной зависимости от температуры в соответствии с выражением (1). Однако, при исследовании диффузии в некоторых окислах наблюдалось отступление от этого закона ^{58, 65}.

Объяснение подобного явления сводилось, с одной стороны, к изменению диффузионной среды (возникновению новой фазы в результате химического превращения в образце при диффузионном отжиге), с другой — характеризовалось нарушением сплошности окисла (появлением трещин).

Постановка эксперимента для измерения параметров диффузии в окислах связана с большими трудностями как при создании необходимых условий, когда совершенно исключалось бы изменение фазового состава окисла за время диффузионного отжига, так и при монтаже

Таблица IV
Количественные данные по диффузии в окисных соединениях сложного состава

№ п/п	Диффундирующее вещество	Оксид, в котором происходит диф- фузия	Интервал опытных температур (°C)	Предэкспонен- циальный член, $\text{см}^2/\text{сек}$	Энергия активации, кал/моль	Литера- тура
1	Zn ⁶⁵	ZnFe ₂ O ₄	900—1350	40 ³	86000	53
2	Fe ⁵⁹		930—1270	10 ³	82000	
3	Fe	NiFe ₂ O ₄	—	5·10 ²	82000	78
4	Fe ⁵⁹ Ca ⁴⁵	CaFe ₂ O ₄	835—1092	3,2	72000	73
			890—1140	30	86000	
5	Pb ²¹²	PbOSiO ₂ 2PbOSiO ₂	550—700	8,5·10 ¹ 2·10 ¹	59500 47000	58
6	Ca ⁴⁵	CaSiO ₃ Ca ₃ Si ₂ O ₇ α' —Ca ₂ SiO ₄ α —Ca ₂ SiO ₄	1130—1400 ниже 1260 ниже превра- щения α — α' , т. е. ниже 1370	7·10 ⁴ 10 ⁻² 3,6·10 ⁻² 2·10 ⁻²	112000 73000 65000 55000	28, 75
7	Ba ¹³¹	BaOTiO ₂	884—1180	0,8	89000	76
8	Zn ⁶⁵ Sn*	SnZn ₂ O ₄	1000—1250	37	76300	63
			1000—1260	2,3·10 ⁵	109000	
9	Ni* Cr ⁵¹	NiCr ₂ O ₄	1130—1450	1,5·10 ⁻³	61400	67, 78
			950—1450	0,75	73000	
10	Cr ⁵¹ Fe ⁵⁹	NiCr ₂ O ₄	900—1200	2,03·10 ⁻⁵ 1,35·10 ⁻³	44800 61000	34, 79
11	Zn ⁶⁵ Cr ⁵¹		1000—1400	60 9	85000 81000	67, 78
12	Co ⁶⁰ Cr*	CoCr ₂ O ₄	1400—1600	40 ⁻³ 2	51000 70000	80
13	Mg	MgAl ₂ O ₄	—	2·10 ²	86000	
14	Zn ⁶⁵	ZnAl ₂ O ₄	1000—1400	2·10 ²	78000	67, 78
15	Ni ⁶³ Cr ⁵¹ Fe ⁵⁹	NiAl ₂ O ₄	880—1388	2,9·10 ⁻⁵	53300	
			900—1200	4,17·10 ⁻³ 1,33	50000 82000	

аппаратуры для проведения этих исследований. В связи с этим при сопоставлении данных, полученных отдельными авторами (см. таблицы II и IV), наблюдается значительное различие не только в значениях предэкспоненциальных членов, но и в величинах энергии активации процесса диффузии для одних и тех же систем. Механизм диффузии в процессе формирования простых окислов и соединений типа шинели окончательно не ясен. Приведенные данные показывают, что трактовка механизма диффузии ограничивается индивидуальным подходом для каждой системы.

Следует обратить внимание также на весьма ограниченное количество данных по диффузии кислорода в окислах, миграция которого может быть определяющей стадией химической реакции образования окисной фазы.

К существенным достижениям в методике измерения коэффициента диффузии в металлах и их окислах и ее дальнейшем совершенствовании можно отнести применение регистрирующих устройств, фиксирующих непрерывное изменение концентрации радиоактивного индикатора в течение всего периода опыта, и контроль за окислительно-восстановительной средой печных газов. Диффузия в окисных соединениях металлов иногда рассматривается в связи с кинетическими данными роста окисных слоев и фаз. Поэтому в некоторых случаях такое сопоставление было сделано.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

3. Г. Пинскер, Дифракция электронов, М., Изд-во АН СССР, 1949.
2. П. Д. Данков, Д. В. Игнатов, Н. А. Шишаков, Электронографические исследования окисных и гидроокисных пленок на металлах, М., Изд-во АН СССР, 1953.
3. П. Д. Данков, ЖФХ 26, 753 (1952).
4. О. Кубашевский и Б. Гопкинс, Окисление металлов и сплавов, М., ИЛ, 1955.
5. П. С. Горбунов, Диффузионные покрытия на железе и стали, М., Изд-во АН СССР, 1958.
6. C. Wagner, Diffusion and High Temperature Oxidation of Metals, Atom Movements, 1951.
7. C. Wagner, Z. phys. Chem. 21, 25 (1953).
8. А. М. Загрубский, Изв. АН СССР, сер. физ., 6, 903 (1937).
9. J. Groh und G. Nevesy, Ann. Phys. 63, 85 (1920).
10. J. Groh und G. Nevesy, Ann. Phys. 65, 216 (1921).
11. W. Frenkel, Z. Phys. 35, 653 (1926).
12. А. А. Лбов, УФН 42, 417 (1950).
13. R. Lindner, Acta chem. Scand. 4, 307 (1950).
14. Н. Л. Грузин, ДАН СССР 86, 289 (1952).
15. Б. Г. Лященко, Проблемы металловедения и физики металлов, сб. 3, М., Госметиздат, 1952, стр. 221.
16. П. Л. Грузин и Д. Ф. Литвин, ДАН СССР 94, 41 (1954).
17. J. Steigman, W. Shockley and F. Nix, Phys. Rev. 56, 13 (1939).
18. А. А. Жуховицкий, С. Н. Крюков, ДАН СССР 90, 379 (1953).
19. А. А. Жуховицкий, В. А. Геодакян, ДАН СССР 102, 2 (1955).
20. В. Т. Борисов, В. М. Голиков, Б. Я. Любов, Изв. АН СССР, сер. техн., 10, 37 (1956).
21. В. П. Васильев, ДАН СССР 110, 61 (1956).
22. С. Э. Бокштейн, С. Т. Кишкун и Л. М. Мороз, Заводск. лаборатория 3, 316 (1957).
23. В. Т. Борисов, В. М. Голиков, Заводск. лаборатория 22, 178 (1956).
24. L. Himmel, R. F. Mehl, C. E. Birchepall, J. Metals 5, 6, 827 (1953).
25. R. Lindner, J. Chem. Soc., Suppl., issue 2, 395 (1949).
26. U. Brune, R. Lindner, Ark. Kemi 5, 277 (1953).
27. R. E. Carter, F. D. Richardson, J. Metals 6, 1244 (1954).
28. R. Lindner и E. Spicar, Ark. Kemi 7, 565 (1955).
29. E. A. Secco and W. J. Moore, J. chem. phys. 26, 942 (1957).
30. R. Lindner, Z. Electrochem. und angew. physik. Chemie 54, 430 (1950).
31. W. A. Fischer, Silicates ind. 20, 244 (1955).
32. В. И. Извеков, Известия АН СССР, Сер. физ. 1, 64 (1958).
33. В. И. Извеков, Приборы и техника эксперимента 2, 111 (1957).

34. Д. В. Игнатов, И. Н. Белокурова, И. Н. Белянин, Металлургия и металловедение, Труды Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 326.
35. О. П. Крамаров и А. М. Серый, Приборы и стенды, Институт технико-экономической информации АН СССР, 1956.
36. V. Jost, J. Chem. Phys. 1, 466 (1933).
37. W. Schottky, Z. phys. Chem. 29, 335 (1935).
38. R. Lindner и G. Johansson, Acta chem. Scand. 4, 307 (1950).
39. C. Tubandt, H. Reinhold und W. Jost, Z. phys. Chem. 129, 69 (1927).
40. K. Fischbeck und E. Einecke, Z. anorg. Chem. 177, 253 (1928).
41. C. Wagner, Z. physik. Chem. 11, 139 (1931).
42. K. E. Zimen, Ark. Kem. Mineral. Geol. A20, 1 (1945).
43. S. Flügge, K. E. Zimen, Z. phys. Chem. 42, 179 (1939).
44. R. Jagitsch, Ingeniörsvetenskapsakad. handl. 38 (1940); 41 (1941).
45. F. R. Banks, Phys. Rev. 59, 376 (1941).
46. G. de Hevesy und W. Seith, Z. Phys. 56, 790 (1931).
47. R. Fürth, Handl. physik. techn. Mechanik 7, 635 (1928).
48. W. Moore, B. Selsikson, J. chem. phys. 19, 1539 (1951).
49. А. В. Сандурова, А. И. Андреевский, Доклады ЛПИ, т. II, вып. 1, 23 (1957).
50. А. И. Андреевский, Н. Н. Карелин, А. В. Сандурова, Доклады ЛПИ, т. 1, вып. 1, 12 (1955).
51. А. И. Андреевский, А. В. Сандурова, М. И. Юркевич, Доклады ЛПИ, т. 1, вып. 1, 24 (1955).
52. А. И. Андреевский, А. В. Сандурова, М. И. Юркевич, Доклады ЛПИ, т. 1, вып. 1, 32 (1955).
53. R. Lindner, Acta chem. Scand. 6, 457 (1952).
54. I. P. Roberts, C. Wheeler, Philos. Mag. 2, 708 (1957).
55. R. Lindner, Acta chem. Scand. 6, 468 (1952).
56. J. P. Blewett, J. appl. Phys. 19, 668 (1939).
57. K. E. Zimen, G. Johansson, M. Hillert, J. Chem. Soc., Suppl. 2, 392 (1949).
58. R. Lindner, Acta chem. Scand. 5, 735 (1951).
59. R. W. Redington, Phys. Rev. 82, 574 (1951).
60. Н. Б. Михеев, Атомная энергия 6, 568 (1957).
61. В. И. Извеков, К. М. Горбунова, Металлургия и металловедение. Тр. Всесоюзной научно-техн. конф. по применению радиоактивных и стаб. изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 511.
62. В. И. Извеков и К. М. Горбунова, Физ. металлов и металловедение 7, 713 (1959).
63. R. Lindner, O. Engqvist, Ark. Kemi 9, 471 (1956).
64. R. Lindner, Ark. Kemi 4, 385 (1952).
65. R. Lindner, H. N. Tegem, Ark. Kemi 7, 273 (1954).
66. N. N. Tegem, C. R. 224, 1351 (1947).
67. R. Lindner, A. Akerström, Z. phys. Chem. (DFR) 6, 162 (1956).
68. C. Wagner, Z. physik. Chem. 21, 25 (1933).
69. R. Lindner, Ark. Kemi 4, 381 (1952).
70. R. Lindner, A. Akerström, Disc. Faraday Soc. 23, 133 (1957).
71. Moon Taik Shim and W. J. Moore, J. chem. phys. 26, 802 (1957).
72. R. Lindner and G. D. Parfitt, J. chem. phys. 26, 182 (1957).
73. J. Hedvall, C. Brischi, R. Lindner, Ark. Kemi 4, 377 (1952).
74. R. Jagitsch und B. Bengtsson, Ark. Kemi Mineral. Geol. A22, 1 (1946).
75. R. Lindner, Z. phys. Chem., Neue Folge 6, 129 (1956).
76. A. Garcia-Verdúch, R. Lindner, Ark. Kemi 5, 343 (1953).
77. V. Alexandre and A. Garcia-Verdúch, Ark. Kemi 8, 449 (1956).
78. R. Lindner, A. Akerström, Z. phys. Chemie (Neue Folge) 18, 303 (1958).
79. И. Н. Белокурова, Д. В. Игнатов, Атомная энергия 4, 301 (1958).
80. R. Sun, J. Chem. Phys. 28, 290—93 (1958).
81. Л. А. Шварцман, О. А. Печенов, П. Л. Грузин, Огнеупоры, № 10, 465 (1952).
82. Е. А. Прохофьева, В. В. Гончаров, Металлургия и металловедение. Труды Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке (4—12 апреля 1957 г.), М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 321.
83. И. П. Басяя, Заводск. лаборатория 22, 1437 (1956).