

УДК 541.1+669.225+66.048.5+539.16

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик Викт. И. СПИЦЫН, И. Я. СКЛЯРЕНКО,
Ю. А. ПРИСЕЛКОВ, И. Е. ЗИМАКОВ

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ОБЛУЧЕНИЯ БЕТА-ЧАСТИЦАМИ
ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА СЕРЕБРО — ИНДИЙ (5 ат. %)
НА ИСПАРЕНИЕ

Изучение испарения сплава проводилось методом вариации полного сопротивления эффициональной камеры молекулярному потоку пара, позволяющим вычислить по результатам эффициональных измерений давление насыщенного пара P_p , скорость испарения G_p , соответствующую P_p , скорость испарения с открытой поверхности G_e и коэффициент конденсации a . Суть метода заключалась в следующем⁽¹⁾.

При заданной температуре для ряда значений полных сопротивлений камеры Z_i молекулярному потоку экспериментально определялись величины эффициональных потоков q (г/сек). Затем вычислялись значения плотностей потоков молекул G_{xi} (г/см² · сек), падающих на поверхность испарения по формуле

$$G_{xi} = \frac{q_i}{S} (Z_i - 1), \quad (1)$$

где i — номер Z ; S — площадь поверхности испарения, которая принимается равной площади сечения камеры $S_1 = 5$ см²; Z — величина, обратная значению вероятности прохождения молекул через эффициональную камеру, рассчитывается по формуле

$$Z = \frac{S_1}{S_n} + S_1 \sum_{j=1}^{j=n} \left(\frac{1}{W_j S_j} - \frac{1}{S_j^*} \right), \quad (2)$$

где W_j — коэффициент Клаузинга; S_j и S_j^* — соответственно площади входного и выходного сечения j -х отрезков труб, составляющих эффициональную камеру; n — число отрезков.

Формула (2) справедлива для случая, когда $S_j^* \geq S_{j+1}$.

Величины q_i/S и G_{xi} связаны между собой линейной зависимостью

$$q_i/S = G_e - aG_{xi}, \quad (3)$$

с помощью которой определялись (например, графически или по методу наименьших квадратов) параметры G_e и a . Величины G_p выражаются формулой

$$G_p = G_e / a, \quad (4)$$

а величина P_p соответственно

$$P_p = G_p \sqrt{2\pi mkT}. \quad (5)$$

Получив, таким образом, параметры для ряда фиксированных температур, можно определить и их температурные зависимости.

Для экспериментального определения температурных зависимостей эффициональных потоков применялась установка, имеющая специальное приспособление для быстрой смены эффициональных отверстий различного диаметра (вариация величины Z) без нарушения вакуума и режима нагрева камеры. Измерение эффиционального потока производилось при помощи масс-спектрометра типа омегатрон, который использовался также для определения состава и давлений компонентов остаточных газов. Разрешаю-

щая способность омегатрона была равна 25, что позволило раздельно определять потоки эфузии серебра и индия. Калибровка омегатрона производилась на основании непосредственных определений величины q по результатам измерений весовых количеств конденсата паров на приемниках. Для этого использовали устройство, которое можно было установить вместо масс-спектрометра, представлявшее собой прогреваемые кассеты с приемниками паров. Последние подводились открытым концом непосредственно к эфузионному отверстию. Боковые стенки приемника во время экспонирования находились в специальном патрубке, охлаждаемом проточной водой. Результаты калибровки для серебра привели к следующему соотношению для всех значений Z камеры:

$$\lg \frac{q}{S} = -8,026 \pm 0,0020 + \lg I \sqrt{T} + \frac{470}{T}, \quad (6)$$

где I — ток омегатрона в условных единицах.

Внутренняя полость эфузионной камеры, соединенная либо с объемом омегатрона, либо с объемом, содержащим приемники паров, откачивалась отдельно от полости, включающей остальные нагретые части установки. Такая раздельная откачка достигалась применением сухого шлифа. Использование гетероионного насоса для откачки рабочего объема позволяло производить все измерения при суммарном давлении остаточных газов $10^{-8} - 10^{-9}$ тор.

Материалом для собственно эфузионной камеры служил алюнд. В качестве радиоактивного источника использовали равновесную смесь $\text{Sr}^{90} - \text{Y}^{90}$, нанесенную спеканием в виде окисей на внутреннюю поверхность керамической крышки камеры Кнудсена. Расстояние между излучателем и поверхностью образца всегда составляло 15 мм. Было использовано 3 источника излучений с общими активностями 10, 24 и 100 мС (назовем их №№ 1, 2 и 3 соответственно). Мощности доз от этих источников определялись экспериментально, а также рассчитывались. В обоих случаях получались совпадающие результаты. Так мощность дозы для № 1 составляла 13 рад / сек., для № 2 — 32 рад/сек. и для № 3 — 133 рад/сек.

Было изучено испарение чистого металлического серебра (2) и сплава серебро — индий (5 ат. %) как без облучения, так и в условиях внешнего облучения бета-частицами поверхности испарения образцов. Использовались металлические серебро и индий чистотой 99,999 %. Исследуемые объекты предварительно переплавлялись в токе хроматографически чистого водорода и затем обезгаживались в приборе ($Z = 36$) в течение 20 час. при температуре 1370° К в вакууме 10^{-8} тор. Работы велись в интервале температур 1150—1300° К.

Для определения параметров испарения чистого серебра и парциальных параметров испарения компонентов сплава находили температурные зависимости величин токов омегатрона при различных Z_i :

$$\lg I \sqrt{T} = A_i - B_i / T, \quad (7)$$

где A_i и B_i — коэффициенты регрессии, рассчитанные по методу наименьших квадратов; i — индекс, обозначающий номер Z_i . Каждому значению I соответствовало установленное значение температуры. Количество точек на прямой составляло в среднем 15.

Из уравнений (7) при температурах $T_1 = 1197,5^\circ\text{K}$ и $T_2 = 1282^\circ\text{K}$ находились значения $I \sqrt{T}$ для различных Z_i и строились графики зависимостей (рис. 1 и 2) $I \sqrt{T}$ от G_{xi}^* , где

$$G_{xi}^* = I_i \sqrt{T} (Z_i - 1). \quad (8)$$

Для расчета абсолютных значений параметров испарения использовалось калибровочное уравнение (6), а также уравнения (1), (3)–(5) и (8). По этим результатам были вычислены температурные зависимости P_p , G_p и G_c .

Из рис. 1 и 2 видно, что данные по испарению чистого серебра как в случае облучения, так и без него хорошо укладываются на прямые линии I, причем для обоих случаев точки для одинаковых значений Z полностью

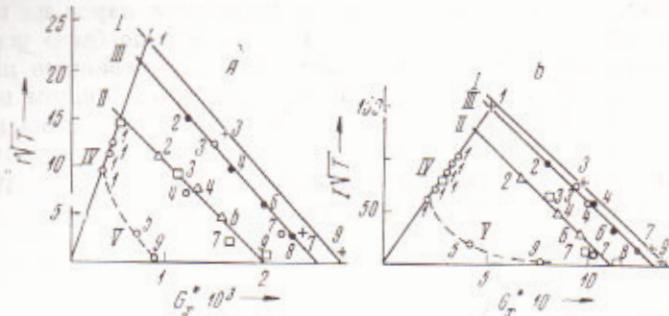


Рис. 1. Зависимости I/T от G_x^* для серебра чистого и серебра над сплавом в случае облучения поверхности образцов бета-частицами и без облучения при 1197.5° (A) и при 1282° К (B). Номера у точек соответствуют номерам полных сопротивлений эфузионной камеры молекулярному потоку пара значения которых указаны в тексте

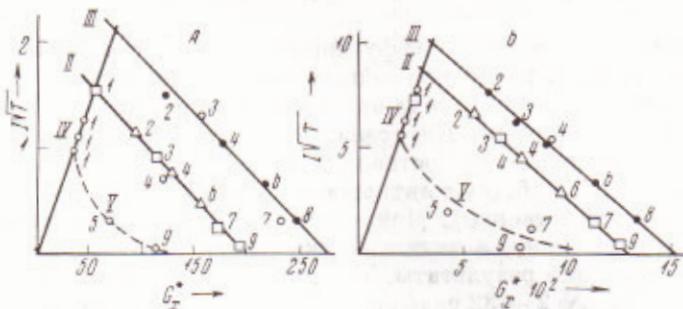


Рис. 2. Зависимости I/T от G_x^* для индия над сплавом, как с облучением, так и без него при 1197.5° (A) и при 1282° К (B)

совпадают. Для чистого серебра без облучения ($Z_1 = 36$, $Z_3 = 124$, $Z_7 = 780$, $Z_9 = 3038$)

$$\lg P_p = 8.98 \pm 0.03 - (13900 \pm 400) / T;$$

$$\lg G_p = 7.00 \pm 0.02 - (13600 \pm 200) / T;$$

$$\lg G_c = 5.40 \pm 0.02 - (14000 \pm 200) / T.$$

Для чистого серебра при облучении источником № 2 ($Z_1 = 36$; $Z_3 = 124$; $Z_9 = 3038$)⁽²⁾

$$\lg P_p = 9.30 \pm 0.03 - (14200 \pm 400) / T;$$

$$\lg G_p = 7.32 \pm 0.02 - (13900 \pm 300) / T;$$

$$\lg G_c = 5.51 \pm 0.02 - (14200 \pm 400) / T.$$

Эти данные позволяют сделать вывод, что внешнее облучение бета-частицами чистого серебра источниками №№ 1 и 2 практически не влияет на значение параметров испарения.

Данные по испарению серебра из сплава в условиях облучения источниками №№ 1 и 2 ($Z_2 = 83$, $Z_4 = 176$, $Z_6 = 346$ и Z_1 , Z_3 , Z_7 , Z_9 соответственно) укладываются практически на одни общие прямые II (рис. 1A, B), по которым были получены следующие уравнения:

$$\lg P_p = 8.21 \pm 0.03 - (13200 \pm 500) / T;$$

$$\lg G_p = 6.39 \pm 0.03 - (13100 \pm 400) / T;$$

$$\lg G_c = 5.32 \pm 0.03 - (13900 \pm 400) / T.$$

Следует отметить, что прямая II лежит заметно ниже прямой I для испарения чистого серебра при той же мощности дозы.

При облучении сплава источником № 3 (рис. 1A, Б III) для серебра рассчитаны температурные зависимости ($Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 = 852$):

$$\lg P_p = 9,33 \mp 0,03 - (14500 \mp 500) / T;$$

$$\lg G_p = 7,48 \mp 0,03 - (14400 \mp 400) / T;$$

$$\lg G_c = 5,40 \mp 0,04 - (14000 \mp 600) / T.$$

Как видно из рис. 1, прямые III близки к прямым I .

Важно отметить, что для всех случаев испарения серебра и индия из сплава при облучении не наблюдались временные зависимости величин q / S (или $T\sqrt{T}$) при любых Z . Напротив, при испарении же серебра и индия из необлучаемого сплава ($Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 = 230, Z_5, Z_6 = 230$) имело место уменьшение величины эфузионного потока во времени при эфузии через большие и средние отверстия (например, см. прямые IV на рис. 1 и 2).

Данные по испарению компонентов из необлучаемого сплава попадали либо на прямые II и III , либо на прямые V , причем невозможно было установить никакой закономерности в характере распределения этих результатов. Все сказанное выше характерно и для испарения индия из сплава, как это видно из рис. 2. Во всех рассматриваемых случаях как для серебра, так и для индия коэффициенты конденсации α весьма малы и изменяются в пределах $0,92 \cdot 10^{-2} - 1,95 \cdot 10^{-2}$.

Отметим, что отношение эфузионных потоков серебра и индия при всех значениях Z (для одинаковых температур) было практически постоянным. Это соотношение эфузионных потоков сохраняло значение и для случаев изменения их во времени (кривые IV рис. 1, 2). Это изменение, по-видимому, можно объяснить увеличением сопротивления поверхности сплава относительно испарения его компонентов. Увеличение сопротивления, вероятно, происходит и в области кривой V . В ряде случаев они принимают меньшее значение и тогда результаты измерений для необлучаемого сплава ложатся на прямые II или III .

Мы склонны считать, что прямые III наиболее правильно описывают испарение сплава данного состава, так как эти прямые содержат наивысшие значения результатов, полученных для необлучаемого сплава.

Обращает на себя внимание тот факт, что уравнения, описывающие температурные зависимости параметров испарения при различных мощностях дозы, различаются между собой, причем большей мощности дозы соответствуют более высокие значения параметров испарения.

Таким образом, на примере испарения сплава серебро — индий (5 ат. %) было обнаружено, что испарение сплава в отсутствие облучения в ряде случаев имеет нестационарный характер, а полученные результаты имеют большой разброс. Облучение сплава бета-частицами приводит к стационарным условиям испарения компонентов.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
3 II 1971

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. А. Приселков, Вестн. Московск. унив., химия, № 2, 69 (1968). ² И. Я. Скляренко, Г. Ф. Малини и др., Вестн. Моск. унив., химия, № 6 (1970).