

О. А. ТРОИЦКИЙ, академик В. И. СПИЦЫН, В. П. ЩЕРЕДИН

**ИЗОТОПНОЕ ОБОГАЩЕНИЕ КАДМИЯ В ПРОЦЕССЕ
ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА
И ЗОННОЙ ПЛАВКИ**

Как было показано в ⁽¹⁾, в процессе импульсного электропереноса и зонной плавки происходит обогащение цинка по стабильным изотопам. Представляло интерес исследовать возможность обогащения Cd по отдельным стабильным изотопам. Явление изотопного обогащения металла под влиянием постоянного электрического тока было обнаружено в 1953 г. на Hg ⁽²⁾. Позже этот эффект был подтвержден на олове ⁽³⁾, галлии ⁽⁴⁾, калии ⁽⁵⁾, индии ⁽⁶⁾ и др. металлах. Во всех случаях легкие изотопы концентрировались преимущественно в области анода, что, согласно ⁽⁷⁾, свидетельствовало об отрицательном значении эффективного заряда в жидком металле ($Z_{эфф} < 0$). Опыты ⁽²⁻⁶⁾ ставились таким образом, что металл находился в расплавленном состоянии (большой частью в тонких капиллярах) и через него в течение многих часов пропусклся постоянный ток. Эффект изотопного обогащения составлял единицы процента.

Совмещение операции электропереноса и зонной плавки, предложенное в ⁽¹⁾, перспективно в том отношении, что оно позволяет сохранять и усиливать (при многократности действия зоны и тока) достигнутое на отдельных этапах процесса изотопное обогащение металла.

В настоящей работе исследовалась возможность изотопного обогащения кадмия указанным комбинированным способом. Была изучена зависимость эффекта от частоты и полярности тока.

Методика эксперимента. Опыты проводились на проволоках из кадмия длиной 300–350 мм и диаметром ~1 мм, которые укладывались в кварцевые трубки диаметром ~1,5 мм и помещались в установку зонной плавки. В зазоре между трубкой и проволокой для создания защитной атмосферы пропусклся гелий. Концы проволок соединялись электрическими контактами с источником импульсного тока — тиристорным модулятором тока, дающим импульсы тока прямоугольной формы, длительностью $(30-150) \cdot 10^{-6}$ сек. частотой 0,2–2000 гц и амплитудой до 2000 а.

Зонная плавка материала осуществлялась с помощью печки кольцевого нагрева, которая двигалась на тележке вдоль кварцевой трубки со скоростью 20 мм/мин. Температура в канале печки составляла примерно 550° С, что обеспечивало расплавление участка проволоки протяженностью примерно 6–7 мм. Проволоки подвергались 20-кратному действию зоны. В результате многократного действия зоны и тока исходная поликристаллическая проволока превращалась обычно в монокристалл той же длины.

После опыта проволока разрезалась на участки длиной 15 мм и в таком состоянии ожидала масс-спектрометрический анализ. Операция разрезания проволоки на участки позволила сохранять достигнутое обогащение на неограниченно долгое время, поскольку в этом случае не могло иметь места диффузионное перераспределение изотопов.

Изотопный состав кадмия до и после обработки током и зоной проверялся с помощью однолучевого масс-спектрометра МИ-1305 с печным источником. Ионизирующее напряжение составляло 60 в, ток эмиссии 1 ма, ускоряющее напряжение (2–4) кв. Ионные токи регистрировались элек-

Таблица 1

Изотопный состав образцов, подвергаемых действию импульсного тока (различной полярности и частоты) и зонной плавки

Частота и полярность тока	$m/e=106$ $J=0$	$m/e=108$ $J=0$	$m/e=110$ $J=0$	$m/e=111$ $J=1/2$	$m/e=112$ $J=0$	$m/e=113$ $J=1/2$	$m/e=114$ $J=0$	$m/e=116$ $J=0$
$v_3=1400$ Гц + $\rightarrow$ -	$1,25 \pm 0,11$	$0,87 \pm 0,07$	$12,21 \pm 0,25$	$11,98 \pm 0,26$	$24,56 \pm 0,24$	$11,69 \pm 0,25$	$30,37 \pm 0,18$	$7,96 \pm 0,18$
$v_2=1000$ Гц + $\rightarrow$ -	$1,21 \pm 0,06$	$0,86 \pm 0,015$	$11,86 \pm 0,19$	$12,02 \pm 0,2$	$24,32 \pm 0,2$	$11,74 \pm 0,23$	$30,31 \pm 0,36$	$7,71 \pm 0,16$
$v_1=600$ Гц + $\rightarrow$ -	$1,23 \pm 0,03$	$0,88 \pm 0,03$	$12,0 \pm 0,16$	$12,43 \pm 0,24$	$24,34 \pm 0,07$	$11,94 \pm 0,19$	$29,4 \pm 0,21$	$7,54 \pm 0,19$
Исходный металл	$1,22 \pm 0,03$	$0,84 \pm 0,02$	$12,28 \pm 0,05$	$12,7 \pm 0,06$	$24,35 \pm 0,1$	$12,1 \pm 0,05$	$29,6 \pm 0,12$	$7,39 \pm 0,04$
$v_1=600$ Гц - $\rightarrow$ +	$1,23 \pm 0,05$	$0,89 \pm 0,03$	$12,23 \pm 0,06$	$12,84 \pm 0,1$	$24,21 \pm 0,1$	$12,07 \pm 0,08$	$29,44 \pm 0,15$	$7,42 \pm 0,14$
$v_2=1000$ Гц - $\rightarrow$ +	$1,25 \pm 0,04$	$0,88 \pm 0,02$	$12,34 \pm 0,15$	$12,55 \pm 0,14$	$24,45 \pm 0,13$	$11,94 \pm 0,08$	$29,55 \pm 0,13$	$7,51 \pm 0,16$
$v_3=1400$ Гц - $\rightarrow$ +	$1,01 \pm 0,06$	$0,85 \pm 0,05$	$12,04 \pm 0,2$	$12,12 \pm 0,08$	$24,54 \pm 0,27$	$11,87 \pm 0,2$	$30,76 \pm 0,24$	$7,89 \pm 0,16$
Табличные данные (¹⁴)	1,215	0,875	12,39	12,75	24,07	12,26	28,86	7,58

тронетром на ленте ЭПП-09. Суммарная интенсивность ионных токов всех изотопов принималась за 100%. В табл. 1 приведены средние значения из 20–40 измерений на отдельных образцах. Относительная величина эффекта

оценивалась по формуле
$$\frac{\Delta N}{N_0} = \left[\frac{N - N_0}{N_0} \pm \sqrt{\frac{\sigma_N^2 + \sigma_{N_0}^2}{N_0^2} + \frac{N_0 - N}{N_0^2} \sigma_{N_0}^2} \right].$$

· 100, где N — содержание изотопа в исследуемом образце; N_0 — содержание того же изотопа в исходном металле; σ — среднеквадратичное отклонение отдельного из 20–40 измерений.

На рис. 1 приведены содержания отдельных изотопов в образцах, не подвергаемых действию тока и зоны (центральная нулевая точка) и в образцах, прошедших обработку током и 20-кратным действием зоны при той или иной частоте тока и различной полярности тока. Видно, что для изотопов с $m/e=112$, 114 и 116 наблюдается увеличение их содержания на конце проволоки, к которому двигалась зона, особенно при высоких частотах тока. Обратная картина наблюдается для изотопов с $m/e=111$ и 113. В отношении изотопов с $m/e=106$ и 108 определенных выводов делать нельзя в связи с малым содержанием указанных изотопов в исходном металле.

На рис. 2 для изотопов с $m/e=114$ и 116, с одной стороны, и для изотопов с $m/e=111$ и 113, с другой, показана относительная величина изменения изотопного содержания для оси абсцисс того же содержания, как на рис. 1. В таком виде ярко видно обогащение кадмия по изотопам с $m/e=114$ и 116 и, наоборот, обеднение по изотопам с $m/e=111$ и 113.

На рис. 3 приведена зависимость относительной величины эффекта обогащения (обеднения) по отдельным изотопам от отношения m/e при различной частоте и полярности импульсного тока. На график нанесены результаты измерений только для четырех изотопов с $m/e=110$, 112, 114 и 116, которые удовлетворительно укладывались в прямые линии. Что касается изотопов с $m/e=111$ и 113, то результаты по ним не укладывались в прямую линию. Видно, что наибольшая величина изотопного обогащения (обеднения) наблюдается при полярности тока + $\rightarrow$ -, где стрелкой указано направление движения зоны. Вместе с тем, с увеличением

частоты тока полярность $- \rightarrow +$ также дает заметный эффект. Это видно из рис. 4, где приведена зависимость угла наклона графиков на рис. 3 от частоты тока.

Касаясь объяснения полученных результатов, отметим, во-первых, совпадение результата, представленного на рис. 3, с результатами опытов Гафнера ⁽²⁾ на ртути с постоянным током при полярности тока $+ \rightarrow -$

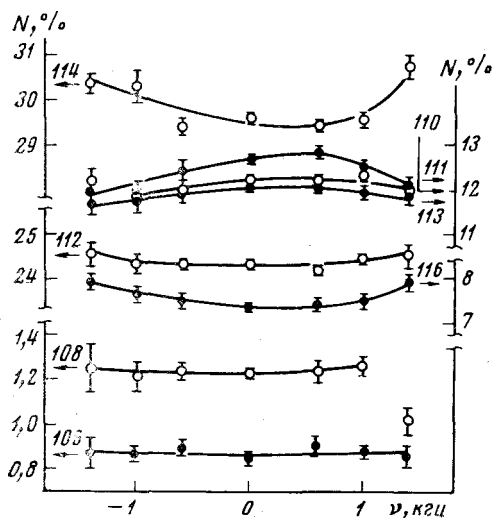


Рис. 1

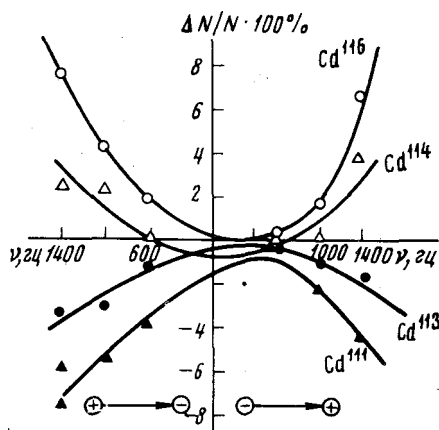


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость содержания отдельных изотопов в образцах кадмия от полярности и частоты тока при 20-кратном действии зоны, средней плотности тока через образцы ~ 1 а/мм² и длительности импульсов $\sim 10^{-4}$ сек

Рис. 2. Зависимость относительной величины эффекта от частоты и полярности тока для изотопов с $m/e=111$ и 113 (обеднение) и $m/e=114$ и 116 (обогащение)

(минус источника тока в части опытов Гафнера подсоединялся к концу капилляра, с которого отбиралась проба). Таким образом, при полярности тока $+ \rightarrow -$ в соответствии с литературными данными, относящимися к постоянному току, происходит накопление тяжелых изотопов в области катода с примерно эквивалентным обеднением по легким изотопам. Поскольку подобный знак эффекта совпадает с возможным эффектом действия электропереноса, полученный результат можно объяснить влиянием импульсного электропереноса на процесс фракционирования изотопов (совместно с действием зоны).

Наиболее необычный результат наших опытов заключается в том, что при смене полярности тока с $+ \rightarrow -$ на $- \rightarrow +$ не происходит полной инверсии эффекта (в опытах Гафнера на постоянном токе такая инверсия имела место), а происходит лишь частичное уменьшение эффекта. Как следует из рис. 3, графики изотопного обогащения (обеднения) для полярности тока $- \rightarrow +$ имеют такой же знак наклона, как для полярности $+ \rightarrow -$, только угол наклона их, особенно при небольшой частоте тока, является меньшим по величине.

Полученный результат может быть объяснен либо самостоятельным действием зоны, либо влиянием звуковых колебаний в зоне плавления от пинч-эффекта на диффузионные разделительные процессы. Последнее более вероятно, поскольку, как следует из рис. 4, в описанных опытах имела место частотная зависимость эффекта. Из графиков на рис. 1–3 следует также, что с увеличением частоты тока до 1400 гц, когда возрастает роль упругих колебаний в зоне от пинч-эффекта, величина эффекта при любой полярности тока возрастает.

Влияние упругих колебаний от пинч-эффекта в зоне плавления, вероятнее всего, проявляется в изменении состояния диффузионного слоя перед фронтом кристаллизации. В частности, можно ожидать, что под влиянием звуковых колебаний от пинч-эффекта происходит уменьшение толщины диффузионного слоя δ . Согласно (¹⁰), δ в обычных условиях при слабом перемешивании расплава составляет $\sim 10^{-1}$ см, а при энергичном переме-

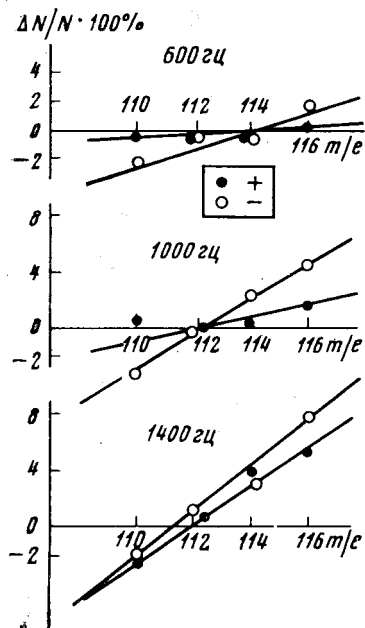


Рис. 3

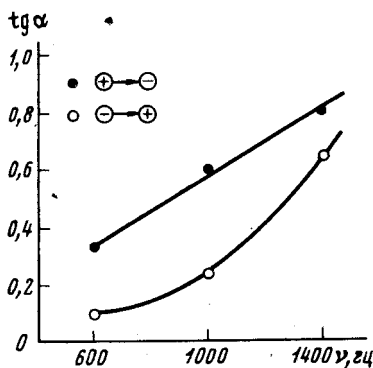


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость относительной величины эффекта обогащения (обеднения) по отдельным изотопам от отношения m/e при различной частоте и полярности тока

Рис. 4. Зависимость угла наклона графиков на рис. 3 от частоты тока при различной полярности тока

шивании, например, за счет электромагнитных сил равно приблизительно 10^{-3} см. Поскольку, в свою очередь, параметр δ входит в выражение для эффективного коэффициента распределения примеси (¹¹), через изменение параметра δ при действии импульсным током на зону будет уменьшаться как эффективный коэффициент распределения примесей, так и интенсифицируется фракционирование изотопов на фронте кристаллизации. Этим можно объяснить возрастание эффекта при увеличении частоты тока и слабую зависимость эффекта от полярности тока.

Отметим в заключение, что изотопы $m/e=110, 112, 114$ и 116 , данные по которым легли в прямые линии и совпали с данными (²), имеют, согласно (¹²), нулевой магнитный момент $J=0$, а изотопы с $m/e=111$ и 113 , содержание которых уменьшалось к концу зоны, имеют магнитный момент $J=1/2$.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. А. Троицкий, В. И. Спицын и др., ДАН, т. 218, № 4, 162 (1974).
- ² E. Haeflner, Nature, v. 172, 774 (1953).
- ³ A. Lodding, Zs. Naturforsch., B. 12, 569 (1957).
- ⁴ G. Nief, E. Roth, C. R., v. 239, 162 (1954).
- ⁵ A. Lunden, A. Lodding, W. Fischer, Zs. Naturforsch., B. 12a, 268 (1957).
- ⁶ A. Lodding, A. Lunden, H. von Ubisch, Zs. Naturforsch., B. 11a, 139 (1956).
- ⁷ В. Д. Фикс, Ионная проводимость в металлах и полупроводниках, (электроперенос), «Наука», 1969.
- ⁸ И. В. Богоявленский и др., ЖЭТФ, т. 33, 3(9), 581 (1957).
- ⁹ С. Е. Бреслер, Г. Е. Пикус, ЖТФ, т. 26, 109 (1956).
- ¹⁰ В. Пфани, Зонная плавка, М., 1970.
- ¹¹ J. A. Burton, R. C. Prim, W. P. Slichter, J. Chem. Phys., v. 21, 1987 (1953).
- ¹² Дж. Дюмонд, Е. Козн, Таблица изотопов, ИЛ, 1956.