

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. В. КОРНЕВ и В. Н. ГОЛУБКИН

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ УПРУГОСТИ ПАРА И ТЕПЛОТЫ СУБЛИМАЦИИ
КОБАЛЬТА В ИНТЕРВАЛЕ 1050—1250 °С**

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 30 VI 1954)

Абсолютная величина упругости пара чистых компонентов и парциальные упругости пара компонентов сплава имеют самостоятельное значение. Рафинировка металлов путем вакуумной перегонки требует знания скоростей испарения при различных температурах для выбора необходимого и экономичного теплового режима. Учет испарения металла требуется и для исключения систематической ошибки за счет потери веса навески или нанесенного на образец электролитического покрытия при длительном нагреве образцов до высоких температур. Напыление пленок, толщина которых меняется согласно заданному закону, нашло себе применение в изготовлении зеркал и полупрозрачных покрытий⁽¹⁾. Для регулировки толщин покрытий необходимо знание температурной зависимости скорости испарения.

В связи с развитием метода радиоактивных индикаторов в таких областях науки и техники, как изучение диффузии и самодиффузии⁽²⁻⁴⁾, определение скорости износа огнеупорной кладки доменных печей⁽⁵⁾ и энергии связи в решетках чистых металлов и сплавов на основе переходных элементов⁽⁶⁾, измерение упругости пара и теплоты сублимации чистого металлического кобальта представляет несомненный интерес.

Для измерения упругости пара металлического кобальта (99,3% Со, 0,2% Fe, 0,1% Си, 0,1% С) в настоящей работе использовался метод истечения пара из малого сопла с применением техники радиоактивных индикаторов. В качестве индикатора использовался радиоактивный изотоп кобальта Со⁶⁰.

Эксперименты были проведены на усовершенствованном высоковакуумном приборе, описанном в предыдущем сообщении⁽⁶⁾. Принципиальная сторона метода осталась той же. Были внесены лишь некоторые конструктивные изменения, которые, на наш взгляд, повышают точность эксперимента и снижают его трудоемкость.

Вместо сравнительно ненадежного магнитного управления заслонкой, перекрывающей молекулярный пучок, была применена электромагнитноуправляемая заслонка, использующая взаимодействие полей постоянного магнита и катушки с постоянным током. Это изменение в конструкции резко повысило точность отсчета времени опыта. Кроме того, для перемещения мишеней по направляющей был применен принцип ходового винта вместо постоянного магнита. Такая конструкция позволяет перемещать мишени более плавно и точно устанавливая их над коллиматором, а также устраняет возможность повреждения кварцевой части прибора.

Для регулировки температуры нагрева был изготовлен электронный регулятор, построенный по мостовой схеме. Сравнительная эдс

задавалась при помощи потенциометра типа ПП-1. Эдс небаланса, преобразованная в переменную эдс и увеличенная двумя каскадами усиления, приводила к срабатыванию поляризованного реле. В зависимости от знака эдс небаланса реле включало контакторы либо максимального, либо минимального тока, введенные в цепь накала лампы высокочастотного генератора. Датчиком этого регулятора служила Pt—PtRh термopapa, помещенная своим спаем в пазу специального молибденового кольца, охватывающего магнетитовый тигель. Такая схема регулировки температуры нагрева обеспечила точность $\pm 1,0^\circ\text{C}$.

Вместо применявшегося ранее сопла, шлифованного в молибденовой крышке тигля, нами применялся вставной танталовый диск с отверстием диаметра 0,7062 мм и толщиной 0,134 мм. Диск прижимался к молибденовой крышке заворачивающимся в нее молибденовым тиглем.

Для предотвращения взаимодействия испаряемого металла с молибденом тигля был изготовлен керамический тигелек из ThO_2 , вставлявшийся в молибденовый тигель.

Метод истечения пара с использованием конденсационной мишени и применением техники радиоактивных индикаторов дает возможность выразить упругость пара через скорость истечения пара из сопла при помощи уравнения

$$P = \frac{C_{\text{миш}}}{C_{\text{уд}} a t \omega} \frac{r_k^2 + l^2}{r_k^2} \sqrt{\frac{A_{\text{изот}}}{A_{\text{см}}}} \sqrt{\frac{2\pi RT}{A_{\text{см}}}} \left[\frac{\text{г}}{\text{см} \cdot \text{сек}^2} \right], \quad (1)$$

где $C_{\text{миш}}$ — активность мишени [имп/мин]; $C_{\text{уд}}$ — «удельная» активность [имп/мин.г] эталона, полученного радиохимическим способом; a — площадь сопла [см^2] с учетом теплового расширения; r_k — радиус коллиматора [см]; T — температура опыта [$^\circ\text{K}$]; l — расстояние от коллиматора до сопла [см]; t — время эксперимента [сек.]; ω — вероятностный фактор, учитывающий конечную толщину сопла [7]; R — газовая постоянная [эрг/град.г-ат]; $A_{\text{изот}}$ — атомный вес радиоактивного изотопа; $A_{\text{см}}$ — атомный вес естественной смеси стабильных изотопов.

Таблица 1

Значения упругости пара чистого кобальта в интервале температур от 1050 до 1250 $^\circ\text{C}$

№№ мишени	$T, ^\circ\text{K}$	$t, \text{сек.}$	$C_{\text{миш}}, \frac{\text{имп}}{\text{мин}}$	$P, \text{атм.}$	Эксперимент. разброс значений P от $P_{\text{ср}}$ в %
1а	1323	3652	42,60	$7,0660 \cdot 10^{-9}$	$\pm 1,75$
2а	1373,3	3729	161,84	$2,676 \cdot 10^{-8}$	
2б	1373,0	7342	330,05	$2,770 \cdot 10^{-8}$	
3а	1422,9	3272	460,64	$8,819 \cdot 10^{-8}$	$\pm 3,5$
3б	1423,3	3690	555,01	$9,433 \cdot 10^{-8}$	
4а	1427,7	2115	851,10	$2,555 \cdot 10^{-7}$	
4б	1473,5	2135	958,30	$2,862 \cdot 10^{-7}$	$\pm 6,0$
5а	1523,2	1312	1803,70	$8,908 \cdot 10^{-7}$	

Площадь сопла a измерялась при помощи металлографического микроскопа МИМ-6. Данные для расчета геометрического фактора $\frac{r_k^2 + l^2}{r_k^2}$ определялись при помощи специального приспособления. Активности мишени и стандарта измерялись под счетчиком Гейгера — Мюллера со слюдяным окошком при помощи приспособления, гарантировавшего соблюдение единства геометрии при каждом измерении.

Нестабильность работы счетчика проверялась особым эталоном, приготовленным химическим путем.

Рассчитанные по формуле (1) значения упругости пара чистого β -кобальта в температурном интервале от 1050 до 1250°C сведены в табл. 1.

Полученные данные позволяют методом наименьших квадратов рассчитать уравнение температурной зависимости упругости пара кобальта:

$$\lg P [\text{атм.}] = 7,585 - \frac{20,815}{T} \cdot 10^3 \quad (2)$$

и вычислить его теплоту сублимации, которая равна $95,2 \pm 0,8$ ккал/г-ат.

Температурная зависимость упругости пара кобальта в координатах $-\lg P [\text{атм.}]$ и $\frac{1}{T_{\text{абс}}} \cdot 10^4$, представленная на рис. 1, показывает, что

экспериментальные точки, соответствующие двум независимым сериям опытов (обозначенным в табл. 1 буквами а и б), хорошо ложатся на прямую, отвечающую уравнению (2). Последнее свидетельствует о том, что в пределах ошибки опыта теплота сублимации для данного интервала температур не зависит от температуры.

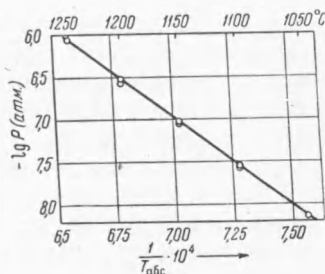


Рис. 1. Температурная зависимость упругости пара металлического кобальта в интервале 1050—1250°C

Известно, что для цветных металлов с гранецентрированной решеткой отношение энергии активации самодиффузии Q к теплоте сублимации E приблизительно равно 0,66. Сопоставление наших данных по сублимации β -кобальта с данными по самодиффузии кобальта (2) указывает на сохранение постоянства этого соотношения и в нашем случае. Действительно, если принять $Q = 62\,000$ кал/г-ат⁽²⁾ и вычисленное из наших данных значение $E = 95\,200$ кал/г-ат, получим:

$$\frac{Q}{E} = 0,65.$$

Это соотношение говорит о том, что теплота сублимации является важной характеристикой для оценки энергии связи в решетках чистых металлов.

Приведенные данные по упругости пара металлического кобальта в интервале 1050—1250°C являются оригинальными, так как для этого диапазона температур опубликованных данных нет, а данные для более высоких температур ненадежны^(8, 9).

Институт металловедения и физики металлов
ЦНИИЧМ

Поступило
25 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Ж. Стронг, Практика современной физической лаборатории, 1948.
² П. Л. Грузин, Проблемы металловедения и физики металлов, 3-й сборн. трудов, 1952. ³ F. C. Nix, F. E. Jaumot, Phys. Rev., **82**, 1, 72 (1951). ⁴ F. C. Nix, F. E. Jaumot, ibid., **85**, 4, 709 (1952). ⁵ E. W. Voice, J. of Iron and Steel Inst., **167**, 157 (1951). ⁶ Ю. В. Корнев, ДАН, **93**, № 3, 467 (1953). ⁷ P. Clausen, Ann. d. Phys., **12**, 8, 961 (1932). ⁸ М. П. Славинский, Физико-химические свойства элементов, 1952. ⁹ С. Дэшман, Научные основы вакуумной техники, 1950.