

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

12

Журнал технической физики, т. 62, в. 9, 1992

© 1992 г.

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭНЕРГИИ СУБЛИМАЦИИ МЕТАЛЛОВ

Б.М. Драпкин, В.А. Руденко

Переход атомов с поверхности кристаллов в газовую среду (сублимация) сопряжен с преодолением энергетического барьера и возможен, если атом обладает энергией, равной или большей высоты барьера. Поэтому сублимация имеет много общих черт с диффузией, что позволяет в ряде случаев изучать и описывать эти процессы с единых позиций [1,2]. В настоящей работе будут рассмотрены проблемы, связанные с определением энергии сублимации W на основе экспериментальных данных и с помощью правила Трутона.

Основой для существующего экспериментального метода определения является формула, полученная интегрированием уравнения Клапейрона-Клаузиуса и имеющая вид

$$\ln P = C - W/RT, \quad (1)$$

где P — давление пара, R — универсальная газовая постоянная, T — температура, C — постоянная интегрирования.

Измеряя на опыте давление пара (или другие пропорциональные ему величины) при нескольких температурах, по углу наклона прямой в координатах $\ln P - (1/T)$ находят W , что совершенно аналогично определению энергии активации диффузии H традиционным способом. Отсюда и те же недостатки: многократные измерения при нескольких температурах и существенная погрешность [1]. Следствием большой погрешности является значительный разброс значений W для одного и того же металла и интервала температур. Так, имеющиеся в литературе величины W для никеля составляют 351.7 [3] и 451.0 кДж/моль [4], для сурьмы 189.3 [5] и 259.6 кДж/моль [6], для циркония 245.6 [7] и 599.2 кДж/моль [8] и т.д. Причем для Zr, например, различия в давлении пара не превышают 20–25% для одного и того же интервала температур.

В работе [1] разработан способ определения энергии, необходимой для преодоления энергетического барьера, основанный на законе распределения Больцмана частиц по энергиям, и применен для определения энергии активации диффузии. Основными преимуществами предложенного метода являются достаточность проведения измерений лишь при

одной температуре и существенно меньшая погрешность при определении H . Полученная расчетная формула имеет вид

$$W = RT \ln \frac{kT}{h} \tau + \frac{1}{2} RT \ln \frac{W}{RT} \cdot \frac{36}{\pi} + RT \ln \left(1 + \frac{RT}{2W} \right), \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка, τ — время оседлой жизни атомов.

Формула (2) показывает, что расчет энергии сублимации возможен, если известны T и τ , для чего необходимо провести специальные эксперименты. Так, время оседлой жизни атомов при данной температуре можно определить, если измерить скорость сублимации. Действительно, если общее число атомов на единичной поверхности составляет n , а число испаряющихся в единицу времени — n_0 , то число скачков составит

$$\varphi = \frac{1}{\tau} = \frac{n_0}{n}. \quad (3)$$

В свою очередь

$$n_0 = \frac{6vN_0}{A}, \quad (4)$$

где v — скорость сублимации, A — атомный вес, N_0 — число Авогадро.

Цифра 6 учитывает, что при испарении реализуются скачки, направленные из металла перпендикулярно поверхности. Поскольку

$$n = \frac{1}{d^2} \cdot \frac{4a^3/2}{\pi} \approx \frac{1}{d^2}, \quad (5)$$

где d — диаметр атома, a — коэффициент заполнения пространства атомами, то

$$\tau = 1/\varphi = \frac{A}{6vN_0d^2}. \quad (6)$$

В работе [9] этот метод был реализован. Образцы шарообразной формы из Cd, Zn и Sb нагревали и выдерживали при высокой гомологической температуре, взвешивали до и после нагрева, находили скорость сублимации, время оседлой жизни атомов и рассчитывали энергию сублимации по формуле (2). Результаты, полученные в этой работе, показали работоспособность метода и его преимущества перед традиционным. Эти и другие данные показаны в табл. 1.

Различие величин W , найденных предлагаемым способом, и табличных обусловлено тем, что последние соответствуют 289 К, а первые — температуре измерения скорости сублимации (приведена в знаменателе).

Представлялось интересным и важным усовершенствовать этот метод с тем, чтобы расширить его возможности, сделав пригодным для любых материалов, а также существенно сократить время пребывания образцов в нагретом состоянии и общую продолжительность измерений. Это удалось осуществить следующим образом. Суть состоит в том, что поверхность исследуемого вещества подвергают действию излучения оптического квантового генератора, сфокусированного на поверхности образца, и затем обмеряют кратер. Результаты обмера и известные продолжительность и число импульсов позволяют найти скорость сублимации и вычислить W по формуле (2).

Таблица 1.

| Порядковый номер | Металл | Энергия сублимации, кДж/моль | |
|------------------|--------|------------------------------|-------------------|
| | | по формуле (2) для T , К | по [13] для 298 К |
| 1 | Zn | 123.7 / 650 | 129.6 |
| 2 | Cd | 106.6 / 510 | 111.2 |
| 3 | Sb | 164.7 / 790 | 205.7 |
| 4 | Zn | 105.8 / 590 | 129.6 |
| 5 | Cd | 102.8 / 520 | 111.2 |
| 6 | Sb | 161.1 / 1000 | 205.7 |
| 7 | Mg | 134.2 / 700 | 147.1 |
| 8 | Cu | 318.0 / 1000 | 337.3 |
| 9 | Ag | 264.2 / 1200 | 184.6 |
| 10 | Fe | 353 / 1740 | 416.6 |
| 11 | Ni | 366 / 1520 | 428.5 |
| 12 | V | 444.3 / 1800 | 513.7 |
| 13 | Cr | 341 / 1600 | 396.3 |
| 14 | Mo | 580.3 / 2400 | 662.1 |
| 15 | Ta | 737.8 / 2800 | 779.6 |
| 16 | W | 781.7 / 2800 | 850.6 |

Примечание. Исходные данные для расчета W металлов 1-3 взяты из работы [9], а остальных — из работы [13].

Нами подвергнуты облучению образцы тринадцати металлов с помощью генератора ЛТИНЧ-7, число импульсов продолжительностью 10^{-8} с составляло 3000. Обмеры кратеров показали, что их форма ближе всего к шаровому сегменту. В формулу (2) подставляли $T = T_{\text{кип}}$. Результаты обмеров кратеров и расчетов приведены в табл. 2. Их анализ будет дан ниже. Прежде всего отметим, что величины времени оседлой жизни атомов рассматриваемых металлов очень близки, что свидетельствует о том, что измерения соответствуют одинаковым гомологическим температурам, при которых теряется индивидуальность веществ. Аналогичным образом проявляет себя диффузионная подвижность в металлах, в том числе и при температуре плавления [10,11]. Такой температурой в нашем случае является температура кипения, и, следовательно, подстановка в формуле (2) $T = T_{\text{кип}}$ оправдана. Определение величины погрешностей в существующем методе следует проводить по известным формулам метода наименьших квадратов. Формула для расчета среднеквадратичной ошибки в предлагаемом методе имеет вид

$$\sigma_W = \sqrt{R^2 \left[0.5 + \ln \frac{k}{h} \left(\frac{HT}{R\varphi^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \sigma_T^2 + \left(\frac{RT}{\varphi} \right)^2 \sigma_\varphi^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{RT}{W} \right)^2 \sigma_W^2}, \quad (7)$$

где σ_T , σ_φ и σ_W — среднеквадратичные ошибки определения T , $\varphi = 1/\tau$, W соответственно.

Расчет среднеквадратичной ошибки по формуле (7), проведенный для меди при $\sigma_T = 50$ К, и погрешности измерения скорости сублимации \sim

Таблица 2.

| Металл | $T_{\text{кип}}, \text{ К}$ | Размеры крате- ра, см | | Ско- рость испаре- ния, $\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$ | $\tau_{\text{кип}} \cdot 10^{11}, \text{ с}$ | $-\ln T_{\text{кип}} \cdot \tau_{\text{кип}}$ | $V, \text{ Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}$ | $W_{\text{кип}}, \text{ кДж}/\text{моль}, (\text{г})$ |
|--------|-----------------------------|--------------------------|-----------|--|--|---|--|---|
| | | \bar{d} | \bar{h} | | | | | |
| Zn | 1179 | 0.0765 | 0.015 | 814 | 2.2 | 17.5 | 68.7 | 81.1 |
| Bi | 1830 | 0.0615 | 0.016 | 1125 | 5.3 | 16.1 | 81.0 | 147.1 |
| Pb | 2018 | 0.057 | 0.016 | 1270 | 4.5 | 16.1 | 81.0 | 161.3 |
| Sn | 2896 | 0.0705 | 0.0105 | 480 | 6.7 | 15.4 | 87.1 | 250.8 |
| Sb | 1898 | 0.0285 | 0.019 | 984 | 3.5 | 16.6 | 77.0 | 146.3 |
| Al | 2773 | 0.0285 | 0.013 | 204 | 3.7 | 16.1 | 81.0 | 225.7 |
| Ti | 3833 | 0.027 | 0.0115 | 307 | 4.3 | 15.6 | 85.0 | 298.9 |
| Fe | 3343 | 0.026 | 0.011 | 519 | 3.0 | 16.1 | 81.0 | 270.4 |
| Ni | 3183 | 0.0245 | 0.011 | 580 | 2.9 | 16.1 | 81.0 | 255.0 |
| Cu | 2843 | 0.0275 | 0.0105 | 584 | 3.0 | 16.3 | 79.0 | 225.7 |
| Mo | 5100 | 0.0255 | 0.0085 | 578 | 4.5 | 15.2 | 89.0 | 449.8 |
| W | 5640 | 0.022 | 0.006 | 834 | 6.3 | 15.0 | 91.0 | 518.3 |
| Nb | 5115 | 0.0185 | 0.013 | 476 | 5.6 | 15.2 | 89.0 | 459.8 |

10%, дают $\sigma_W = 4$ кДж/моль, что составляет менее 2% от W_{Cu} . Подробное сопоставление и анализ погрешностей существующего и предлагаемого методов проверен в работе [1].

Сопоставление погрешностей существующего и предлагаемого методов показывает, что последний отягощен на порядок меньшей ошибкой [1].

Кроме экспериментального метода существует много эмпирических и полуэмпирических формул, отражающих связь энергии сублимации с другими физическими характеристиками веществ, что позволяет проводить количественную оценку W . Наиболее известной является корреляция между энергией испарения при температуре кипения и самой $T_{\text{кип}}$, которая может быть получена из выражения (1). Действительно, в точке кипения $P = P_0$ (например, 101325 Па), откуда

$$\frac{W_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} = R(C - \ln P_0) = B. \quad (8)$$

Формула (8) при $B = 88$ Дж/моль·К известна как правило Трутона. Многие исследователи пытались повысить точность, предлагая свои варианты коэффициента B , однако для неполярных и слабополярных веществ, к которым относятся и металлы, наиболее точным является правило Трутона [12]. Ниже будет представлен вывод формулы (8) со строго рассчитываемым коэффициентом B с помощью экспериментально измеренных величин.

Приведем уравнение (2), придав константам их численные значения и проведя несложные преобразования, к виду

$$W = T \left[\ln \frac{W}{T} + 2(24.6 + \ln T\tau) \right]. \quad (9)$$

Как было показано выше, подстановка в формулу (9) $T = T_{\text{кип}}$ и $\tau = \tau_{\text{кип}}$, определяемых экспериментально, позволяет найти $W_{\text{кип}}$. Одновременно это дает возможность рассчитать множитель в квадратных скобках, который, как нетрудно видеть, и представляет собой коэффициент B . Как видно из таблиц, расчет дает величину, близкую к числу Трутона, что еще раз свидетельствует о корректности подстановки в формулу (2) для расчета W в наших экспериментах $T = T_{\text{кип}}$. Вместе с тем коэффициент B , строго рассчитываемый с помощью измеренных величин, хотя и близок к $B = 88$, но все-таки варьирует, что является одной из причин некоторого несовпадения рассчитываемых и измеряемых величин W при фиксированном значении B . Таким образом, предложенный способ определения энергии сублимации в отличие от традиционного позволяет находить W из измерений лишь при одной температуре. При этом энергия сублимации соответствует этой температуре и отягощена меньшей погрешностью. Кроме того, оказалось возможным подтвердить правило Трутона, рассчитав коэффициент пропорциональности между $W_{\text{кип}}$ и $W_{\text{кип}}$ с учетом измеренных на опыте величин.

Список литературы

- [1] Дранкин Б.М. // Металлофизика. 1980. Т. 2. № 5. С. 40–46.
- [2] Крюков С.Н. // Вестн. Московского университета. 1967. № 5. С. 67–80.
- [3] Федоров Г.Б. // Металлургия и металловедение чистых металлов. М.: Атомиздат, 1960. Вып. 2. С. 141–147.

- [4] *Vabelowsky T.* // *Physika.* Vol. 28. P. 1160.
- [5] *Дешман С.* Теоретические основы вакуумной техники. М.: ИЛ, 1959. 626 с.
- [6] *Брюэр Л.* Электронная структура переходных металлов и химия их сплавов. М.: Металлургия, 1966. 230 с.
- [7] *Федоров Г.Б., Смирнов Е.А.* // *Металлургия и металловедение чистых металлов.* М.: Атомиздат, 1961. Вып. 3. С. 34–42.
- [8] *Голубцов И.В., Микульская Г.Ю.* // Термодинамические свойства металлических сплавов. Баку, 1975. С. 62–65.
- [9] *Драпкин Б.М., Иванов Ю.Н., Малюков И.Н., Моисейченко В.Л.* // Новый метод определения энергии сублимации веществ / Сб. тр. Ярославль, 1974. № 2. С. 139–143.
- [10] *Прокошкин Д.А., Васильева Е.В.* // Физико-химические исследования жаропрочных сплавов. М.: Наука, 1968. С. 96–106.
- [11] *Грузин П.Л., Тютюнник А.Д.* // *Физика металлов и металловедение.* 1956. Т. 3. С. 70–75.
- [12] *Морачевский А.Г., Сладков И.Б.* Термодинамические расчеты в металлургии. Справочник. М.: Металлургия, 1985. 136 с.
- [13] Свойства элементов. Справочник / Под ред. Г.В.Самсонова. М.: Металлургия, 1976. 599 с.

Рыбинский авиационный технологический институт

Поступило в Редакцию
5 июня 1991 г.

В окончательной редакции
3 февраля 1992 г.

01;03
© 1992 г.

Журнал технической физики, т. 62, в. 9, 1992

ДВИЖЕНИЕ ШАРОВОЙ МОЛНИИ В НЕСТАЦИОНАРНЫХ ВОЗДУШНЫХ ПОТОКАХ

Н.И.Гайдуков

Введение

Проблеме шаровой молнии в настоящее время посвящено большое число работ, в которых рассматриваются различные подходы к ее решению [1–5]. Однако физика этого явления остается пока что неизвестной, хотя определенные успехи в этом направлении и достигнуты, т.е. уже сейчас можно высказать ряд достаточно достоверных утверждений относительно ее физико-механических свойств: шаровая молния — изолированный самостоятельный объект, несущий электрический заряд; в высокоскоростных воздушных потоках с малыми градиентами скоростей молния, на поверхности которой отсутствует прилипание частиц воздуха, сохраняет свою сферическую форму; движение молнии в неоднородных воздушных потоках удовлетворительно описывается уравнениями движения идеальной несжимаемой жидкости [6–8].

Современное состояние проблемы шаровой молнии представлено в работе Б.М.Смирнова [2], в которой отмечено, что это явление весьма сложное, включающее в себе ряд тесно связанных проблем из различных областей физики, и решение общей проблем может быть получено лишь после того, как удастся разрешить частные. Поскольку получить шаровую