

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

## НОВЕЙШИЕ УСПЕХИ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИЗМЕРЕНИЯ ВЫСОКОГО ВАКУУМА \*

С. Дешман, *Объектэди САСШ*

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к высокому вакууму пробудился примерно 18 лет назад вместе с развитием исследований по электронной эмиссии и применению электронных ламп в области радиотехники и других областях. Около 10 лет назад автором был опубликован в журн. «General Electric Review» ряд статей, которые были посвящены этому вопросу и которые вскоре после этого были изданы в виде целой книги. В этих и последующих работах \*\* с большими подробностями освещены вопросы получения высокого вакуума и методы измерения крайне низких давлений. Необходимость в подробном изложении этого предмета была связана с чрезвычайно широкой заинтересованностью им как со стороны работников в области

\* S. Dushman, Journ. Frankl. Inst. 211, 689, 1931, перев. Н. А. Пискачев.

\*\* По технике вакуума вышли следующие книги: L. Dipoуer, La technique du vide, изд. Soc. Franc. de Phys., 1924; англ. перев. «Vacuum Practice», изд. D. Van Nostrand and Co., N. Y. 1926; русск. перев. «Техника высокого вакуума», ГИТИ, 1931. F. H. Newman, The Production and Measurement of Low Pressures, изд. D. Van Nostrand and Co., N. Y. 1925. G. W. C. Kaye, High Vacua, Longman, Green and Co., 1927. S. Dushman, High Vacuum, «Gen. El. Rev.», 1922; нем. перев. Berthold und Reimann, изд. Julius Springer, Berlin 1926. A. Goetz, Physik und Technik des Hochvakuums, изд. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1926.

чистой науки, так и со стороны лиц, работающих в области производства разнообразных вакуумных аппаратов.

С этой точки зрения представляется желательным рассмотреть в этой статье, во-первых, те успехи, которых удалось достигнуть за последние годы, и затем результаты целого ряда исследований, которые в связи со всем этим представляют особенный интерес.

Направления, вдоль которых за последние 10 лет удалось достигнуть наибольших успехов, можно отдельно описать в следующих трех главах.

1. Употребление конденсационных насосов с особенно большими скоростями откачки.

2. Использование геттеров или поглотительных средств для улучшения вакуума в аппаратах после некоторой предварительной откачки.

3. Увеличение внимания вопросу обработки металлических частей, которые вводятся внутрь вакуумных аппаратов.

Значительная часть имеющегося здесь по этим вопросам материала заимствована из лабораторных отчетов и из дискуссий с различными членами нашей исследовательской лаборатории. Имена отдельных лиц, которые приняли свое участие в исследованиях по этим вопросам, в каждом отдельном случае упоминаются особо, и здесь автор желает воспользоваться случаем выразить свою признательность всем этим членам нашей организации, в особенности М. Эндрьюсу и Дж. Х. Пэйнсу (M. P. Andrews and G. H. Payne) за разрешение использовать их указания в этой статье.

#### ОБЩИЕ СООБРАЖЕНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО ВАКУУМНЫХ НАСОСОВ

Прежде чем коснуться вопроса о развитии насосов высокой скорости, следует напомнить, что главными требованиями ко всякой вакуумной установке являются следующие

1. Получение крайне низкого давления.
2. Высокая скорость, которая по возможности в самых широких пределах должна быть независимой от предвари-

тельного разрежения, а также (в случае конденсационных насосов) и от температуры кипятивльника.

### СТЕПЕНЬ ПОЛУЧАЕМЫХ РАЗРЕЖЕНИЙ

В современной вакуумной технике стало возможным считать аксиомой, что хороший насос может откачивать до давлений менее  $10^{-5}$  мм ртутного столба, а по всей вероятности даже до  $10^{-6}$  мм. В качестве научной единицы давления, которая называется баром, принято давление в 1 дину на  $1 \text{ см}^2$ . Для технических целей более удобно пользоваться микроном, т. е.  $10^{-3}$  мм ртутного столба.\* Следовательно основное требование к установке высокого вакуума заключается в том, чтобы при помощи нее можно было уменьшить давление примерно до  $10^{-3}$   $\mu$  ртутного столба. Практически все типы ртутных конденсационных насосов удовлетворяют этому условию. В случае одноступенчатых насосов, вроде тех, которые описываются далее, для хорошей их работы требуется, чтобы предварительный насос давал умеренное разрежение (примерно  $10^{-3}$  мм); при двух- и трехступенчатых насосах это предварительное разрежение может достигать 10 мм и даже более.

Интересно отметить, что даже при таком сравнительно высоком вакууме в  $10^{-3}$   $\mu$  в  $1 \text{ см}^3$  при  $0^\circ\text{C}$  содержится  $3,56 \cdot 10^{10}$  молекул. Это наглядно показывает, насколько далеко от выполнения этого условия до того, что называется совершенным вакуумом. С другой стороны это предельное давление составляет только  $10^{-9}$  часть атмосферного давления.

### СКОРОСТЬ ОТКАЧКИ

Скорость  $S$  вакуумной установки определяется следующим соотношением:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{S}{V} (p - p_0), \quad (1)$$

\* Так как 750 мм ртутного столба с точностью до 1/10 000 равно  $10^6$  бар, то мы имеем:

$$1 \text{ бар} = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ мм},$$

$$1 \mu = 1,333 \text{ бара}.$$

где  $p$  означает давление в данный момент времени,  $V$  — объем откачиваемой системы и  $p_0$  — наимизшее достижимое давление. Из (1) следует такое выражение:

$$S = \frac{V}{(t_2 - t_1)} \log_e \left( \frac{p_1 - p_0}{p_2 - p_0} \right) \quad (2a)$$

или

$$\frac{p_2}{p_1} = e^{-\frac{S(t_2 - t_1)}{V}}, \quad (26)$$

если  $p_0$  очень мало в сравнении с давлениями  $p_1$  и  $p_2$  соответственно в моменты времени  $t_1$  и  $t_2$ . Таким образом  $S$  выражается через объем в единицу времени, причем под скоростью 1 000  $\text{см}^3/\text{сек}$  подразумевается, что при этих условиях давление в объеме 1 000  $\text{см}^3$  каждую секунду уменьшается до  $1/e$ -й его начальной величины, т. е. на величину 0,3678. Как показали исследования М. Кнудсена\*, трубка оказывает сопротивление движению газа, которое можно обозначить через  $1/F$ , где  $F$  — проводимость. При очень малых давлениях (когда средний путь имеет примерно такую же величину, как и диаметр трубки)  $F$  определяется (для трубки с круглым поперечным сечением) при помощи соотношения:

$$\frac{1}{F} = \left( \frac{2 \cdot 394 L}{D^3} + \frac{3 \cdot 184}{D^2} \right) \sqrt{\rho_1}. \quad (3)$$

В этом уравнении  $L$  и  $D$  означают соответственно длину и диаметр трубки, а  $\rho_1$  — плотность при давлении 1 бар, которая при абсолютной температуре  $T$  определяется из соотношения:

$$\rho_1 = \frac{M}{89,15 \cdot 10^6 T}, \quad (4)$$

где  $M$  — молекулярный вес газа.

Член с  $D^3$  в уравнении (3) показывает сильное влияние длины, а член с  $D^2$  — влияние концов. Очевидно, что для малых значений  $D$  и больших длин  $L$  величина  $F$  меняется примерно пропорционально  $D^3$  и обратно пропорционально  $L$ . Кривые на рис. 1 иллюстрируют уравнение (3) для случая

\* М. Knudsen, Ann. d. Phys. 28, 75, 999, 1908.

воздуха при 20°Ц; \* здесь в логарифмическом масштабе  $F$  дано как функция  $L$  для значений  $D$ , указанных внизу рисунка. Линейная часть каждой кривой показывает влияние

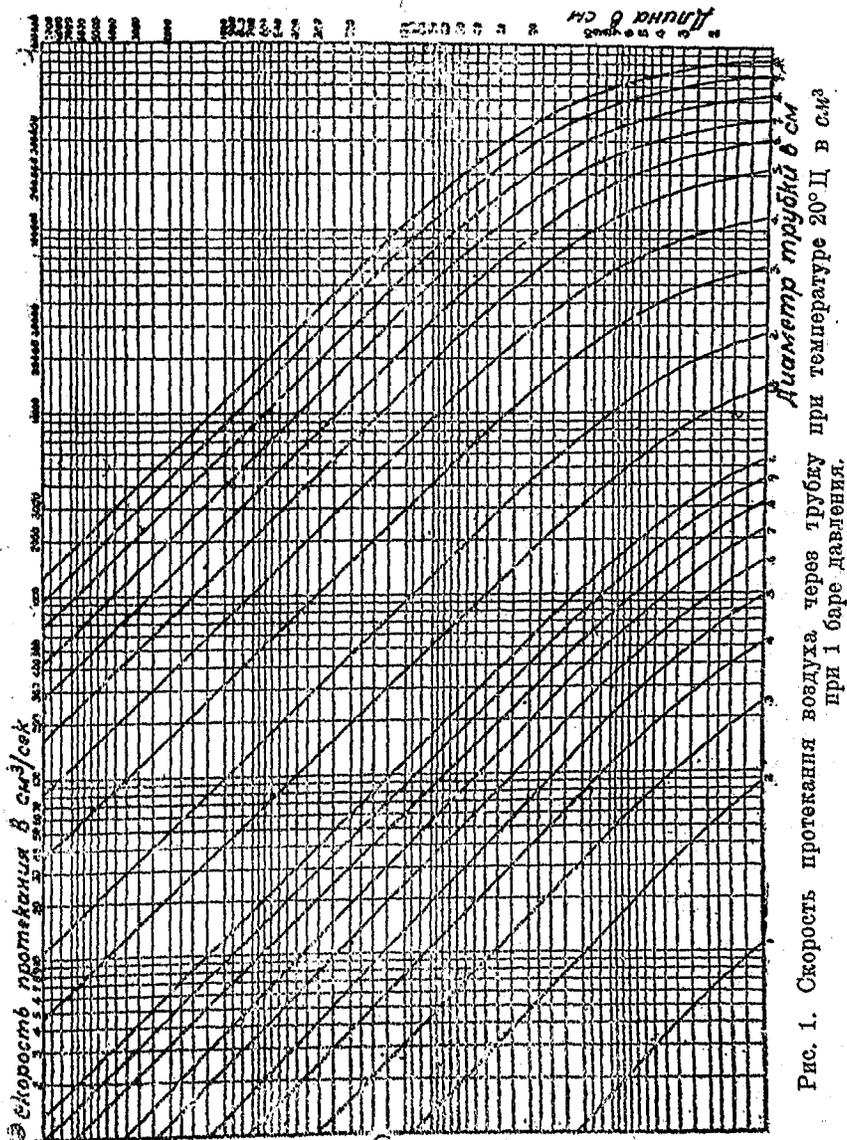


Рис. 1. Скорость протекания воздуха через трубку при температуре 20°Ц в см.<sup>3</sup> при 1 баре давления.

\* Этот чертеж сделан Дж. Х. Пэйном в связи с его исследованиями по насосам высокой скорости.

члена с  $L/D^3$  в уравнении (3), а загнутая книзу часть представляет влияние члена, содержащего  $D^3$ .

Из уравнения (3) следует, что для одинаковых размеров трубки скорость истечения водорода по сравнению с воздухом будет  $\sqrt{29/2}$ , или примерно 3,8.

Благодаря этому сопротивлению истечению газа, оказываемому соединительными трубками, истинная скорость откачки  $E$  будет зависеть как от скорости самого насоса  $S$ , так и от проводимости  $F$ , причем соотношение между этими тремя величинами будет иметь такой же вид, как и выражение для последовательного соединения электрических сопротивлений, т. е.

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{S} + \frac{1}{F} \quad (5)$$

или

$$E = \frac{SF}{S+F}.$$

В табл. I приведены действительные величины  $E$ , которые могут быть получены для различных величин  $F$  в случае насосов, имеющих скорости  $S = 5000$  и  $20000$   $см^3/сек.$  Как показывают эти цифры, влияние большой величины  $S$  становится все более и более незначительным по мере убывания  $F$ , так что для малых величин  $F$  величина  $E$  становится независимой от величины  $S$  и приближается к величине  $F$ .

Таким образом для более выгодного использования максимальной скорости насоса весьма важно, чтобы  $F$  было насколько возможно велико. С другой стороны эти рассуждения ведут к очевидному заключению, что в тех случаях, где размеры соединительных трубок на основании каких-либо соображений сделаны не особенно большими, будет совершенно бесполезно употреблять насосы с очень высокой скоростью. Так например для  $F = 500$  ( $L = 23$   $см$ ,  $D = 1$   $см$ ) насос, имеющий скорость  $S = 5000$ , будет почти настолько же хорошим, как и насос, у которого  $S = 20000$ . Это обстоятельство требует специального внимания в тех случаях, где между насосом и откачиваемой системой употребляются ловушки с жидким воздухом.

ТАБЛИЦА I  
Скорости откачки для различных значений  $F'$

$R$	$E$ для $S = 5\ 000$	$E$ для $S = 20\ 000$
$\infty$	5 000	20 000
20 000	4 000	10 000
10 000	3 303	6 667
5 000	2 500	4 000
2 500	1 667	2 222
1 000	833	952
500	454	488

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ НАСОСА \*

Наиболее употребительный метод для измерения скорости насоса основан на уравнении (3). Капиллярная трубка, прокалрированная на основании этого уравнения, включается между насосом и резервуаром с постоянным давлением  $P_2$  (которое может определяться при помощи манометра Мак Леода). Давление  $P_1$  непосредственно у отверстия к насосу определяется при помощи ионизационного или какого-либо другого манометра, способного измерять очень низкие давления. Скорость  $S$  определяется при помощи соотношения:

$$S = K \left( \frac{P_2 - P_1}{P_1} \right),$$

где  $K$  — постоянная для каждого капилляра. Рис. 2 представляет собой схему установки, употреблявшуюся Дж. Х. Нэйном в его исследованиях скоростей ртутных конденсационных насосов различных конструкций, которые описываются в следующем параграфе.

РТУТНЫЕ КОНДЕНСАЦИОННЫЕ НАСОСЫ \*\*

1. Диффузионный насос Геде

В 1915 г. Геде опубликовал описание диффузионного насоса. \*\*\* Действие этого насоса лучше всего может быть понято из рассмотрения рис. 3.

\* См. книгу Кауе'а, гл. X.

\*\* Более подробный разбор прежних исследований и описание различных насосов можно найти в книгах по технике вакуума, названных в списке \*\* в начале статьи а также в следующих статьях: A. Gehrts, Naturwiss, 7, 983, 1919. W. Gaede, Z. techn. Phys. 4, 337, 1923.

\*\*\* W. Gaede, Ann. d. Phys. 46, 357—392, 1915.

«Струя пара движется через трубку *AB*, в которой фиксирована пористая диафрагма *C*. Откачиваемый сосуд

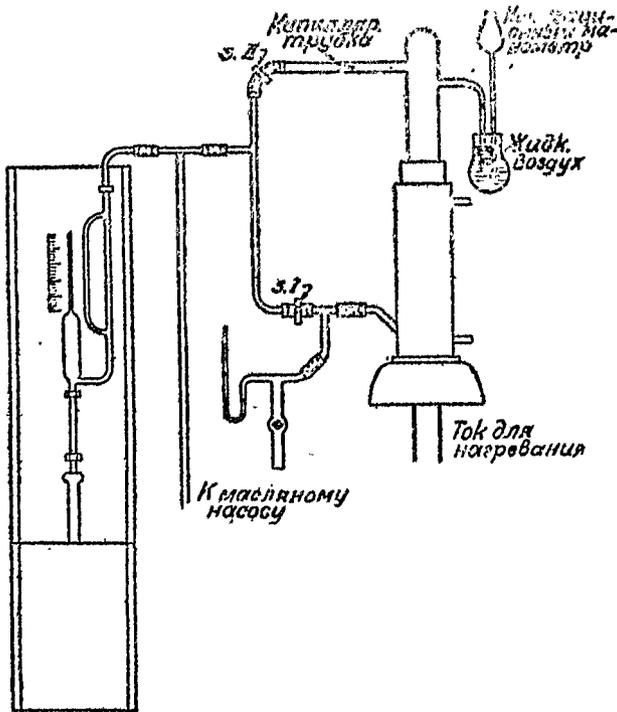


Рис. 2. Схема измерения скорости насосов.

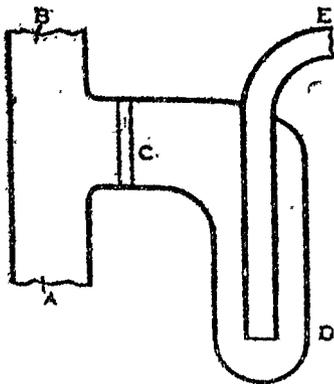


Рис. 3. Схема, иллюстрирующая принцип действия диффузионного насоса.

припаивается в *E*. Водяной пар диффундирует через капилляры в диафрагме в ловушку *D*, где он и конденсируется при помощи какого-либо охлаждающего средства; в это же время воздух диффундирует через диафрагму в противоположном направлении в трубку *AB*, из которой он быстро вытесняется при помощи струи пара. В результате получается то, что давление в *E* убывает и в конце концов достигает весьма малой величины».

Скорость откачки в зависимости от давления пара и размеров капилляров была выведена Гедэ из рассмотрения простого случая, иллюстрированного на рис. 4. Здесь  $AB$ , как и на рис. 3, представляет собой струю пара, а  $EF$  — простую капиллярную трубку, которая в точке  $E$  охлаждается при помощи рубашки  $K$ . В результате все молекулы пара, диффундирующие в боковую трубку, конденсируются на стенке в  $E$ .

Математическое исследование диффузионного процесса привело Гедэ к следующему соотношению для объема  $V$  газа, который диффундирует каждую секунду через отверстие  $F$  в пар:

$$V = \frac{1}{L} \cdot \frac{\pi r^3}{2\eta} e^{-rP/1520 D\eta_2}, \quad (7)$$

где  $L$  — длина трубки  $EF$ ,

$r$  — ее радиус,

$\eta_1$  — коэффициент вязкости газа,

$\eta_2$  — коэффициент вязкости пара,

$D$  — коэффициент диффузии газа

$P$  — давление пара около  $F$ .

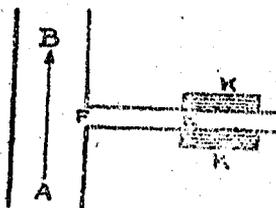


Рис. 4. Диффузия через капилляр в струю пара.

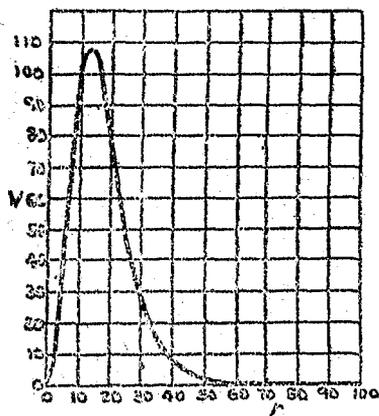


Рис. 5. Скорость откачки путем диффузии через капилляр.

Рис. 5 показывает зависимость  $V$  от  $r$ ; здесь можно видеть, что для больших значений  $r$  объем  $V=0$  и что при уменьшении  $r$  до некоторого значения получается резкий максимум. Кроме того уравнение (7) показывает, что скорость зависит от давления пара  $P$ , причем для уменьшения множителя с показателем примерно до единицы  $r$  должно меняться обратно  $P$ . Таким образом для больших величин давления пара  $r$  должно быть крайне малым. Однако уравнение также показывает, что скорость откачки не зависит

от давления остаточного газа. В этом отношении диффузионный насос Гедэ представляет собой определенный успех по сравнению с насосами механического типа, которые употреблялись до тех пор.

Самая первая форма диффузионного насоса, сконструированного Гедэ, показана на рис. 6. «Пористая диафрагма

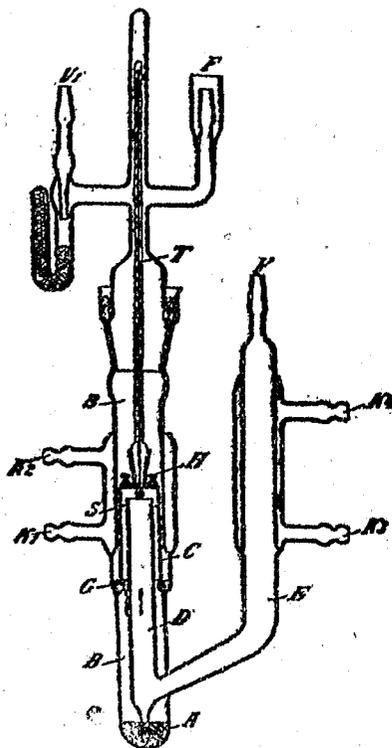


Рис. 6. Первый диффузионный насос Гедэ.

заменена стальным цилиндром *C* с узкой щелью *S*, ширина которой может изменяться при помощи винта *H*. Цилиндр погружен нижним концом в ртутное кольцо *G*, которое образует затвор между областями низкого и высокого давлений. Ртуть в *A* нагревается, и ее пары проходят через щель в стальной цилиндр в направлении, указанном стрелкой. Воздух или другой газ из откачиваемого реципиента (присоединенного в *F*) диффундирует в этот ртутный пар в *S* и затем выходит через *E* в насос предварительного вакуума (присоединенный в *V*). Ртутный пар, выходящий через *S*, конденсируется на стенках стекла благодаря охлаждающей рубашке *K<sub>1</sub>K<sub>2</sub>*. Отверстие *V* служит для соединения с

предварительным насосом и употребляется для откачки системы до тех пор, пока давление не станет достаточно низким для того, чтобы мог начать хорошо работать диффузионный насос. Как только этот момент достигнут, ртуть автоматически разобьется оба пространства, после чего откачка продолжается уже при помощи диффузионного насоса».

При помощи этого насоса, работающего на предварительном вакууме около 0,05 мм, можно получить скорости

откачки от 50 до 200 см<sup>3</sup>/сек в зависимости от ширины щели *S* и температуры ртути (указываемой термометром *T* на рис. 6).

## 2. Конденсационный насос Лэнгмюра

В результате целого ряда исследований, которые велись Лэнгмюром над конденсацией, испарением и отражением молекул на различных поверхностях,\* он нашел, что скорость ртутного насоса может быть значительно увеличена, если молекулы газа, диффундирующего в насос из откачиваемого реципиента, могут быть наделены добавочной скоростью путем соударений с атомами ртути большой скорости в струе пара, и если в то же самое время эти атомы могут конденсироваться тотчас же, как только они попадают на стенки, так что они не могут диффундировать обратно в систему. Старая форма стеклянного конденсационного насоса, основанного на этом принципе, показана на рис. 7. Следующее описание конструкции действия этого насоса заимствовано нами из статьи Лэнгмюра.\*\*

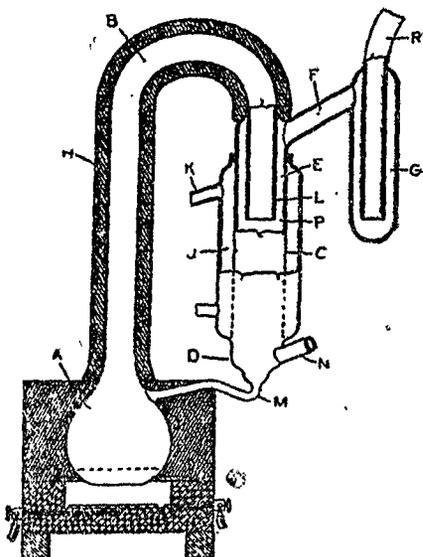


Рис. 7. Конденсационный насос Лэнгмюра. Первоначальная форма.

«Для того чтобы насос мог хорошо работать, весьма существенно, чтобы конец сопла *L* был помещен ниже того уровня, на котором устанавливается вода в холодильнике *J*. Иными словами, водоотводная трубка *K* должна быть помещена несколько выше, чем нижний конец сопла, как это на рисунке и указано. Другие размеры насоса играют срав-

\* I. Langmuir, Phys. Rev. 8, 149, 1916; Gen. El. Rev., 1060, 1916.

\*\* I. Langmuir, Journ. Frankl. Inst. 782, 719, 1916.

нительно менее важную роль. Расстояние между  $L$  и  $D$  должно быть достаточно большим, так чтобы против потока ртутного пара не могло диффундировать обратно сколько-нибудь значительное количество газа, и кроме того налицо должна быть достаточно большая поверхность конденсации.

Насос может быть сделан любой величины. Некоторые из сконструированных нами насосов имели трубку  $B$  и сопло  $L$  диаметром около 30 мм, в других насосах диаметр этой трубки был около 5 мм, и длина всего насоса была всего только около 90 мм. Чем больше насос, тем большую скорость откачки можно получить.

При работе насоса кипятыльник с ртутью  $A$  нагревается либо газом либо электрическим путем так, чтобы ртуть испарялась с умеренной скоростью. Термометр, помещенный в соприкосновении с трубкой  $B$  под тепловой изоляцией, при хорошей работе насоса обычно показывал температуру от 100 до 120° Ц. При таких условиях ртуть в кипятыльнике  $A$  испаряется с поверхности с достаточно большой скоростью. Никаких пузырьков в таком случае не образуется, так что почти всегда исключается возможность толчков при нагревании.

В противоположность диффузионному насосу Гедэ здесь нет никаких критических данных для регулировки температуры. В случае насоса с электрическим нагреванием, где сопло  $L$  имеет около 20 мм диаметром, насос начинает хорошо работать при затрате энергии около 220 *вт*. Скорость откачки остается практически постоянной вплоть до увеличения электрической энергии до 550 *вт*.

Но предварительное давление, при котором насос работает, зависит от количества и скорости ртутного пара, проходящего через сопло. Так например в упомянутом выше случае с нагреванием в 220 *вт* насос не мог работать с предварительным вакуумом хуже 50 бар, между тем как при 550 *вт* предварительный вакуум до 800 бар совершенно не влиял на работу насоса».

Для технической работы была сконструирована металлическая форма конденсационного насоса, которая схематически показана на рис. 8.

«Металлический цилиндр *A* имеет два отверстия *B* и *C*, из которых отверстие *B* соединяет его с насосом предварительного вакуума, а отверстие *C*—с реципиентом. Внутри цилиндра находится воронкообразная трубка *F*, которая покоится на дне цилиндра *A*. Вверху цилиндра подвешена чашка *E*, повернутая вверх дном над трубкой *F*. Водяная рубашка *J* окружает стенки цилиндра *A* от уровня *B* до некоторого уровня над нижним краем чашки *E*.

Ртуть помещается в цилиндре в *D*, как это видно из рисунка. При нагревании дна цилиндра ртуть испаряется. Пары ее проходят через *F*, отклоняются чашкой *E* и направляются вниз по внешней охлаждаемой стенке

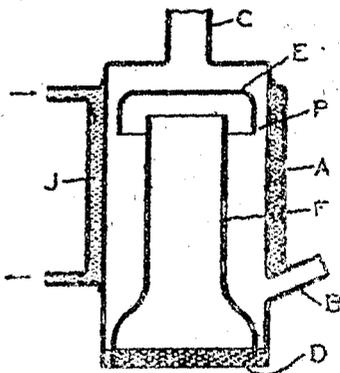


Рис. 8. Схема конструкции металлического конденсационного насоса.

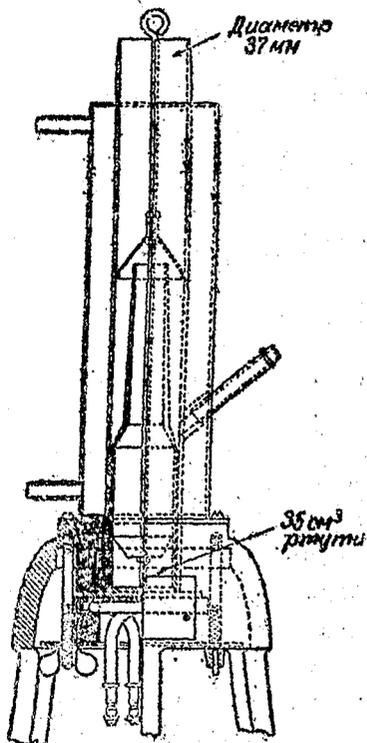


Рис. 9. Современный одноступенчатый металлический конденсационный насос.

цилиндра *A*. Газ, входящий в *C*, проходит внизу между *A* и *E*; далее в *P* он встречается со струей ртутного пара и отсюда вытесняется вниз вдоль стенок *A* в трубку *B*. Ртуть, которая конденсируется на стенках *A*, падает вдоль нижней части воронки *F* и возвращается обратно в *D* через малые отверстия, находящиеся в том месте, где воронка касается дна цилиндра».

Рис. 9 показывает современный металлический конден-

сационный насос, сконструированный в этой лаборатории Мак Гроом. Он обладает скоростью 5 000—6 000  $\text{см}^3/\text{сек}$  и может хорошо работать на предварительном вакууме в 100  $\mu$ .

### 3. Многоступенчатые насосы

Описанию различных конструкций одноступенчатых ртутных насосов Гедэ и Лэнгмюра было посвящено множество работ.\* Однако то обстоятельство, что эти насосы требуют сравнительно низких предварительных давлений, заставило пойти по пути дальнейшего развития и прежде всего по пути преодоления этих затруднений.

Хорошо известен тот факт, что применяемый в промышленности паровой эжектор может уменьшать давление в системе на довольно-таки значительную величину. Лэнгмюр указал, что такое действие эжектора основано на принципе, который является отличным от принципа действия конденсационного насоса. «Газ в эжекторе, — пишет он, — всасывается струей благодаря тому, что давление в ней является более низким, чем давление газа в откачиваемой системе». Если работать с ртутным паром, проходящим через тонкое сопло, то на основании этого принципа вполне возможно получать давления, достаточно низкие для работы насосов описанных выше типов. Отсюда следует сравнительно простой вывод, что обе эти ступени могут быть объединены в один насос.

В своей статье (1923)\*\* Гедэ описал насос, который здесь показан на рис. 10. Этот насос сделан целиком из стали, причем все его части могут легко разбираться. Ртутный пар проходит от кипятильника к центральной трубке и конденсируется на стенках окружающей ее другой трубки, охлаждаемой рубашкой с проточной водой. Отверстие наверху соединяет насос с откачиваемой системой, а наполненное ртутью кольцо отделяет, как указано, область высокого вакуума от предварительного насоса. Вы-

\* Обзору новейших конструкций посвящена статья Хайкмана и Сэнфорда (K. Hickman and C. R. Sanford, Rev. of Sci. Instruments 2, 140, 1930.

\*\* См. первую сноску стр. 675.

сокий вакуум получается при помощи струи ртутного пара, проходящего через опрокинутую чашку 1; сопла 2 и 3 дают предварительный вакуум.

Гедэ находит, что при измерении скорости откачки вблизи отверстия 1 при давлении  $10^{-4}$  мм и при предварительном давлении 20 мм для воздуха получается скорость 60 л/сек и для водорода — 100 л/сек. Надо однако сказать, что если скорость измеряется в то время, когда к широкому отверстию присоединен некоторый реципиент (именно это и соответствует практическим условиям употребления насоса), добавочное сопротивление трубки между отверстием 1 понижает скорость до  $15\,000\text{ см}^3/\text{сек}$  для воздуха.

Здесь следует упомянуть также и о двух статьях Мольтана, \* в которых с большими подробностями разобрана теория действия щелей и сопел в диффузионном насосе Гедэ.

Как и в случае одноступенчатых насосов, в литературе было описано большое количество различных конструкций двух- и трехступенчатых ртутных конденсационных насосов. Можно пожалуй сказать, что почти каждая лаборатория имеет свои собственные конструкции конденсационных насосов, каждая из которых в большинстве случаев имеет известные усовершенствования перед всеми другими типами насосов. Это замечание особенно применимо к насосам из кварцевого стекла пайрекс (Corning G702P

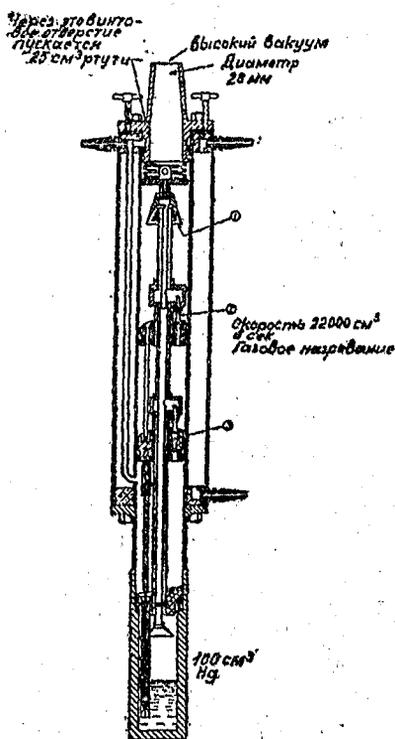


Рис. 10. Трехступенчатый ртутный насос Гедэ.

\* W. Molthan, Z. techn. Phys. 7, 377, 452, 1926.

или нонекс), которое может выдерживать значительно более высокие температуры кипятивльника, чем это было возможно в случае свинцового или содового стекла.

Двухступенчатый насос, сделанный из стекла пайрекс, был описан Кёртсом (E. K. Kurth). Одна из вариаций этой конструкции, придуманная Руггльсом (W. A. Ruggles) в нашей лаборатории изображена на рис. 11. Большим преимуществом этого насоса является то,

что изготовление его не представляет особых трудностей, а также и то, что его скорость откачки, достигающая 3000—4000 см<sup>3</sup>/сек, является достаточно высокой для всех лабораторных целей.

Кипятильник со ртутью, обозначенный буквами *M*, нагревается, как видно из рисунка, стандартной излучающей печью, и пары ртути проходят вверх по трубке *D*, защищенной некоторым тепловым изолирующим материалом *J*. Ртуть после прохождения через малые отверстия конденсируется на окружающих стенках, охлаждаемых водяной рубашкой *C* и действует здесь таким образом на принципе конденсационного насоса; более высокое предварительное давление получается при отверстии сопла *B*. Пред-

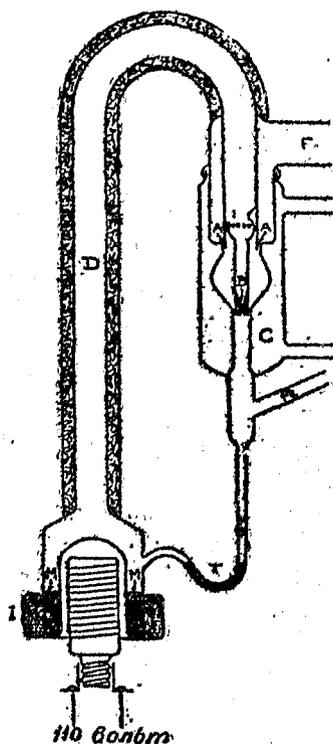


Рис. 11. Двухступенчатый конденсационный стеклянный насос.

варительный насос присоединяется в *K*, а реципиент — в *F*. Вокруг верхней части рубашки *C* навита лента *S*, благодаря чему обеспечивается гибкость места соединения.

Дж. Х. Пэйн в нашей лаборатории долгое время интересовался вопросом о наиболее целесообразной конструкции металлического насоса высокой скорости, каковой является желательным для откачки мощных вакуумных трубок в заводском масштабе, а также при работе больших

ртутных дуговых выпрямителей.\* В табл. II приведены результаты наблюдений над различными типами насосов, полученные де Гротом и Оклеем (С. Т. De Groat and R. F. Ockley), которые работали совместно с Пэйном. В первом столбце даны названия насосов различных конструкций, а в других столбцах показаны минимальные давления, получаемые при помощи насосов, и требующиеся для хорошей работы предварительные разрежения  $p_1$ . Эта таблица показывает также энергию, затрачиваемую на нагревание при оптимальных рабочих условиях, и результирующую скорость откачки  $S$ . Так как колебания в скорости откачки у этих насосов могут достигать 50%, то величины, приведенные в последнем столбце, следует считать грубым приближением к средним величинам из результатов большого числа наблюдений.

ТАБЛИЦА II

№	Тип насоса	Энергия на нагревание	$p_1$ мм	$p_0$ μ	$S$ см <sup>3</sup> /сек
1	Лэнгмюр (одноступенчатый)	300	до { 0,10 0 01	до { 0,0005 0,0002	до { 5 000 6 000
2	Клевелэнд (двухступенчатый)	365	до { 1,0 5,0	до { 0,0004 0,0008	до { 600 1 000
3	Клевелэнд (другая форма)	365	до { 2,5 8,0	до { 0,0004 0,0008	до { 3 000 4 000
4	Пэйн (двухступенчатый)	550	до { 1,0 3,0	до { 0,0003 0,0007	до { 12 000 15 500
5	Пэйн (другая форма)	550	200	0,0003	60 000

Насос № 1 представляет собой оригинальный одноступенчатый металлический насос Лэнгмюра. Насос № 2 принадлежит к типу насосов, изготовляемых Ламповым отделом Дженерал Электрик Компани. Путем изменения конструк-

\* Для иллюстрации этого применения см. статью Хелла и Брауна (A. W. Hull and H. D. Brown, A. I. E. E. Proc., Jan., 26—30, 1931).

ций сопла Пэйна значительно увеличил скорость откачки, как это показано в № 3. Насос № 4 представляет собой первую конструкцию насоса Пэйна, и насос № 5 — ту же конструкцию, но с несколько измененной формой сопла. Последний тип насоса изображен на рис. 12. Сторона вы-

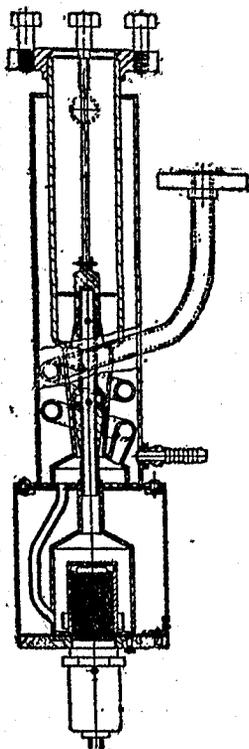


Рис. 12. Двухступенчатый ртутный конденсационный насос. Конструкция Пэйна.

сокого вакуума находится на самом вер-ху, а насос предварительного вакуума присоединяется к отверстию спиральной трубки с правой стороны. Как видно из предпоследнего столбца таблицы, минимальные давления в этих измерениях достигают около  $0,0002$  —  $0,0008$   $\mu$ . При помощи металлических насосов чрезвычайно трудно получить низкие давления вследствие неизбежных слабых «утечек» в местах соединений и выделения газов металлическими частями насосов. С другой стороны при употреблении стеклянных насосов, к которым реципиент мог быть непосредственно припаиваем, Руггльсу удалось получить давления порядка  $0,0001$   $\mu$ .

Конечно получение таких низких давлений всегда возможно было только при принятии крайних предосторожностей, главным образом с целью удаления всяких источников паров в реципиенте. Этот результат получается путем предварительного прогревания трубок до максимальной температуры, ка-

кую только способно выдерживать стекло не размятчаясь. При этом для удаления адсорбированных водяных или других паров со стенок приходилось прогревать в пламени горелки или обрабатывать другими методами, вроде индукционной катушки, также и те стеклянные части установки, которые ведут от трубки к ловушке с жидким воздухом. В системе высокого вакуума краны являются совершенно нежелательными не только вследствие того, что они умень-

шают скорость откачки, но также вследствие их тенденции давать пропуски несмотря ни на какие предосторожности.

Не так давно при отпайке откачанных аппаратов приходилось делать на трубках узкие перетяжки, благодаря чему сильно уменьшалась скорость откачки. В настоящее время сделалось вполне возможным производить запайку гораздо более широких перетяжек, причем внутренний диаметр таких перетяжек в случае больших катодных ламп достигает теперь 6 мм.

В случае металлических частей, употребляемых в трубках, ранее существовал обычай производить бомбардировку этих частей при помощи электронов от накаливаемых катодов. При этом приходилось давать весьма высокие напряжения на анод, а электронный ток с целью спасения нити от разрушения поддерживать на сравнительно небольшой величине за исключением коротких моментов интенсивной бомбардировки. Лет десять назад такую обработку металлических частей, по крайней мере в начальных стадиях откачки, пришлось заменить накаливанием при помощи токов высокой частоты от переносного осциллятора на 5—10 *квт*. При помощи этого метода не только значительно быстрее происходит удаление газов с металлических частей, но также сохраняется от химического действия водяного пара и от результатов бомбардировки положительными ионами и нить накала, от каковых двух причин при прежних методах откачки и происходили частые случаи преждевременной порчи ламп. Кроме того при бомбардировке при напряжениях в 50 000 *в* и выше часто происходит пробивание стекла или возникновение дуги между электродами, в особенности в тех случаях, когда выделяются большие количества газов. Если обработку при помощи высокого напряжения вести в той стадии, когда большая часть газа предварительно удалена при помощи токов высокой частоты, этих возможных причин порчи ламп также удастся избежать.

В одном из следующих параграфов вопрос о природе и количествах различных газов в металлических частях трубок, а также и дальнейшие детали относительно удаления таких газов, будет рассмотрен более подробно.

В современных методах откачки заслуживает внимания еще одна их черта. При прежних типах конденсационных насосов, требующих предварительного разрежения порядка 0,1 мм и даже 0,01 мм, всегда в качестве предварительного насоса необходимо было употреблять масляный насос, который в свою очередь должен был работать на другом предварительном насосе, дающем вакуум от 2 до 5 мм ртутного столба. Постоянный шум от этих масляных насосов конечно ни-

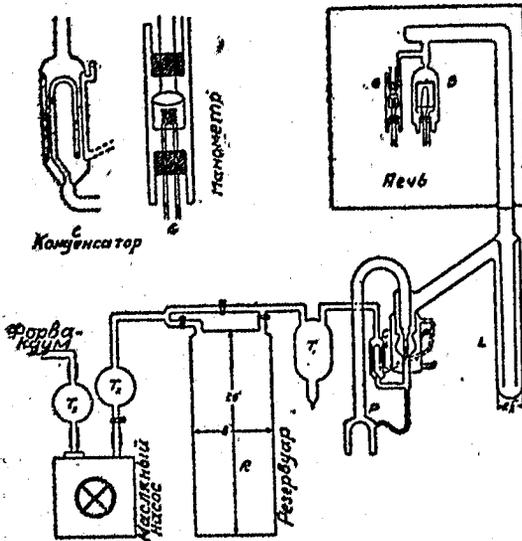


Рис. 13. Схема типичной установки для откачки.

сколько не способствовал спокойной работе в лаборатории или на фабрике. Благодаря современным двухступенчатым насосам, работающим на предварительном разрежении 1—2 мм, теперь вполне возможно осуществлять операции большого количества этих насосов на центральном форвакууме, т. е. на одной общей провод-

ке, которая в свою очередь соединена с большим масляным насосом, находящемся на значительном расстоянии от помещения для откачки аппаратов. Одно из видоизменений этого метода, пользующееся большим вниманием на многих фабриках, состоит в том, что между ртутным и масляным насосами включается большой резервуар. В таком случае масляный насос может работать сравнительно небольшое время, необходимое только для того, чтобы понизить давление ниже 1 мм, после чего этот резервуар уже один может справиться с тем газом, который откачивается ртутным насосом. Установка такого типа показана на рис. 13.

Откачиваемая трубка *B* присоединяется при помощи широкой трубки (внутренний диаметр 25 мм) через ловушку с жидким воздухом *L* к насосу *P*. Между насосом и резервуаром *R* включен конденсатор *C*, показанный в увеличенном виде в верхней левой части рисунка, и ловушка *T*<sub>1</sub>. Другие две ловушки *T*<sub>2</sub> и *T*<sub>3</sub> необходимы для защиты вакуумной системы и линии предварительного вакуума от засорения их маслом. Ионизационный манометр, также показанный в увеличенном виде в левой верхней части рисунка, является необходимой составной частью вакуумной установки, служащей для определения очень низких давлений, между тем как манометр Мак Леода для определения давления на грубой стороне ртутного насоса может быть присоединен лишь между *C* и *K*.

#### Конденсационные насосы с органическими жидкостями

В 1928 г. Берч\* в Метрополитэн Викерс Электрикал Компани нашел, что некоторые высококипящие производные нефти с большим успехом могут использоваться в конденсационных насосах. Один из таких продуктов согласно описанию Берча имеет при 118° Ц упругость паров около 1 бара и кроме того может нагреваться без разложения до температуры, соответствующей давлению в 100 бар. Употребляя эту жидкость в конденсационном насосе, Берч получил вакуум порядка 10<sup>-4</sup> бар, не пользуясь обычной в таких случаях ловушкой с жидким воздухом. В результате этих исследований фирмой Метрополитэн Викерс сконструирован металлический насос, в котором эти нефтяные углеводороды и употребляются вместо ртути.

Идея замены ртути органическими жидкостями была использована Хайкманом и Сэнфордом\*\* в лабораториях фирмы Кодак для конструкции малых стеклянных насосов, в которых вместо парафиновых углеводородов, приготовленных Берчем, употреблялись *n*-дипутиловый

\* C. R. Burch, Nature 122, 729, 1928.

\*\* Loc. cit.

эфир фталевой кислоты или бутилбензиловый эфир той же кислоты. На рис. 14 показана сравнительно простая форма стеклянного насоса, сконструированного для работы с этими жидкостями. Трубка *A* ведет к реципиенту, *C* — к насосу и *B* — к насосу предварительного вакуума. Так как пары органической жидкости покидают струю при температурах на 35—100° выше, чем в случае ртутных паров, то достаточно весьма умеренного охлаждения; так для трубок диаметром 1,5 см или менее Хайкман и Сэнфорд находят, «что медная проволока, завитая в спираль вокруг трубки, производит превос-

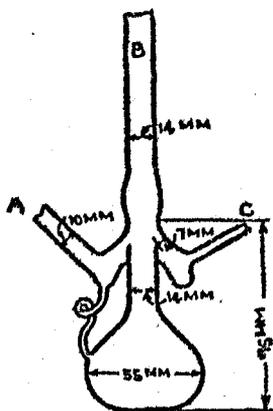


Рис. 14. Стеклянный насос (конструкция Хайкмэна) с органической жидкостью.

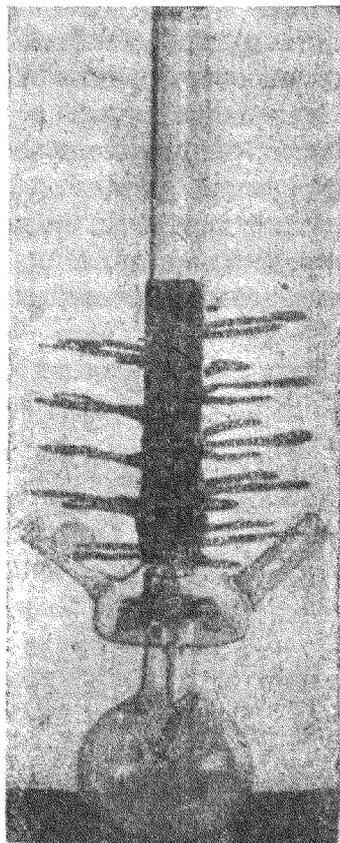


Рис. 15. Конденсационный насос Хайкмэна с органической жидкостью.

ходное охлаждение». Фотография насоса, снабженного такой спиралью с петлями, показана на рис. 15.

Табл. III, заимствованная из статьи этих исследователей, содержит рабочие характеристики насосов, содержащих различные органические пары, и для сравнения с ними —

результаты, полученные со ртутью. Последние два столбца показывают энергию на нагревание и оптимальную скорость при удовлетворительной работе насосов.

ТАБЛИЦА III

Жидкость, употребляющаяся в насосе	Упругость паров в мм ртутного столба		Неподвижный воздух			С вентилятором			Условия, при которых изменения в оптимальных не влияют на работу насоса	
			Энергия на нагревание (в ваттах)	Оптимальная скорость (в см <sup>3</sup> /сек)	Давление предварительного насоса для оптимальной скорости (в мм)	Энергия на нагревание (в ваттах)	Оптимальная скорость (в см <sup>3</sup> /сек)	Давление предварительного насоса для оптимальной скорости в (мм)		
	25°С	0°С								
Ртуть . . .	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	40 7 000	0,15	60	8 000	0,20	45	6 500	
Медицинский парафин (средняя фракция) . . .	$10^{-5}$	$10^{-6}$	35 2 000	0,07	50	4 000	0,10	—	—	
N-дибутилфталат . . .	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	32 6 500	0,07	45	7 000	0,09	35	6 000	
Бутилбензилфталат	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	50 9 500	0,07	70	10 000	0,08	55	9 000	
Фракционированное масло из ротационного насоса	$2,0-4,0 \cdot 10^{-6}$	$1,7-2,1 \cdot 10^{-7}$		0,6			0,07	65	4 500	

Хайкман и Сэнфорд делают следующие заключения о преимуществах употребления эфиров фталевой кислоты в конденсационных насосах.

«Эфиры фталевой кислоты оказываются весьма выгодными благодаря хорошей скорости откачки, постоянству действия, легкости, с которой их можно получить в чистом состоянии, и малой упругости их пара. Из этих эфиров бутилбензиловый эфир является наиболее важным членом благодаря его высокой точке кипения, но его не легко по-

лучить. Поэтому приходится рекомендовать *n*-дибутиловый эфир, который для употребления в диффузионных насосах вполне удовлетворительно может заменить ртуть.

Для многих целей вовсе не требуется охлаждающей ловушки; в других случаях вполне достаточное охлаждение дает смесь соли со льдом или смесь твердой углекислоты с ацетоном. Оптимальные условия работы насосов с эфирами фталевой кислоты теперь хорошо известны, и, если только эти условия соблюдены, малые насосы, наполненные этими материалами, могут функционировать совершенно безо всякого присмотра».

Таким образом конденсационные насосы с органическими жидкостями, вроде описанных выше, должны найти свое применение вероятно во многих практических случаях, в особенности там, где жидкого воздуха под рукой не имеется.

#### ЗАМЕСТИТЕЛИ ЖИДКОГО ВОЗДУХА

В связи с этим следует упомянуть об исследованиях Юза и Поиндекстера \* о возможности употребления натрия и калия в качестве улавливателей для паров ртути и воды, а также и для углекислоты, благодаря чему исключается необходимость употребления жидкого воздуха. Вакуум, который удается получать при помощи этого метода, насколько об этом можно судить по показаниям ионизационного манометра, практически является таким же, как и вакуум, получаемый при помощи жидкого воздуха.

В то время как последний является несомненно наиболее эффективным средством для удаления конденсирующихся паров, твердая углекислота («сухой лед») оказывается превосходным средством для конденсации ртутных паров, так как упругость паров последних при  $-78^{\circ}\text{C}$  (температура, при которой твердая углекислота имеет упругость паров в 1 ат) составляет  $3 \cdot 10^{-6}$   $\mu$ . Так как однако при этой температуре упругость паров воды равна примерно 1  $\mu$ , то при этих условиях безусловно необходимо прогре-

\* A. L. Hughes and F. E. Poindexter, Phil. Mag. 1, 423, 1925; F. E. Poindexter, Journ. Opt. Soc. Am. 9, 629, 1924.

вать всю систему, в том числе и конденсационный насос, до крайней мере до температуры  $360^{\circ}\text{C}$ . Если это оказывается невозможным, то скорость уменьшения давления в системе будет ограничена той скоростью, с которой водяной пар может испаряться со стенок соединительных трубок, и вследствие этого, как пришлось наблюдать автору, может потребоваться весьма значительное время для достижения очень хорошего вакуума.

В практике лампового дела для удаления водяных паров принято употреблять  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Сравнительно недавно удалось получить другие обезвоживающие вещества, \* которые являются такими же эффективными, как фосфорный ангидрид, и кроме того более удобными в обращении с ними.

Конечно все эти вещества должны будут найти полезное применение например в случае таких исследований, когда требуется держать вакуумную систему совершенно сухой продолжительное время.

#### УПОТРЕБЛЕНИЕ ГЕТТЕРОВ В ВАКУУМНОЙ ТЕХНИКЕ

Под геттером подразумевают некоторый реактив, который помещается в вакуумный аппарат для улучшения вакуума после отпайки этого аппарата с насоса. Первым таким геттером, вошедшим в техническую практику, был фосфор; предложенный Малиньяни (Malignani) в 1894 г. для употребления в лампах с угольной нитью. Впоследствии Содди (F. Soddy) предложил в качестве метода для удаления остаточных газов пользоваться испарением кальция, так как этим путем удастся уменьшать давления до величин, значительно более низких, чем те, которые дают масляные насосы.

Широкое развитие производства катодных ламп для радио было бы невозможно, если бы не начали употребляться геттеры вроде магния, кальция и других реактивов, которые не только съедают остаточные газы, имеющиеся в

\* Например безводный перхлорат магния (ангидрон) и безводный перхлорат бария. См. Yoe, Mc. Gahay and Smith, Journ. Ind. Eng. Chem. 20, 656, 1928; Smith, ibid. 19, 411, 1927; Yoe, Chem. News 130, 340, 1924.

лампах после отпайки, но также и поддерживают вакуум на той высоте, которая требуется для хорошей работы ламп в течение всей их жизни. В аппаратах, содержащих накаливаемые катоды, остаточные газы могут вредить двумя путями. Во-первых если давление достаточно высоко, так что средний свободный путь электронов имеет такую же величину, как расстояние между анодом и катодом, газовые молекулы ионизируются путем столкновений с электронами. В результате получается частичное или даже полное уничтожение пространственного заряда, благодаря чему делается невозможным регулировать при помощи сетки количество пространственного тока. Во-вторых электронная эмиссия с катода уменьшается либо благодаря образованию адсорбированных одноатомных слоев газа, либо благодаря положительной ионной бомбардировке поверхности катода и последующему удалению (благодаря распылению) того материала, который является активным для электронной эмиссии. \*

Для того чтобы устранить эти губительные влияния, вообще говоря является весьма существенным, чтобы давление в катодной лампе имело крайне низкую величину. Для азота при температуре в  $25^{\circ}\text{C}$  средний свободный путь электронов при  $10^{-5}$  мм.м. давления равен 42,5 см, и следовательно частота столкновений на 1 см пути будет около 0,002. Полагая, что в результате каждого столкновения происходит ионизация, мы видим, что один положительный ион образуется на 1 см пути при 425 электронах. Так как однако один положительный ион азота нейтрализует пространственный эффект, вызванный 227 электронами, то отсюда следует, что остаточное давление при этих условиях должно быть по крайней мере в 10 раз ниже, т. е. должно быть около  $10^{-5}$  мм.м., для того чтобы воспрепятствовать уничтожению пространственного заряда.

Электронная эмиссия с торированного вольфрама чрезвычайно чувствительна к следам остаточного кислорода.

\* Для детального рассмотрения вопроса о влиянии газов на эмиссию см. обзор автора: «Thermionic Emission», Rev. of Modern Phys. 2, 381, 1930.

причем очень легко показать, что выше  $2 \cdot 10^{-6}$  мм давления требуется всего только 1 сек. времени, чтобы полностью покрыть пленку тория кислородными молекулами. Таким образом, для того чтобы получить жизнь в несколько тысяч часов, каковая является нормальной для таких нитей, давление остаточного кислорода должно быть менее  $10^{-12}$  мм ртутн, или примерно  $10^{-15}$  ат.

Теория действия различных геттеров на уничтожение остаточных газов никогда не была достаточно ясной. В некоторых случаях это действие можно рассматривать как чисто химическое: между улетающим металлом и остаточными газами образуются химические соединения. В других случаях этому исчезновению газа сильно способствует наличие потенциала между анодом и катодом. Надо полагать, что газовые молекулы ионизируются или приходят в активное состояние и при таких условиях более легко реагируют с геттером. В результате геттер, отлагающийся на стенках колбы, может извлекать остаточные газы путем многократной адсорбции. Газовые молекулы, ударяющиеся о чистую металлическую поверхность, образуют на ней мономолекулярный адсорбированный газовый слой, который вследствие крайне малой скорости обратного испарения является устойчивым в очень широком ряду температур. Таким образом необходимо различать три различных типа исчезновения газа: 1) химический, 2) электрохимический и 3) адсорпцию.

Реакции между вольфрамом при высоких температурах и остаточными кислородом и азотом являются характерными реакциями химического типа. В своих исследованиях по электронной эмиссии с торированного вольфрама Лэнгмюр получал необходимый высокий вакуум при помощи вольфрамовой нити, накаливаемой до температур около  $2900^{\circ}$  К, причем колба погружалась в жидкий воздух. Последующие исследования с ионизационным манометром показали, что получаемое таким методом остаточное давление составляет  $10^{-4}$  или менее бар. \* Кислород реагирует с

\* Детали этих явлений описаны в статьях Лэнгмюра: Journ. Am. Chem. Soc. 37, 1139, 1915; Journ. Ind. Eng. Chem. 1, 345, 1915.

вольфрамом на поверхности, причем получающаяся  $WO_3$  улетучивается и конденсируется на стенках. Азот и окись углерода реагируют с вольфрамовыми атомами в газообразной фазе с образованием соединений  $WN_2$  и  $WCO$ , а водород диссоциирует и удерживается стенками в атомном состоянии.

Удаление газов при высоких давлениях при помощи кальция по методу Содди представляет собой реакцию такого же типа, как и реакция между вольфрамом и азотом, но при низких давлениях остаточных газов последние удаляются либо путем адсорпции на металлической пленке, конденсирующейся на стенках, или электрохимическим путем.

При давлении  $10^{-3}$  мм и при температуре  $25^\circ C$  средний свободный путь для молекулы азота равен 7,5 см, т. е. он имеет такой же порядок, как и размеры распространенных вакуумных аппаратов. Следовательно большинство молекул летит непосредственно на стенки колбы, и частота столкновений в пространстве становится малой по сравнению с той скоростью, с которой молекулы ударяются о стенки. И действительно, простое вычисление показывает, что отношение между скоростью падения молекул на единицу площади и частота столкновений на единицу объема пропорциональны  $L/D$ , где  $D$  означает расстояние между стенками, а  $L$  — средний свободный путь. Таким образом при давлениях ниже  $10^{-3}$  мм скорость исчезновения вследствие соударений между молекулами в пространстве становится чрезвычайно малой, и наблюдаемое исчезновение газа, вообще говоря, должно быть приписано адсорпции остаточных газовых молекул осадком на стенках стекла.

Итак, в то время как адсорпция составляет наиболее эффективный метод для улучшения вакуума при малых начальных давлениях, электрохимические реакции также играют известную роль. В производстве катодных ламп этот тип реакций известен под названием «тренировка на высоком напряжении»; он применяется весьма широко для улучшения вакуума непосредственно после отпайки ламп. Уменьшить до известной степени давление при помощи бомбар-

дировки электронами сравнительно высокой скорости (100—200 *e*) вполне возможно даже без всякого геттера. Что ионы, получающиеся таким образом благодаря столкновениям между электронами и газовыми молекулами, летят на отрицательно заряженные стенки, кажется совершенно бесспорным. Удаление газов в лампах накаливания при помощи фосфора исследовалось как автором с сотрудниками в лабораториях Дженерал Электрик Компани в Америке, так и Н. Р. Кэмпбеллом в лабораториях той же компании и Англии. \*

В этой области удалось накопить весьма большое количество наблюдений; однако объяснения этих явлений, вообще говоря, все еще являются спорными.

Хотя активированный уголь при температурах жидкого воздуха является весьма эффективным с точки зрения уменьшения давления газов, его употребление в отпаянных с насоса аппаратах совершенно непрактично. В связи с этим интересно отметить, что в некоторых новейших опытах, которые по предложению автора велись Бэконом (U. S. Bacon), давление в ионизационном манометре, присоединенном к трубке, содержащей хорошо обезгаженный уголь и погруженной в жидкий воздух, было менее  $5 \cdot 10^{-9}$  мм. Эта величина представляет собой самый высокий вакуум, который мы в состоянии измерить. Начальное давление при отпайке в этом случае было около  $10^{-5}$  мм.

В вакуумных аппаратах промышленного типа необходимо употреблять геттер, который должен иметь ничтожную упругость пара и в то же самое время должен образовывать активную поверхность на стенках колбы для конденсации остаточных газов. Как уже было упомянуто выше, в качестве геттеров обыкновенно употребляются магний, кальций и подобные им металлы. Малый кусок металла прикрепляется к наружной стороне анода и после прогревания трубки для удаления водяных паров и углекислоты,

---

\* В дополнение к прежним ссылкам см. статьи Кэмпбелла: N. R. Campbell, Phil. Mag. 40, 535, 1920; 41, 685, 1921; 42, 227, 1921; 43, 914, 1922; 43, 553, 1924; Trans. Am. Electrochem. Soc. 44, 87, 1923.

адсорбированных на стеклянных стенках, геттер заставляют улечиваться при помощи накаливания анода током высокой частоты. После этого откачка продолжается некоторое время, необходимое для удаления газов, выделенных нагретым металлом, вслед за чем трубка запаивается. Во время тренировки и в течение дальнейшей жизни лампы давление остаточных газов быстро убывает и в конце концов достигает величины  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  мм ртутного столба.

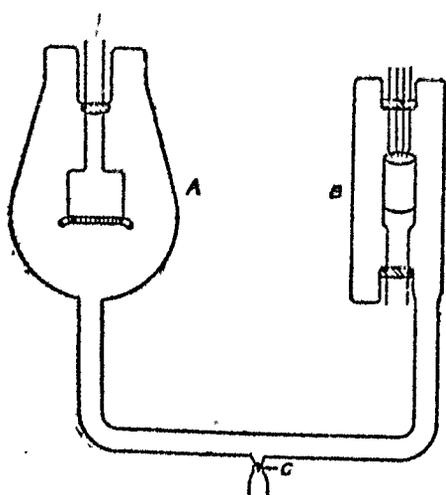


Рис. 16. Колба с ионизационным манометром для испытания геттеров (Эндрьюс).

В некоторых опытах, проделанных Кэйднером (C. A. Kidner) и автором в 1921 г.,\* удалось наблюдать, что при употреблении кальция давление водорода в колбе емкостью в 500 см<sup>3</sup> в несколько минут уменьшалось с  $1,5 \cdot 10^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{-4}$  мм, а в течение 2 час. — до  $5 \cdot 10^{-7}$  мм. Исчезновение водорода исследовалось главным образом потому, что по сравнению с кислородом, азотом и окисью углерода удаление его является наиболее трудным делом.

В самое последнее время Эндрьюс и Бэкон\*\* в нашей лаборатории производили систематические исследования над поведением различных газов в отпаянных от насоса трубках. Здесь 40-ваттная ламповая колба А (рис. 16), содержащая геттер, была соединена с ионизационным манометром В того типа, который несколько лет назад был разработан Фаундом и автором.\*\*\* Анод и проводящие проволоки манометра были сделаны из молибдена, нить была вольфрамовая; все металлические части совершенно

\* Dushman, High Vacuum, 1922.

\*\* Подробности этой работы будут вскоре опубликованы.

\*\*\* Phys. Rev. 17, 7, 1921; 23, 734, 1924.

обезгаживались при одновременной откачке. Между насосом и системой с геттером находилась ловушка с жидким воздухом. Геттер медленно вводился в виде паров перед отпайкой.

Рис. 17 показывает результаты, полученные с магнием, распыленным при помощи различных методов. Верхняя

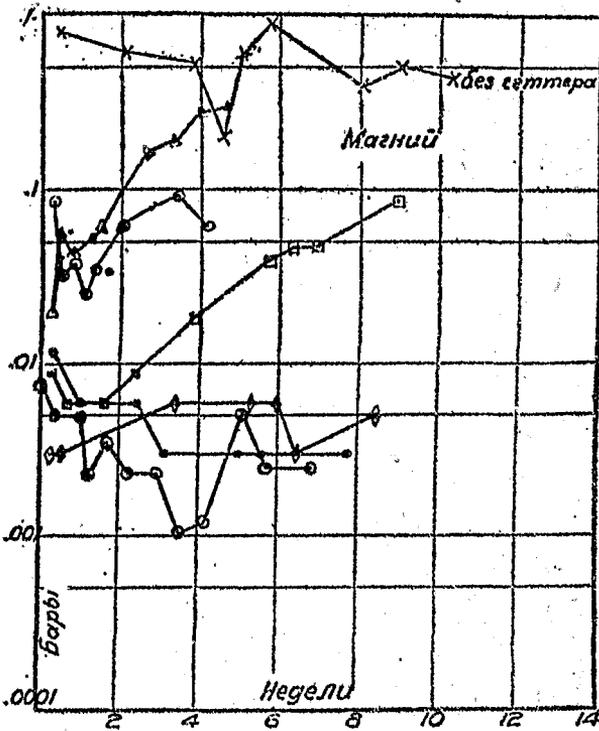


Рис. 17. Влияние магния на вакуум.

кривая показывает изменение давления со временем для колбы без геттера, откачанной при таких же условиях, как и колба с геттером. Две соседние кривые были получены для магния, распыленного при помощи вольфрамовой спирали без предварительного обезгаживания. Кривая, находящаяся между 0,01 и 0,1  $\mu$ , представляет собой результат распыления образца магния, обезгаженного при помощи спирали, которая накаливалась в течение 15 мин., после чего производилось распыление металла. Три самых ниж-

них кривых были получены с магнием в молибденовых оболочках, причем перед распылением производилось тщательное обезгаживание.

Такое же различие между обыкновенным и обезгаженным металлами иллюстрируют кривые рис. 18 для кальция. Две верхних кривых были получены для металла, который обезгаживался в течение 15 мин. в спирали, а нижние три

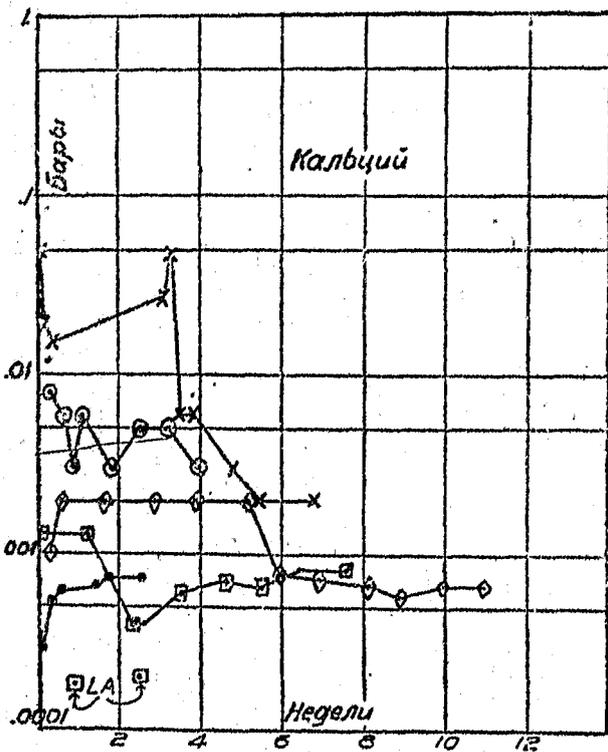


Рис. 18. Влияние кальция на вакуум.

кривые получались для металла, который испарялся в течение 2 час.

Весьма большой интерес представляет собой поведение натрия, что иллюстрирует рис. 19. Три верхних кривых были получены с пилюлями из  $\text{NaCl} + \text{Cl}$  в металлической оболочке. При накаливании их до высокой температуры образуется натрий, который и конденсируется на стенках колбы. Самые нижние две кривые получены с металлом,

отложенным на стенках колбы путем электролиза стекла обычным путем. Очевидно, что в опытах последнего рода было гораздо более свободного от газа металла, так как полученный вакуум был значительно лучшим (0,0001—0,001  $\mu$ ), чем при всяком другом геттере.

Ряд, в котором могли бы быть расположены геттеры по их способности съедать остаточные газы, в общем соответ-

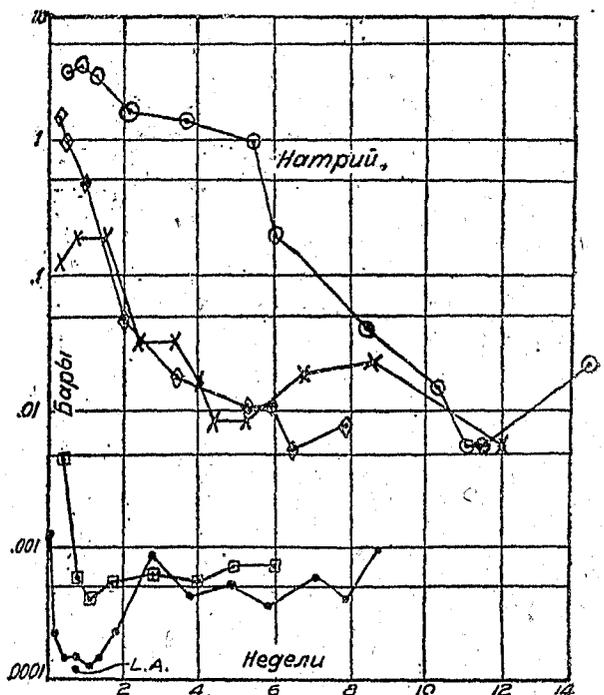


Рис. 19. Влияние натрия на вакуум.

ствует химической активности. Так например цезий является наиболее активным металлом, но его сравнительно высокая упругость паров и его сильная тенденция к образованию положительных ионов препятствуют его широкому применению. Натрий в этом отношении занимает соседнее место, но даже тот факт, что металл имеет значительную упругость паров при температуре 200° Ц, уже является поводом к его игнорированию. Из щелочноземельных металлов барий является наиболее активным, но его трудно сделать при-

менимым из-за его легкой окисляемости. Это затруднение до известной степени удается преодолеть, если употреблять его в виде сплава с алюминием. С другой стороны кальций окисляется не так легко и является при этом таким же активным, как барий. Магний съедает кислород до давлений, вполне достаточных для работы торированной нити, но он в сравнении с другими геттерами не настолько активен по отношению к водороду и азоту. Однако его устойчивость по отношению к кислороду воздуха и сравнительная легкость, с которой его можно прикреплять к аноду, повели к его широкому применению в производстве катодных ламп.

В качестве другого материала для геттерирования можно рекомендовать один сплав, получаемый в производстве редких земель и содержащий 40% церия; в этот сплав входят кроме того лантан (больше всего) и другие металлы редких земель. Как будет указано в одном из следующих параграфов, редкие земли сильно абсорбируют водород при комнатной температуре, а при нагревании до высокой температуры они энергично реагируют с кислородом и азотом. Будет ли однако этот материал таким же активным или таким же удобным, как щелочные земли, сказать пока нельзя, ибо в настоящее время по этому вопросу в литературе не имеется каких-либо данных.

#### ГАЗЫ В МЕТАЛЛАХ И ОБРАБОТКА ПОСЛЕДНИХ В ВАКУУМЕ

Как было указано выше, развитие вакуумных аппаратов повело к признанию той важной роли, которую играет удаление газов из металлических частей. В некоторых случаях это обезгаживание можно осуществлять при помощи нагревания токами высокой частоты во время самой откачки, но часто оказывается невозможным или непрактичным пользоваться этим методом из-за неподходящей для этой цели конструкции трубки. В таких случаях предварительная обработка металлов в вакуумной печи или употребление металлов, плавящихся в вакууме, оказывает огромную помощь.

Рассмотрение обширной литературы по вопросу о газах в металлах показывает, что газы могут присутствовать либо в состоянии раствора в металле или в форме устойчивых химических соединений. Кроме того известное количество газов всегда присутствует на поверхности металлов в адсорбированном виде. Эти адсорбированные газы, а также растворенные газы легко удаляются при помощи нагревания ниже точки плавления, но газы, присутствующие в виде оксидов или нитридов, удалять значительно труднее. В последнем случае единственным действительным способом оказывается только плавление в вакууме.

Та весьма важная роль, которую играют газы в металлах, оказывая влияние на их физические свойства, признавалась также и металлургами, причем большая часть исследований по этому вопросу падает на последние несколько лет. Эта проблема изучалась главным образом с точки зрения происхождения газов в металлах, причем некоторые исследователи интересовались растворимостью и диффузией газов в металлах. Так как полученные при этом заключения оказываются имеющими важность и с точки зрения получения вакуума, то было бы интересно проследить вкратце достижения и в этой области.

#### Количество и состав газов в металлах

В связи с своими исследованиями над лампами с вольфрамовой нитью Лэнгмюр разработал метод анализа малых количеств газов, содержащихся в металлах и стекле.\* Он нашел,\*\* что если предпринять заботы об удалении водяного пара и двуокиси углерода со стенок стекла, то количество газа, освобождаемого с вольфрамовой нити, не превосходит десятикратного объема самой нити. Наибольшая часть газа освобождается при нагревании нити до температуры 1500°С. Газ состоит примерно из 70—80% окиси углерода; остающаяся часть состоит главным образом из водорода и углекислоты.

\* Langmuir, Journ. Am. Chem. Soc. 35, 105, 1912.

\*\* Langmuir, Trans. A. I. E. E. 32, 1921, 1913.

Пользуясь тем же самым методом, Свитсер в своей лаборатории определял количество и состав газов, выделяемых проволоками из различных металлов, которые употребляются в лампах накаливания.\* Металлы брались в виде нитей, имеющих общий объем около  $0,03 \text{ см}^3$ , так что они могли накаливаться пропусканием через них электрического тока. Различные образцы так наз. необработанной никелевой проволоки дают количества газов от  $0,005$  до  $0,015 \text{ см}^3$ , состоящие на  $75-90\%$  из окиси углерода и на  $10-20\%$  из углекислого газа и небольших количеств водорода. Подобные этим проволоки из монетного металла, меди и покрытого медью ферро-никелевого сплава (который употребляется для вводов в стеклянных ножках ламп) дают количества газов от  $0,003$  до  $0,02 \text{ см}^3$ . Состав этих газов примерно таков же, как и у никелевых проволок. Во всех этих случаях объем газа не превосходит объема металла, но так как даже таких малых количеств газов, как  $0,010 \text{ см}^3$  в колбе емкостью в  $500 \text{ см}^3$  достаточно для того, чтобы поднять давление до  $15,2 \cdot 10^{-3} \text{ мм}$ , то важность удаления этих газов перед отпайкой совершенно очевидна.

Райдер\*\* несколько видоизменил метод Лэнгмюра и определил природу и состав газов, выделяемых необработанной продажной медью при нагревании в вакууме. Здесь выделяются следующие пары и газы: углекислый газ, окись углерода, вода и азот. При образце, имеющем объем  $1,31 \text{ см}^3$ , общее количество газа, выделенного при температуре  $750^\circ\text{C}$ , было около  $0,2 \text{ см}^3$ .

Газы в стали исследовались Оллемэном и Дарлингтоном\*\*\*. Некоторые типичные результаты, полученные при этих исследованиях, показаны в табл. IV.

\* См. книгу Дешмана, упомянутую выше.

\*\* H. N. Ryder, Journ. Am. Chem. Soc. 40, 1656, 1918; Journ. Frankl. Inst. 187, 508, 1919.

\*\*\* Alleman and Darlington, Journ. Frankl. Inst. 185, 161, 333, 461, 1918. Эта статья содержит подробный обзор прежних работ по газам в сплавах железа.

ТАБЛИЦА IV

Газы, выделяющиеся из стали

№	Объем газа на 1 г металла (в см <sup>3</sup> )	Объем газа на 1 см <sup>3</sup> металла (в см <sup>3</sup> )	Макс. темпер. (°C)	Анализ собранных газов				
				CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1	25,2	197	1 468	0,13	2,08	59,8	18,18	19,81
2	18,6	146	1 500	1,20	0	79,8	11,65	7,35
3	8,5	67	1 100	0,68	1,57	26,15	43,40	23,50

Анализ этих трех образцов металла дал следующие цифры:

Образец	1 и 2	3
Процент углерода . . .	1,049	0,084
„ кремния . . .	0,153	0,005
„ фосфора . . .	0,028	0,094
„ серы . . .	0,028	0,082
„ марганца . . .	0,405	0,536

Табл. V показывает результаты анализа газов, полученных из бессемеровской стали (0,1% углерода) при различных температурах. Общее количество выделенных газов было 28,1 см<sup>3</sup> на 1 г или 220 см<sup>3</sup> на 1 см<sup>3</sup> металла.

Наблюдения показывают, что водород и углекислота выделяются при температуре 1 250°C и ниже и что для удаления азота и кислорода требуются гораздо более высокие температуры. Другая интересная особенность этих результатов заключается в сравнительно большом объеме выделяемых газов по сравнению с вольфрамом, никелем и медью, о которых говорилось выше.

ТАБЛИЦА V

Газ	При 1 000°C	При 1 250°C	При 1 500°C	При 1 675°C
CO <sub>2</sub>	1,08	0,62	0,00	0,00
O <sub>2</sub>	2,40	3,07	4,28	6,25
CO	48,90	56,10	18,75	8,42
H <sub>2</sub>	21,16	15,08	4,20	1,10
N <sub>2</sub>	26,46	25,13	72,77	84,23

Производство в большом масштабе и свойства плавленных в вакууме металлов подробно разобраны в статье Рона.\* Он указывает, что из 1 кг плавленного в вакууме металла, например железа или никеля, обычно получается от 2 до 3 л газа (измеренного при атмосферном давлении), но иногда количество газа доходит до 15 л. Это соответствует объему газа, превышающему объем металла в 16—120 раз. Газ состоит большей частью из водорода и окиси углерода, возникновение которых приходится приписать химическим реакциям, которые не завершаются во время производства металла и которые продолжают идти в то время, когда металл нагревается до высокой температуры в вакууме. Так например окись углерода и углекислота возникают за счет реакции между углеродом в металле и остаточными окислами, а водород—за счет взаимодействия между водяным паром и металлами.

Что касается температур, при которых происходит выделение газов, то наблюдения Рона над хромоникелевыми сплавами показывают, что наибольшая часть газа выделяется после плавления металла и что газ содержит тогда сравнительно большой процент окиси углерода и небольшие количества азота, кислорода и водорода. Однако большая часть водорода выделяется при температуре ниже 1000°С.

Между прочим Рон указывает на тот быстрый прогресс, который был сделан на пути увеличения максимальной величины слитков, которые можно получить путем плавки в вакууме. Веса максимальных слитков хромоникеля, плавленного и литого в вакууме в 1922, 1924 и 1926 гг., были соответственно 40, 230 и 1400 кг. Относительно степени разрежения, при которой ведется этот процесс, определенных данных не имеется, но диаграммы в оригинальной работе указывают, что давление во время плавки было примерно 10 мм.

Вполне естественно, что проблема развития точных методов плавки металлов в вакууме и определение природы

\* W. R o h n, Z. Metallkunde 21, 12, 1929.

и состава выделяющихся при этом газов стала пользоваться весьма большим вниманием. Так как обзор этих методов не входит в рамки этой статьи, то здесь будет достаточно упомянуть о некоторых результатах, полученных различными исследователями. Очень подробный обзор различных методов написан Гессенбрухером.\* Табл. VI и VI показывают результаты, полученные им для меди и никеля.

ТАБЛИЦА VI

Газы в меди, обработанной при температуре 1250 °C

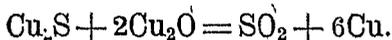
Образец	Объем газа в см <sup>3</sup> на 100 г металла	Объем газа на 1 см <sup>3</sup> металла	Состав газа в объемных процентах			
			CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>
Чистая медь (1)	2,72	0,24	58,2	7,90	19,50	14,40
" " (2)	1,46	0,13	85,7	7,43	—	6,87
" " (3)	1,79	0,16	33,9	28,55	37,55	—
" " (4)	0,73	0,07	61,1	11,11	22,22	5,57
Электролитическая медь . . . . .	7,97	0,71	10,9	39,52	49,70	—

ТАБЛИЦА VII

Газы в никеле, обработанном при температуре 1470 °C

Образец	Объем газа в см <sup>3</sup> на 100 г металла	Объем газа на 1 см <sup>3</sup> металла	Состав газа в объемных процентах			
			CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Монокристалл никеля .	482	42,9	2,30	90,0	3,50	4,20
Очищенный никель . .	113	10,1	2,92	72,4	24,70	
Электролитический ни- кель . . . . .	788	0,7	0,00	21,1	78,9	

Пробы газа (1) и (3) в табл. VI были взяты в начале литья, а пробы (2) и (4) — в конце. Сернистый газ, как это было указано Шульце\*\* в дискуссии о причинах возникновения газов в металлах, происходит повидимому вследствие реакции



\* W. Hessenbrucher, Z. Metallkunde 21, 46, 1929.

\*\* E. H. Schulze, Z. Metallkunde 21, 7, 1929.

В случае электролитического никеля большое количество водорода должно возникать за счет газов, окклюдированных во время осаждения.

Недавно Виллашон и Шодрон\* сообщили о результатах исследования над газами, выделяемыми металлами,

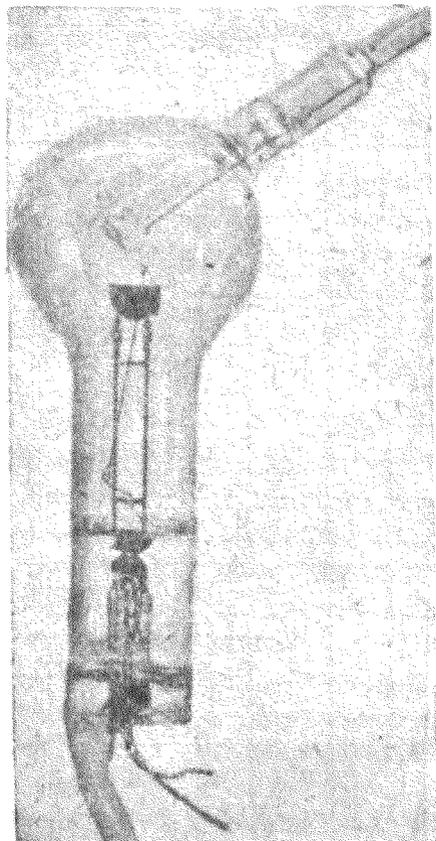


Рис. 20. Колба с молибденовой чашечкой для определения газов в металлах.

которые были предварительно плавлены в вакуумной печи, в которой можно было поддерживать давление 0,02 мм при температуре 1700 °Ц и 0,002 мм при 1000 °Ц. Плавка металлов производилась в тиглях из магнезита; затем металлы прокатывались в тонкие листы и прогревались в трубках из кварца или стекла пайрекс до температуры 800 °Ц в случае никеля и 600 °Ц в случае меди и железа. Выделяемые газы состояли из водорода и окиси углерода, причем общее количество газа было примерно равно объему металла.

Для многих целей не столько важны сведения о точном составе газа, сколько сведения об общем объеме газа, который может быть выделен при нагревании до температуры вблизи точки плавления. На основе таких данных возможно сравнить эффекты различных способов предварительной обработки металлов. Для получения

\* A. Villachon et G. Chaudron, Revue de Metallurgie, 27, 363, 1930.

таких данных Эндрюс и её студенты в Технологическом институте в Массачузетсе во время летнего перерыва разработали аппарат, показанный на рис. 20 и 21.

Первый из этих рисунков показывает 7-дюймовую колбу, которая содержит молибденовую чашечку для нагревания образцов металла. Выделяемые последним газы перекачиваются при помощи конденсационного насоса в резервуар, который соединен с манометром Мак Леода. Таким образом измеряется общее количество выделяемого газа. При помощи ловушки с жидким воздухом под резервуаром можно сделать также и определение количества газа, не конденсирующегося при температуре жидкого воздуха. Он состоит из водорода, азота и окиси углерода, а конденсирующиеся газы — из водяного пара и углекислоты.

Анализ производится следующим образом. Образец помещается в трубку В. Вся система прогревается в течение часа при температуре 450°С, а молибденовая чашечка для ее обезгаживания накаливается при помощи токов высокой частоты.

Затем образец стряхивается в чашечку при помощи легкого постукивания о трубку В, и резервуар для собирания выделенных газов отъединяется от насоса высокого вакуума. Далее накаливание при помощи высокой частоты снова начинается, причем температура чашечки определяется при помощи оптического пирометра и продолжается до тех пор

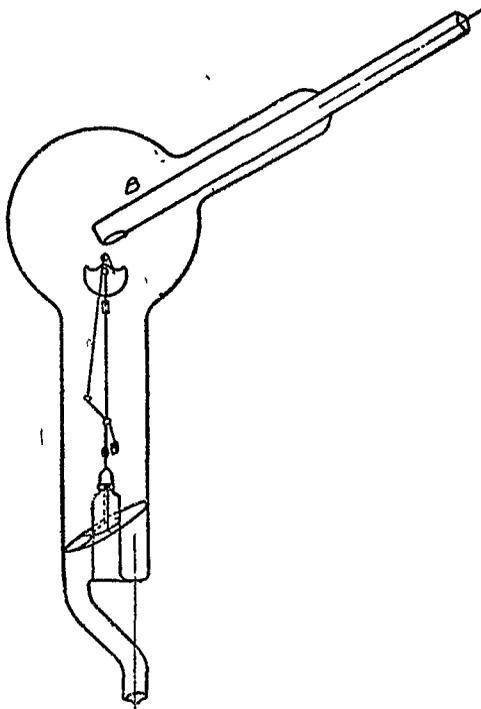


Рис. 21. Схематический рисунок прибора для определения газов в металлах.

пока выделение газов при максимальной температуре делается совершенно ничтожным.

Табл. VIII показывает некоторые типичные результаты, полученные при помощи этого метода. Так как плотности меди и никеля почти одинаковы (8, 9), то  $100 \text{ см}^3$  на  $1 \text{ кг}$  металла соответствует 0,89 объема газа на объем металла. Опыт показывает, что объем газа редко превосходит объем металла, причем при обработке при высоких температурах в вакууме содержание газа может быть уменьшено до  $10^0/0$  объема металла и даже более.

ТАБЛИЦА VIII

М а т е р и а л	Неконденсир. газы в $\text{см}^3/\text{кг}$	Конденсир. газы в $\text{см}^3/\text{кг}$
Никелевая проволока 0,7 мм, прокаленная в водороде . . . . .	{ 49,0	3,1
	{ 7,0	3,9
Никелевая полочка 0,176 мм . . . . .	60,2	8,2
То же, обработанная в вакууме (1 час при температуре $1000^\circ\text{C}$ )	40,5	5,5
Молибденовая жесть . . . . .	52,9	8,3
То же, обработанная в водороде (15 мин. при температуре $1150^\circ\text{C}$ ) . . . . .	10,8	4,0
То же, прогретая в вакууме (1 час при температуре $1050^\circ\text{C}$ )	9,8	3,7
Никелевая проволока, прокаленная в водороде, тянутая через алмаз . . . . .	96,0	6,5
Медь чистая, раскаленная . . . . .	12,1	2,5
" " " . . . . .	6,3	2,1
" " " . . . . .	2,5	1,6
Медь, прокаленная до температуры $1600^\circ\text{C}$ в вакууме . . . . .	22,0	—
Медь, прокаленная до температуры $1600^\circ\text{C}$ в вакууме . . . . .	6,3	3,6
Медь, прокипяченная в вакууме в молибденовой чашечке . . . . .	5,4	3,3

Некоторое время назад Маршалл (A. Z. Marshall) в нашей лаборатории занимался обезгаживанием меди и других металлов при помощи кипячения их в молибденовых трубках в чрезвычайно хорошем вакууме. Полное описание ап-

парата и метода анализа будет дано им в скором времени; здесь в табл. IX приводятся лишь некоторые из полученных им результатов. В случае медных образцов «поверхностный газ» соответствует газу, выделяемому при температурах около 1 000 °C и ниже, причем большая часть внутреннего газа выделяется во время улетучивания металла.

ТАБЛИЦА IX

Природа образца	Объем газа в мм <sup>3</sup> на 1 см <sup>3</sup> металла	
	Поверхностный газ	Внутренний газ
1. Электролитическая медь . . .	5,1	71,0
2. Продажная медь . . . . .	6,7	40,0
3. Медь, плавленная в вакууме . .	9,1	36,8
4. Т о ж е . . . . .	6,9	52,0

Выделяемые газы состоят главным образом из окиси углерода с малыми количествами водорода и углекислоты за исключением случая электролитической меди, где большая часть поверхностного газа состоит из водорода.

Для образцов молибдена, прокаливаемых до температуры 2 000 °C, объем выделяемого газа меняется от 37 до 75 мм<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>, причем газ состоит из окиси углерода и азота. Интересно отметить, что обработанные в вакууме образцы при атмосферном давлении поглощают очень мало газа, если только они не захвачены пальцами. В последнем случае при нагревании до температуры 1 600 °C быстро выделяются большие количества окиси углерода.

### Сорпция газов металлами

Название сорпция было предложено Мак Бэном,\* причем под этим подразумевается целый ряд родственных друг другу явлений, которые часто происходят одновременно и к которым относятся все случаи, когда давление газа уменьшается благодаря металлам, углю или другим

\* J. W. Mc. Bain, Phil. Mag. 18, 916, 1909; Z. Phys. Chem. 68, 471, 1909.

веществам. Газы могут конденсироваться на поверхности, причем такое явление называется адсорбцией, или они могут проникать внутрь металла, образуя раствор с металлом как растворителем. Последний процесс известен под названием абсорбции. Кроме того газы могут соединяться с металлом химически, как это получается в случае сорбции кислорода и водорода щелочными металлами. Название сорбция относится ко всем этим явлениям и вполне удачно обозначает все случаи, где точный механизм захватывания газа металлом является неизвестным.

Явления адсорбции являются чрезвычайно важными с точки зрения получения крайне низких давлений. Как было упомянуто выше, поведение большинства геттеров при низких давлениях объясняется на основе представлений о поверхностной конденсации остаточных газов. Лэнгмюр<sup>\*</sup> первый показал, что во всех случаях настоящей адсорбции конденсированный газ образует мономолекулярный слой. Рассматривая адсорбцию как результат кинетического равновесия между скоростями конденсации и испарения, Лэнгмюр выводит простое соотношение между давлением и количеством адсорбированного газа, и это соотношение оказывается в хорошем согласии с наблюдениями. В связи с этим чрезвычайно важную роль играет средняя жизнь адсорбированной молекулы, т. е. величина, обратная скорости испарения. Так например для кислорода, адсорбированного на слюде, продолжительность жизни при 90°K в 90 000 раз больше, чем продолжительность жизни молекул на поверхности жидкого кислорода при той же температуре, и во всех случаях адсорбции относительные продолжительности жизни адсорбированных атомов в тысячи и миллионы раз больше, чем для жидкостей при тех же температурах.

Сравнительно простой расчет показывает, что при помощи одной адсорбции теоретически возможно получить значительное уменьшение давления. Если взять сферическую колбу радиусом 5 см и положить, что молекулы

<sup>\*</sup> I. Langmuir, Journ. Am. Chem. Soc. 40, 1361, 1918.

имеют диаметр  $3 \cdot 10^{-8}$  см, то число молекул, требующееся для образования мономолекулярного слоя на внутренней стенке, будет  $3,49 \cdot 10^{17}$ , что соответствует числу молекул в колбе при давлении 93  $\mu$ . Следовательно это представляет собой максимум убывания давления, если конечно мы имеем абсолютно чистую поверхность перед впуском газа в колбу. Таким путем очень просто объясняются эффекты, возникающие при употреблении щелочных и щелочноземельных металлов.

Лэнгмюр пришел к своим выводам о присутствии адсорбированных слоев на основании исследований с поверхностными пленками на жидкостях, а также на основании химического и физического поведения металлов в присутствии газов при малых давлениях, но недавно был разработан экспериментальный метод (совершенно нового типа) исследования поверхностных пленок. Электроны отражаются на поверхности, и поэтому исследование характеристик отраженных электронов может служить для изучения природы и расположения адсорбированных атомов на поверхности.

Что электроны, налетающие на поверхность металла, ведут себя во всех отношениях подобно волнам, причем длина волны здесь обратно пропорциональна их скорости, было показано исследованиями Дэвиссона и Джермера, Дж. П. Томсона и Э. Руппа. Таким образом электронные лучи подобно рентгеновым лучам могут быть использованы для изучения структуры кристаллов. Оказалось однако, что наиболее ценное применение этого нового открытия заключается в исследовании структуры поверхностных пленок.

Принцип метода заключается примерно в следующем. Пучок электронов переменной скорости направляется на изучаемую поверхность под определенным углом падения. Измерению подлежит интенсивность отраженного пучка в зависимости от ускоряющего напряжения для электронов. При некоторых определенных напряжениях интенсивность отраженного пучка достигает некоторых максимальных величин, причем по величине напряжения при помощи

соотношения, сходного с первоначальным уравнением Брэгга для определения структуры кристаллов, можно вычислить расстояние между атомами в поверхностном слое.

Таким путем Дэвиссон и Джермер \* и Рупп \*\* изучали расположение газовых атомов, адсорбированных на поверхности никеля и железа. Очевидно, что такой метод может оказаться вполне применимым для детального изучения действия многих геттеров, употребляемых в вакуумной технике.

Абсорбция газов металлами исследована теперь весьма обстоятельно в особенности благодаря работам Зивертса \*\*\* в Иене. Типичное явление этого класса представляет собой растворение водорода в палладие, платине и тантале, а также кислорода в серебре.

Одно из наиболее интересных следствий, выведенных из исследований в этой области, состоит в том, что количество газа, растворенного при постоянной температуре, пропорционально корню квадратному из давления. Это подтверждается для кислорода в расплавленном серебре и для водорода практически при всех металлах, с которыми он образует растворы.

Поведение водорода при различных металлах представляет собой особо большое значение. Растворимость его в серебре, меди, никеле, кобальте и железе возрастает с температурой как для твердых, так и для расплавленных металлов, причем вблизи точки плавления наблюдается быстрое возрастание этой растворимости. Рис. 22 показывает изобары (кривые растворимости при атмосферном давлении) для меди, никеля и железа. По ординатам отложены количества абсорбированного водорода (в миллиграммах) на 100 г металла. Как будет показано выше, водород легко диффундирует через эти металлы. Количество растворен-

\* Davisson and Germer, Phys. Rev. 31, 307, 1928.

\*\* E. Rupp, Z. Elektrochem. 29, 586, 1929; Ann d. Phys. 5. 453, 1920. Пер.

\*\*\* Sieverts, Z. Metallkunde, 21, 37, 1929. В этой статье содержится обзор результатов, полученных с различными металлами и газами.

ного водорода при постоянной температуре пропорционально  $p^{1/2}$ .

Необыкновенно высокая растворимость водорода в палладии, особенно когда он находится в сильно раздробленном состоянии (палладиевая чернь), известна с давних пор. При атмосферном давлении и температуре  $20^\circ \text{C}$  этот металл может абсорбировать от 670 до 800 объемов водорода. С увеличением температуры растворимость убывает; зато при очень низких температурах растворимость значительно растет.

С другими металлами, вроде Ta, V, Th, Ti и металлами группы редких земель водород также образует растворы, которые по их свойствам оказываются полуметаллическими. Рис. 23 показывает изобары при 1 ат давления для

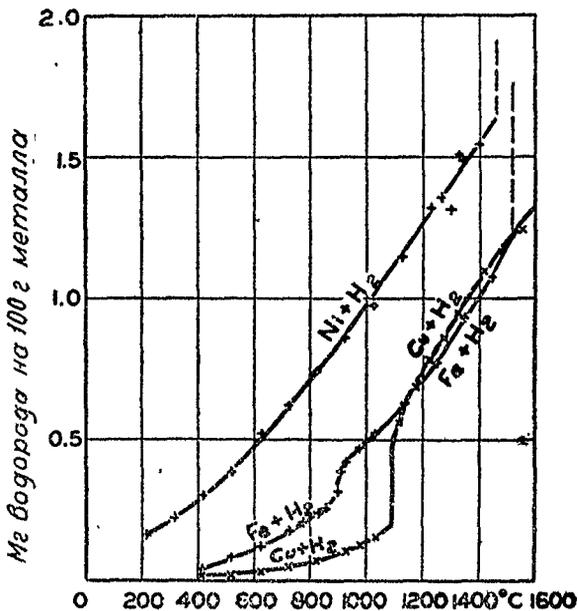


Рис. 22. Растворимость водорода в никеле, меди и железе.

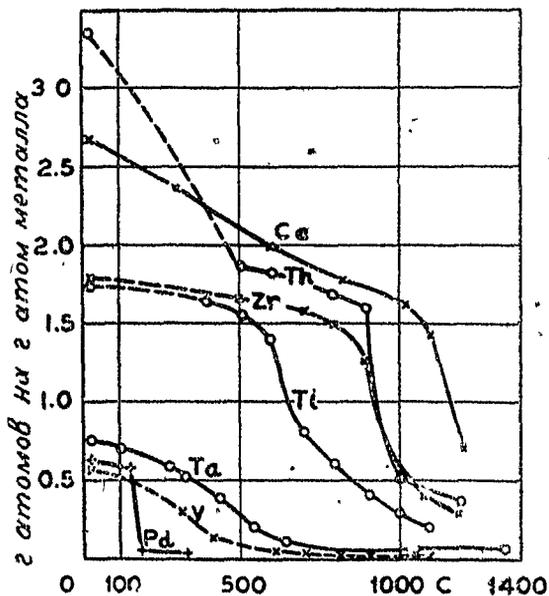


Рис. 23. Изобары для водорода в различных металлах.

некоторых из этих металлов для температур от 0 до 1400°Ц, в том числе и для палладия. Рассматривая результаты этих наблюдений, Зивертс приходит к следующему интересному выводу: «В этих гидридах, содержащих чрезвычайно большие количества водорода (1 объем Ti растворяет 1800 объемов водорода и 1 объем Th — 1700 его объемов), не существует никаких химических соединений, но, как это легко можно видеть из сравнения изотерм при высоких температурах, находятся твердые растворы».

Относительная растворимость водорода в различных металлах при температуре 20° Ц и при атмосферном давлении показана в табл. X.

ТАБЛИЦА X

Ti (1,7)	V (0,6)
Lu (2,0)	Nb (0,7)
La (2,8) Ce (2,8) Hf?	Ta (0,8)
Th 3,2	

С щелочными и щелочноземельными металлами водород образует солеподобные гидриды, в которых водород присутствует в виде отрицательного иона. Они являются стойкими при обыкновенных температурах (упругость диссоциации для KN при температуре 100° Ц равна  $7,76 \cdot 10^{-6}$  мм \*), но их упругость диссоциации при температурах выше 200° Ц является уже заметной.

Относительно растворимости азота в металлах известно очень мало, за исключением лишь случая железа. Зивертс указывает, что между температурой 900 и 1000° Ц электролитическое железо поглощает азот очень медленно, причем таким путем может быть введено 0,06% газа по весу. Мелко раздробленное железо практически совсем не абсорбирует азота вплоть до температуры 900° Ц. При этой температуре 100 г железа поглощает около 21 мг азота. При дальнейшем повышении температуры растворимость несколько убывает. При уменьшении температуры до 900° Ц абсорби-

\* Экстраполировано по измерениям Квйса (F. G. Keyes, Journ. Am. Chem. Soc. 34, 779, 1913) при температуре выше 300° Ц.

рованный газ начинает выделяться обратно, так что этот процесс является обратимым. Количество растворенного газа пропорционально  $p^{1/2}$ . Быстрое возрастание растворимости при температуре  $900^\circ \text{C}$  вероятно связано с переходом металла из  $\beta$ -в  $\gamma$ -модификацию.

Для изучения дальнейших деталей относительно действительных растворимостей различных газов в более обыкновенных металлах читатель отсылается к таблицам в конце статьи Зивертса.

Сильная сорбция газов металлами в сильно раздробленном состоянии известна с давних пор. Лучшей иллюстрацией этого факта является употребление платиновой и палладиевой черни в вакуумной технике и в исследованиях по катализу. Абсорбция водорода и окиси углерода пирофорными железом, никелем и кобальтом была исследована Никитиным.\* Водород очень сильно абсорбируется этими порошками при температуре жидкого воздуха. При температуре  $-80^\circ \text{C}$  и комнатной температуре железо не абсорбирует водорода, но при температурах от  $380^\circ$  и выше количество абсорбированного газа снова быстро возрастает. Водород, растворенный таким путем в железном порошке, может быть удален лишь очень медленно путем нагревания до температуры  $400^\circ \text{C}$ . В случае углекислоты железный порошок очень хорошо абсорбирует газ при температуре  $510^\circ \text{C}$ , причем во всех случаях наблюдается, что количество абсорбированного газа меняется с давлением по уравнению Фрейндлиха:

$$\alpha = \beta p^{1/n}.$$

Рассмотрение этого вопроса было бы неполным без некоторых замечаний о результатах новейших исследований по диффузии газов в металлы.

Наблюдения по диффузии водорода через различные металлы (Pd, Pt, Fe, Ni и Cu) описаны Борелиусом и Линдбломом.\*\* Они находят, что скорость диффузии  $m$

\* N. Nikitin, Z. anorg. Chem. 154 130, 1926.

\*\* C. Borelius und S. Lindblom, Ann. d. Phys. 82, 201, 1926.

как функция температуры определяется при помощи соотношения:

$$m = Ae^{-Q/RT},$$

где теплота диффузии  $Q$  на 1 моль имеет значения от 9 400 кал для железа до 19 400 кал для платины. При постоянной температуре скорость диффузии пропорциональна  $p$ .

Подобные же результаты с изменением скоростей диффузии с давлением и температурой были получены Ломбаром\* для диффузии водорода через никель, железо и платину. При этом оказалось, что если сравнить эти скорости со скоростями диффузии азота, аргона и гелия через никель, то первые не являются малыми.

Этот последний результат находится в согласии с некоторыми наблюдениями, которые были сделаны над растворимостью редких газов в металлах. Хотя Зивертс и приходит к заключению, что эти газы являются нерастворимыми в металлах, Ломбар констатирует заметную растворимость.

В заключение следует указать на отношение этих наблюдений над газами в металлах к выбору материалов для анодов в катодных лампах. Чем выше температура, до которой металл может нагреваться в вакууме, тем выше должна быть степень обезгаживания. Следовательно вольфрам, молибден и тантал являются наиболее желательными металлами для конструирования анодов, которые рассчитываются на работу при высоких температурах. В САСШ поэтому существует тенденция к употреблению молибдена, который кроме того довольно-таки легко прокатывается и обрабатывается машинами. С другой стороны в Европе широко распространено применение тантала, главным образом из-за его способности поглощать в нагретом состоянии водород и другие газы. Поэтому для ламп высокой мощности каждый из этих материалов идет в огромных количествах. Для катодных ламп малой мощности и для усилительных ламп в качестве геттеров применяются никель

\* V. Lombard, Revue de Metallurgie 26, 343, 1929. В этой статье содержится полная библиография предыдущих исследований.

и магний благодаря их гораздо меньшей цене по сравнению с молибденом и танталом. Однако в этом случае предварительная обработка никеля в вакуумных печах имеет особое значение как для уменьшения последующей газоотдачи во время откачки законченной лампы, так и для поглощения остаточных газов.

### Манометры для измерения низких давлений

В прежний период развития физики вакуума было предложено очень большое количество различных методов измерения низких давлений. Описание этих методов имеется в той литературе, на которую уже были сделаны ссылки выше. Опыт последнего десятилетия повел к отказу от большинства из этих предложений, и в настоящее время для практических целей признается выгодным сравнительно небольшое число типов, этих манометров.

I. Ртутные манометры. Простейшим из них является манометр Мак Леода, в котором данный объем  $V$  газа, давление которого  $P$  желают измерить, сжимается в капиллярной трубке до объема  $v$  и до давления  $p$ , после чего производится отсчет высоты ртутного столба. Если желательно получить манометр высокой чувствительности, то отношение  $V/v$  должно быть насколько возможно большим, откуда следует необходимость употребления больших объемов ртути и капилляров очень малого диаметра. Таким путем возможно сделать манометры с чувствительностью примерно до  $0,001 \cdot 10^{-3}$  мм ртутного столба.\* Однако при этих условиях манометр действует очень медленно, и кроме того ртуть имеет тенденцию прилипать в капилляре. В обычной практике употребляются манометры Мак Леода для определения давления на предварительной стороне насоса высокого вакуума, и чувствительность  $0,1 \cdot 10^{-3}$  мм является вполне достаточной. Конечно наибольшим недостатком манометров этого типа является то, что они показывают давления только неконденсирующихся газов.

\* W. Gaede, Ann. d. Phys. 41, 289, 1913.

В различное время были предложены различные модификации манометра Мак Леода. Так например Пфунд\* увеличил чувствительность манометра путем включения малой нити в капилляр и используя эту комбинацию как тепловой манометр (см. ниже) для измерения давления сжатого газа.

Хайкман\*\* описал ртутный манометр, который регистрирует давления между 0,01 и 5 мм и который может оказаться полезным в некоторых случаях исследования малых давлений. Однако эта область работы манометра для многих целей слишком высока.

И. Тепловой манометр. Пирани\*\*\* предложил манометр, в котором используется то обстоятельство, что при малых давлениях теплопроводность газа является практически линейной функцией давления. Манометр Пирани состоит из колбы, содержащей тантал, который может накаливаться электрическим током. Изменение в теплопроводности газа с давлением может определяться при помощи этого манометра по одному из следующих трех методов.

1. Нить поддерживается при постоянном напряжении, и измеряется изменение силы тока в зависимости от давления.
2. Сопротивление, а следовательно и температура нити поддерживаются постоянными, и измеряется общая мощность в зависимости от давления.
3. При постоянной силе тока мерой давления является изменение сопротивления нити.

Пирани нашел, что последний метод дает наибольшую чувствительность. При работе с этим манометром в качестве компенсатора для изменений окружающей температуры употребляется такая же трубка, которая откачивается насколько только возможно хорошо.

Хэйл\*\*\*\* усовершенствовал манометр Пирани тем, что взял тонкую платиновую нить вместо танталовой и прикрепил ее к ножке обыкновенной вакуумной лампы. Все кон-

\* A. H. Pfund, Phys. Rev. 18, 78, 1921.

\*\* K. C. D. Hickmann, Journ. Opt. Soc. 18, 305, 1929.

\*\*\* M. Pirani, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 8, 24, 1906.

\*\*\*\* C. F. Hale, Trans. Am. Electrochem. Soc. 20, 243, 1911.

такты между нитью и крючками были сварены и сопротивление нити измерялось при помощи мостика Уитстона, где в два плеча включаются манометр и компенсатор, а в другие два плеча включаются два других сопротивления, приблизительно одинаковых с сопротивлением нити в манометре. Для давлений от  $5 \cdot 10^{-3}$  мм и ниже сопротивление, как показывает опыт, меняется линейно с давлением. При помощи этого метода очень легко и хорошо удается измерять давления вплоть до  $10^{-5}$  мм ртутного столба.

Кэмпбелл \* измеряет изменение напряжения на нить при постоянном сопротивлении (метод 2). Если  $v_0$  означает напряжение при  $p = 0$ ,  $v$  — напряжение при давлении  $p$ , то

$$\frac{v^2 - v_0^2}{v_0^2} = k \cdot f(p),$$

где  $k$  — постоянная для данного манометра, а  $f(p)$  — величина, которая определяется на основании данных калибровки. В последнее время Стэнли \*\* исследовал влияние различных конструктивных особенностей на чувствительность инструмента. При употреблении петли из очень тонкой платиновой проволоки, работающей при очень низкой температуре (ниже  $100^\circ \text{C}$ ), можно вполне удовлетворительно измерять давления от  $2 \cdot 10^{-5}$  мм до  $4 \cdot 10^{-6}$  мм.

Томпсон и Геннелли (H. C. Thompson and E. F. Hennelly) в нашей лаборатории разработали простую форму регистрирующего манометра, который оказался очень удобным для практических целей. Трубка для измерений и компенсатор сделаны из стеклянной трубки диаметром в 22 мм; длина их около 70 мм. К крючкам приварено четыре или более стандартных 25-ваттных 115-вольтных вольфрамовых спиралей. Общее сопротивление нити при комнатной температуре составляет около 15 ом. Трубка для измерений и компенсатор включены в две ветви мостика Уитстона (рис. 24), а другие две ветви содержат два сопротивления  $R_1$  и  $R_2$  (каждое около 14 ом) и сопротивление (около 2 ом), которое может регулироваться для получения

\* N. R. Campbell, Proc. Phys. Soc. 33, 287, 1921.

\*\* L. E. Stanley, Proc. Phys. Soc. 47, 194, London 1929.

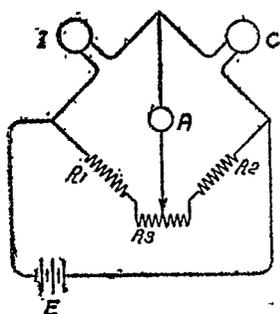


Рис. 24. Схема электрических соединений для теплового манометра.

нуля на амперметре  $R_3$ . В качестве постоянного источника потенциала берется сухая батарея.

что для давлений ниже  $40 \cdot 10^{-3}$  мм кривые протекают линейно и не зависят от напряжения батареи.

Если пользоваться чувствительным миллиамперметром и в конструировании трубки и компенсатора проявить известную заботливость, то при помощи такой схемы можно измерять давления вплоть до  $10^{-6}$  мм. Однако, когда желательно пользоваться сравнительно дешевым типом измерительного инструмента, то чувствительность понижается до  $10^{-5}$  —  $10^{-4}$  мм.

III. Термоэлектрический манометр.

Рис. 25 показывает кривую тока (в миллиамперах) в зависимости от давления (в микронах) для типичного опыта. Для того чтобы избежать путаницы, на чертеже имеются три шкалы давлений. Кривые  $A$ ,  $B$  и  $C$  относятся к сухому

воздуху при трех различных напряжениях батареи, а кривые  $D$  и  $E$  соответственно к водороду и аргону. Очевидно,

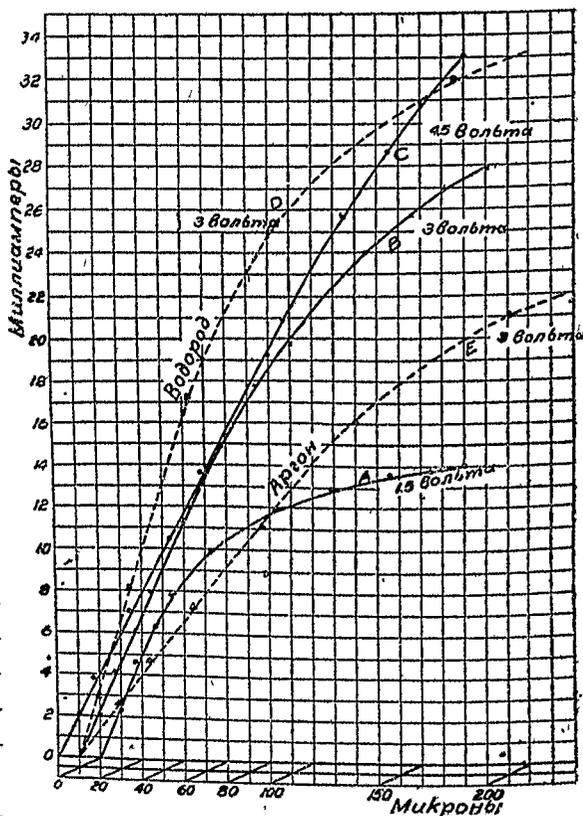


Рис. 25. Соотношение между током и давлением для теплового манометра.

метр. Вместо того чтобы измерять сопротивление, температуру нити можно измерять при помощи термопары, находящейся в соприкосновении с этой нитью.\* Роон наблюдал, что для ряда давлений между  $7,5 \cdot 10^{-2}$  мм и  $7,5 \cdot 10^{-4}$  мм э. д. с. пропорциональна логарифму давления, причем чувствительность быстро убывает при малых давлениях.

Румпф\*\* описал манометр, состоящий из платиновой спирали, по оси которой монтирована термопара из тонких константановой и медной проволок. В пределах давлений от 0,001 до 3 мм э. д. с. меняется приблизительно линейно с логарифмом давления. При более низких давлениях манометр почти совсем нечувствителен.

Манометр, основанный на этом же принципе, был разработан в нашей лаборатории Гордоном (рис. 26). Он состоит из платиново-иридиевой ленты  $0,00064 \times$

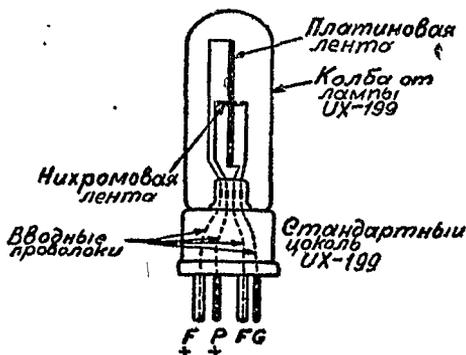


Рис. 26. Термоэлектрический манометр.

$\times 0,0225$  см, к центру которой приварена термопара из хромоникелевых лент размером  $0,00125 \times 0,01$  см. Все это монтировано на ножке с четырьмя вводными проволоками в трубчатой колбе вроде тех, которые употребляются в радиотронах UX-199. Через платиновую ленту пропускается постоянный ток около 30 МА и при помощи термопары измеряется температура. Ток доставляется тремя сухими элементами, соединенными последовательно, через постоянное сопротивление около 110 ом (с очень малым температурным коэффициентом) и переменное сопротивление в 40 ом. Для отсчета э. д. с. термопары употребляется чувствительный милливольтметр. Аппарат должен конечно калиброваться по стандартному

\* Roh n, Z. Elektrochem., 20, 539, 1914.

\*\* E. Rump f, Z. techn. Phys. 5, 224, 1926.

манометру Мак Леода для каждого газа отдельно. Водород дает наибольшие отклонения, а ртутный пар производит очень малые отклонения при таких же изменениях в давлении.

IV. Ионизационный манометр. Наиболее удовлетворительный метод, применимый к давлениям ниже 0,1  $\mu$ , заключается в измерении ионизации, производимой в газе при помощи определенного электронного тока. Электроны, испускаемые вольфрамовой или оксидной нитью, ускоряются путем наложения положительного потенциала от 100 до 250  $\epsilon$  на соседний электрод (анод), и положительные ионы, получающиеся в результате столкновений электронов с газовыми молекулами, направляются к третьему электроду, которому дается отрицательный потенциал (от 10 до 50  $\epsilon$ ) по отношению к катоду.

Манометр, основанный на этом принципе, был описан впервые Буклеем.\* Далее этот метод был исследован более полно Дешманом и Фаундом.\*\* Манометр, употреблявшийся в этой работе, показан на рис. 13. Он состоит из двух вольфрамовых спиралей, из которых внутренняя употребляется как катод, а внешняя как анод, а молибденовый цилиндр, окружающий эти спирали, употребляется как коллектор для положительных ионов. Для данного электронного тока (от 1 до 20 МА) и постоянного анодного напряжения (от 100 до 250 V) ионизационный ток оказывается пропорциональным давлению, причем в начальных пределах электронных токов (от 1 до 20 МА) ионизация меняется линейно с электронным током. В случае этого манометра низший предел давлений определяется, во-первых, чувствительностью инструмента, употребляемого для измерения тока положительных ионов, и во-вторых, электрической утечкой между коллектором и нитью. Эта утечка в значительной степени устраняется при помощи конструкции двух ножек, показанной на рисунке. При гальвано-

\* O. E. Buckley, Proc. Nat. Acad. Sciences, 2, 683, 1911.

\*\* S. Dushman and C. G. Found, Phys. Rev 17, 7, 1921; 23, 734, 1924.

метре чувствительностью в  $10^{-7}$  А и при 10 МА электронного тока возможно определение давлений до  $10^{-8}$  мм.

При описании этой конструкции манометра сообщалось, что ионизационный ток при постоянном электронном токе и при данном давлении пропорционален общему количеству электронов в молекуле. Однако Рийнольдсом было показано, что этот результат является лишь случайным совпадением данных и что он не подтверждается для других конструкций манометра.\*

Для давлений порядка  $10^{-3}$   $\mu$  или выше можно пользоваться обыкновенной трехэлектродной вакуумной трубкой. Наблюдения с манометрами этой формы, опубликованные Зимоном,\*\* показывают такую же пропорциональность ионизационного тока электронному току и давлению.

Конечно весьма существенно перед употреблением этого манометра освободить металлические части от газа обычными методами. Так как оксидные катоды гораздо менее подвержены порче при случайном проникновении воздуха, то их очень часто и предпочитают применять в ионизационных манометрах.

Для очень большой чувствительности ток положительных ионов может быть усилен при помощи схемы „пуш-пулл“. Инструмент такого типа для непосредственных отсчетов был описан Фаундом и Рийнольдсом.\*\*\* Ток положительных ионов может также использоваться для зарядки конденсатора. Метод измерения вакуума, основанный на этом принципе, недавно описан Сэрби.\*\*

\* Полная дискуссия об этом будет вскоре опубликована.

\*\* C. C. Simon, Z. techn. Phys., 5, 221, 1924.

\*\*\* C. C. Found and N. B. Reynolds, Journ. Opt. Soc. Am. and R. S. I., 13, 217, 1926.

\*\*\*\* M. D. Sarbey, Electronics, 594, April 1931.