

Плотность и поверхностное натяжение тяжелых жидкометаллических теплоносителей. Галлий и индий

В. П. Ченцов, В. Г. Шевченко, А. Г. Мозговой, М. А. Покрасин

Методом большой лежащей капли исследованы плотность и поверхностное натяжение (ПН) жидких галлия и индия в интервале от температуры плавления до ~ 1300 К. Измерения выполняли на металлах высокой чистоты в глубоком вакууме. Доверительная погрешность проведенных экспериментов составляла 0,5 и 1 % для плотности и поверхностного натяжения исследованных расплавов, соответственно. Проведено сравнение результатов настоящей работы с имеющимися в литературе рекомендуемыми справочными данными.

Ключевые слова: плавление металлов, индий, галлий, плотность, поверхностное натяжение, метод лежащей капли.

Density and surface tension temperature dependence of liquid high purity gallium and indium have been researched. Sessile drop method was used to obtain this parameters. The experiments have been carried out from melting points up to ~ 1300 K in high degree vacuum. Confidence error of the experiments was 0.5 and 1% for density and surface tension, respectively. The results of this researches are compared with literature recommended reference data.

Keywords: molten metals, indium, gallium, density, surface tension, sessile drop method.

Введение

В соответствии со стратегией развития атомной энергетики России в первой половине XXI века [1] ядерные реакторы на быстрых нейтронах с жидкометаллическими теплоносителями (ЖМТ) в первом контуре играют одну из основных ролей в структуре крупномасштабной энергетики страны. При этом в качестве перспективных ЖМТ рассматривают такие тяжелые металлы, как галлий, индий, олово, свинец и их взаимные эвтектические сплавы [2]. Причем среди них Ga и In имеют самые низкие температуры плавления $T_{пл}$, а именно, 302,92 и 429,74 К по Международной температурной шкале 1990 г. (МТШ-90), соответственно [3].

Естественно, что при проектировании и разработке таких реакторов-бридеров необходимы надежные и точные сведения о теплофизических свойствах ЖМТ в конденсированном состоянии при технически важных температурах, в частности, их плотность и ПН в жидкой фазе. Однако, широко

используемые в атомной промышленности России таблицы справочных данных о физико-химических характеристиках жидких теплоносителей (см. например, [4]) были получены на основе отдельных, произвольно выбранных экспериментальных результатов, не сопровождались оценкой их доверительной погрешности и, наконец, не прошли государственную аттестацию в качестве стандартных справочных данных в Агентстве по техническому регулированию и метрологии (Госстандарте РФ).

Поэтому были выполнены новые систематические измерения термических свойств расплавленных тяжелых металлов в широком температурном диапазоне. В настоящей работе приведены результаты первого этапа этих исследований на чистых галлии и индии.

Материалы и методика измерений

В экспериментах применяли высокочистые галлий марки Гл-0 по ГОСТ 12797-77 с содержанием

Таблица 1

Химический состав исследованных металлов		
Примесный элемент	Содержание примеси, масс. %	
	Галлий	Индий
Mg	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Al	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Si	$5 \cdot 10^{-4}$	—
Fe	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Ni	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Cu	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Zn	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Cd	—	$1 \cdot 10^{-5}$
Sn	—	$1 \cdot 10^{-4}$
Tl	—	$1 \cdot 10^{-4}$
Pb	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$

основного элемента не менее 99,99 масс.% и индий марки ИН00 по ГОСТ 10297–94 — >99,999 масс.%. Более детальный химический состав исследованных металлов приведен в табл. 1. Дополнительный химический анализ, проведенный в специализированной химико-аналитической лаборатории после окончания основных измерений, показал, что чистота галлия и индия практически не изменялась в процессе их проведения.

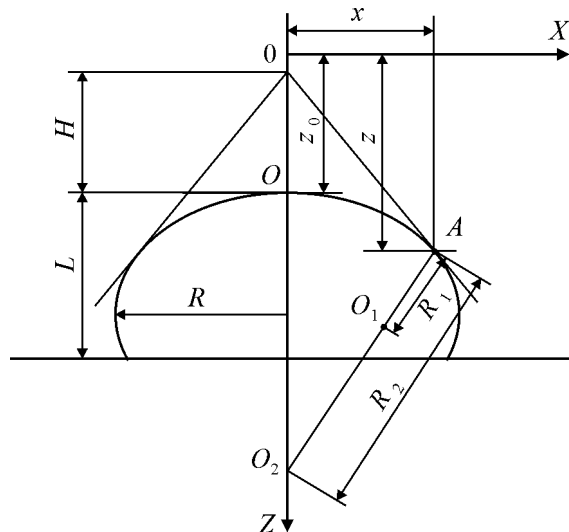


Рис. 1. Геометрические параметры меридионального сечения капли: O , Z , X — начало координат, оси абсцисс и ординат, соответственно; A — произвольная точка поверхности капли; x , z — абсцисса и ордината точки A , соответственно; R_1 — главный радиус кривизны профиля капли в точке A в плоскости рисунка; R_2 — главный радиус кривизны профиля капли в точке A перпендикулярно плоскости рисунка; O_1 , O_2 — центры кривизны радиусом R_1 и R_2 , соответственно; L — высота капли; O — полюс профиля капли; H — расстояние от полюса профиля капли O до точки пересечения касательной к профилю капли в точке A с осью ординат Z ; R — радиус экваториального сечения капли; Z_0 — координата полюса капли.

Исследования температурной зависимости плотности и ПН расплавленных галлия и индия проводили методом большой лежащей капли. В этом методе жидкая капля рассматривается как симметричное тело вращения с вертикальной осью Z , совпадающей с направлением силы тяжести (рис. 1). Вся совокупность точек поверхности капли описывается уравнением Лапласа

$$z = a^2 \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (1)$$

где a — капиллярная постоянная, характерная для каждой жидкости. Точного решения уравнения (1) не существует, однако оно может быть получено численными методами с необходимой степенью точности. Поверхностное натяжение затем можно вычислить по выражению $\sigma = a^2 \Delta \rho g$, где $\Delta \rho$ — разность плотностей жидкости и термодинамически равновесной с ней газовой фазы; g — ускорение силы тяжести.

Располагая координатами точек поверхности капли, можно вычислить ее объём, а затем по массе капли определить её плотность. Впервые решение уравнения (1) дано в работе [5], а в работе [6] приведены соотношения, удобные для создания компьютерной программы вычисления σ и ρ . Соответствующая программа была составлена с использованием пакета турбо-Бэйсик. Следует отметить, что получение начальных условий для решения уравнения (1) также является не простой задачей. Из него следует, что в случае, когда $R_1 = R_2 = R_0$ существует точка $z_0 = 2a^2/R_0$. Эта точка соответствует полюсу капли (рис. 1), а параметры z_0 , a^2 и R_0 служат начальными условиями для решения уравнения (1). Однако напрямую измерить эти параметры не представляется возможным. На рис. 1 показаны легко измеряемые параметры капли R и H — радиус экваториальной области капли и расстояние от полюса до вершины прямого угла, образованного касательными к контуру капли, проходящими под углом 45° к вертикальной оси, соответственно.

В работе [7] приведены таблицы, связывающие эти параметры с величинами a^2 и R_0 . В разработанной нами компьютерной программе эти таблицы аппроксимированы экспоненциальными полиномами вида $a^2 = f(H/R)$ и $R_0^2 = f_1(H/R)$. Это позволило обрабатывать как более плоские, так и более близкие к сферической форме капли. Таким образом, измерив параметры капли H , L и R (рис. 1) и введя их в качестве начальных условий в компьютерную программу, можно получить массив точек, описывающих контур капли. Используя этот

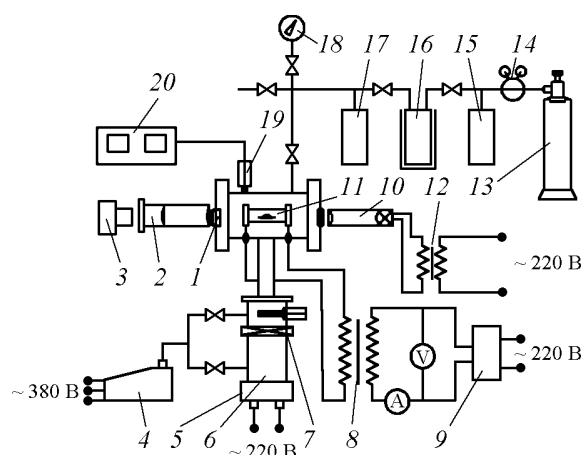


Рис. 2. Общая схема установки для исследования плотности и поверхностного натяжения металлических расплавов: 1 – вакуумная печь; 2 – оптическая система; 3 – цифровая фотокамера; 4 – форвакуумный насос; 5 – диффузионный насос; 6 – вакуумный затвор; 7 – азотная ловушка; 8 – силовой трансформатор; 9 – тиристорный блок; 10 – осветитель; 11 – нагреватель печи; 12 – трансформатор питания осветителя; 13 – гелиевый баллон; 14 – редуктор; 15 – моностаг; 16 – поглотительная колонка; 17 – накопительная емкость очищенного гелия; 18 – манометр; 19 – манометрические лампы; 20 – вакуумметр.

массив, программа с учетом массы капли позволяет вычислить плотность и поверхностное натяжение жидкости.

Принципиальная схема опытной установки, созданной на основе метода большой лежащей капли, представлена на рис. 2. Вакуумная печь изготовлена из нержавеющей стали и имеет водоохлаждаемые стенки. Внутри печи размещены молибденовые тепловые экраны и нагреватель. Нагреватель выполнен в виде “белычьего колеса”, прутья которого изготовлены из вольфрамовой проволоки диаметром 3 мм и вставлены в массивные молибденовые кольца. Электроэнергия к нагревателю подаётся от понижающего трансформатора мощностью 40 кВт. Регулирование температуры осуществляется с помощью блока тиристоров. Такая система позволяет устанавливать требуемые температурные режимы в интервале от комнатной температуры до 2000°C. Контроль температуры осуществляется с помощью вольфрам-рениевой или хромель-алюмелевой термопар. Показания термопар (в °C) отображаются на дисплее измерителя-регулятора ТРМ-1 фирмы “ОВЕН”.

Использованный в работе метод “большой капли” предусматривает использование керамических подложек из оксида алюминия или оксида бериллия [8]. Кольцевое ребро в центральной части подложки формирует каплю строго симметричной

формы, а сферическое углубление, ограниченное этим ребром, увеличивает объём исследуемого образца и таким образом точность измерения плотности расплава растёт. При этом учитывают коэффициент термического расширения соответствующей керамики. Объём сферического углубления определяют с помощью ртути. Подложку взвешивают, а затем в неё заливают ртуть, излишки которой выдавливают с помощью стекла и вновь проводят взвешивание. По массе ртути и её плотности определяют объём подложки.

Подложки и тигли для выплавки образцов перед опытом промывали спиртом и прокаливали в вакууме. Поверхность выплавленного образца непосредственно перед опытом механически зачищали и промывали спиртом. После взвешивания образец на подложке помещали на столик экспериментальной установки так, чтобы центр исследуемого образца совпадал с горизонтальной осью высокотемпературной камеры, и столик нивелировали в горизонтальной плоскости. Эксперименты проводили в диапазоне от температуры плавления исследованных металлов до 1000°C. Перед проведением серии опытов экспериментальную установку вакуумировали до 10^{-5} – 10^{-6} мм рт. ст. и прогревали до 1500°C в течение часа. После загрузки образца печь отключали до высокого вакуума при прогреве до 200–400°C. Затем температуру повышали до 1000°C и проводили съёмку образца с шагом по температуре 50°C и выдержкой в течение 10 мин при каждой температуре в режиме охлаждения. Съёмку образцов проводили с помощью цифровой камеры марки Sony α -100 с 10-мегапиксельной CCD матрицей и длиннофокусным объективом марки Tamron Af 28–300 mm. По окончании опыта снимки передавали в компьютер. Истинные размеры образца определяли с помощью графического пакета ScnImage. Калибровку снимков осуществляли с помощью кварцевой пластинки известных размеров, помещенной в установку рядом с исследуемым объектом. Выбор кварца в качестве калибра объясняется практически нулевым коэффициентом термического расширения данного материала.

Результаты измерений и их анализ

Было проведено экспериментальное исследование плотности и ПН жидких галлия и индия в диапазоне от температуры плавления до 1274 К. Результаты этих измерений приведены в табл. 2 и на рис. 3, где температура указана в К по МТШ-90. Достоверную погрешность полученных опытных данных, объединяющую систематическую и случайную

Таблица 2

Экспериментальные данные о плотности и ПН исследованных металлов

T, K	ρ , кг/м ³	σ , мН/м	T, K	ρ , кг/м ³	σ , мН/м
Галлий			Индий		
303,3	6085,2	722,5	433,3	7025,9	573,0
320,4	6071,3	717,8	473,2	6969,9	569,3
345,6	6053,7	715,5	518,1	6959,2	561,4
375,5	6022,1	716,5	542,3	6935,2	558,2
421,5	5994,1	714,8	573,6	6922,5	560,8
473,6	5991,1	710,2	608,5	6898,9	559,1
508,5	5964,4	702,5	624,4	6875,9	556,5
548,3	5956,9	701,4	673,2	6865,2	551,3
573,6	5918,8	699,1	718,7	6801,4	548,0
602,4	5901,4	690,7	773,4	6780,3	543,7
624,6	5843,2	694,1	820,5	6718,2	542,9
674,1	5876,3	692,2	873,2	6708,5	534,6
723,8	5791,6	685,0	926,2	6682,1	531,7
773,2	5796,4	681,2	973,6	6659,7	525,4
816,6	5704,7	680,8	1021,2	6632,1	517,0
873,9	5699,2	673,2	1073,9	6549,1	518,0
913,0	5659,8	673,6	1125,3	6531,1	506,1
973,9	5674,1	668,4	1174,0	6495,1	502,6
1027,5	5646,0	661,6	1219,6	6461,5	498,2
1074,0	5613,8	654,9	1273,5	6423,0	499,3
1121,5	5581,1	652,2	—	—	—
1173,7	5539,4	648,3	—	—	—
1219,7	5482,8	641,7	—	—	—
1273,7	5491,5	639,5	—	—	—

составляющую рассчитывали по методике [9], она составляла с 95%-ой доверительной вероятностью 0,5 и 1 % для плотности и ПН, соответственно, во всём

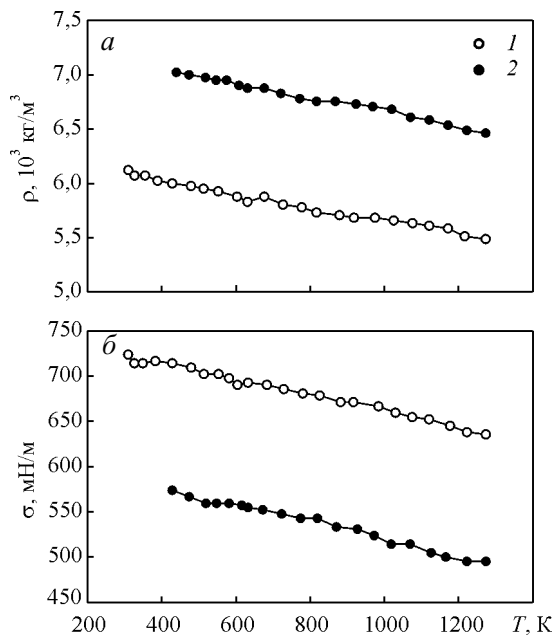


Рис. 3. Температурная зависимость термических свойств расплавленных тяжелых металлов: а — плотность; б — поверхностное натяжение. 1 — галлий; 2 — индий.

температурном интервале исследований. Экспериментальные данные о плотности и ПН для каждого исследованного металла в расплавленном состоянии обрабатывали весовым методом наименьших квадратов (МНК) в интерпретации [10] аппроксимирующими уравнениям вида

$$Y = a_0 + a_1T + a_2T^2 + \dots, \quad (2)$$

где Y — плотность ρ в кг/м³ или поверхностное натяжение σ в мН/м, T — абсолютная температура в К по МТШ–90.

Регрессионно-статистический анализ результатов этой компьютерной обработки с использованием критерия Фишера [11] показал, что для плотности и ПН расплавленных галлия и индия оптимальным является линейный аппроксимирующий полином (2). Коэффициенты a_0 и a_1 этого уравнения и их средняя квадратическая погрешность Δa_0 и Δa_1 , соответствующая доверительной вероятности 0,95, представлены в табл. 3.

Таблица 3

Коэффициенты аппроксимирующего уравнения (2) для термических свойств исследованных металлов и их средняя квадратическая погрешность

Исследованное свойство	a_0	Δa_0	a_1	$\Delta a_1 \cdot 10^3$
Галлий				
Плотность	6268,91	7,35	-0,62587	9,03
ПН	747,19	0,12	-0,08431	0,15
Индий				
Плотность	7318,86	3,07	-0,69937	3,51
ПН	612,61	0,31	-0,09109	0,31

Отклонение результатов настоящей работы по плотности и ПН галлия и индия в жидкой фазе от рассчитанных по аппроксимирующему уравнению (2) приведено на рис. 4 и 5, соответственно. Среднее квадратическое значение этого отклонения во всех случаях не превышало 0,4 %. На этих рисунках штриховыми линиями обозначены границы коридора средней квадратической погрешности с 95%-ой доверительной вероятностью расчетных величин плотности и ПН исследованных металлических расплавов.

По экспертным оценкам на сегодняшний день наиболее надёжными и точными литературными данными по плотности и ПН расплавленных галлия и индия в широком диапазоне температур считают [12 – 20]. На рис. 6 и 7 представлены отклонения результатов настоящей работы от данных [12 – 20], которые рассматривают в качестве рекомендуемых справочных данных. Для плотности исследованных жидких металлов (рис. 6а и 7а) это расхождение

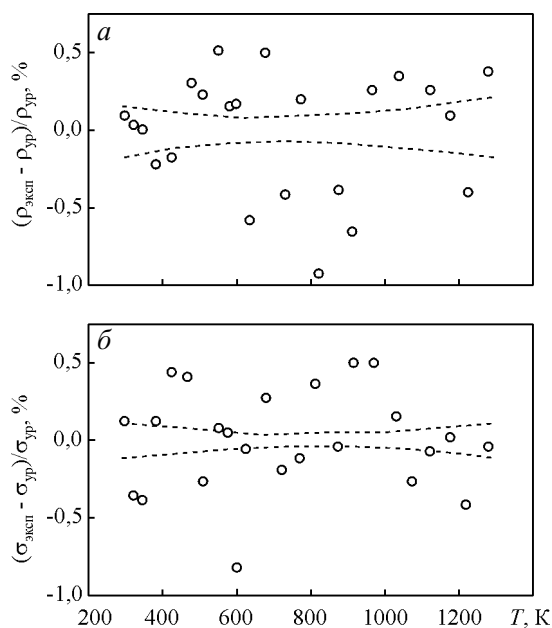


Рис. 4. Отклонение опытных данных настоящей работы о термических свойствах жидкого галлия от рассчитанных по аппроксимирующему уравнению (2): а – плотность; б – поверхностное натяжение.

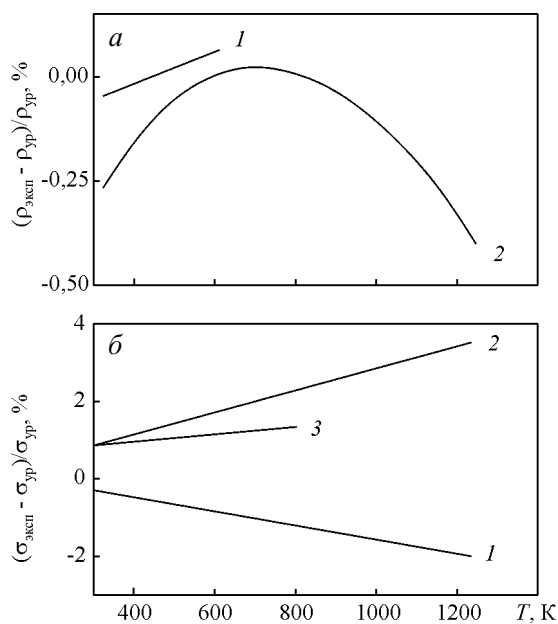


Рис. 6. Отклонение рассчитанных по аппроксимирующему уравнению (2) термических свойств жидкого галлия от рекомендуемых справочных данных других авторов. а – плотность: 1 – данные [12]; 2 – [13]; 3 – [14]. б – поверхностное натяжение: 1 – данные [16]; 2 – [17]; 3 – [18].

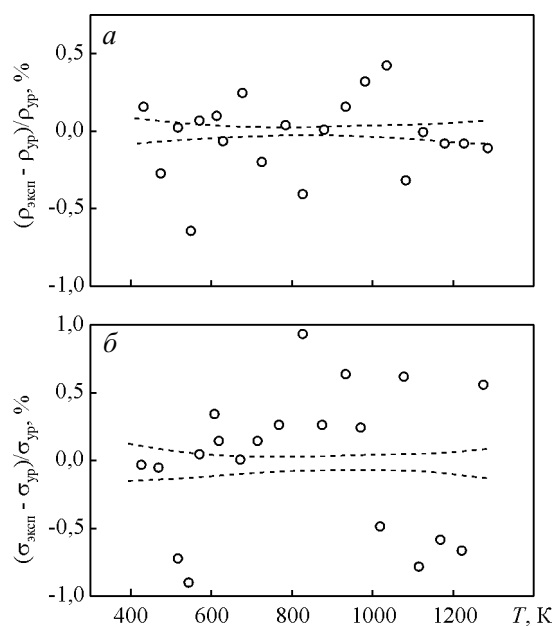


Рис. 5. Отклонение опытных данных настоящей работы о термических свойствах расплавленного индия от рассчитанных по аппроксимирующему уравнению (2): а – плотность; б – поверхностное натяжение.

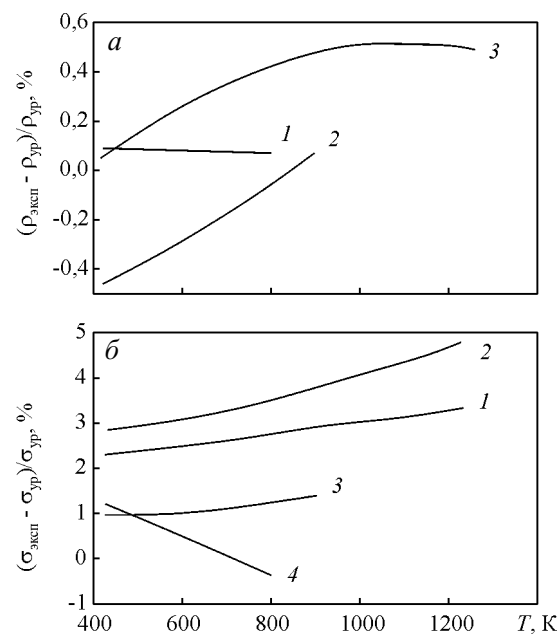


Рис. 7. Отклонение рассчитанных по аппроксимирующему уравнению (2) термических свойств расплавленного индия от рекомендуемых справочных данных других авторов. а – плотность: 1 – данные [12]; 2 – [15]; 3 – [19]; 4 – [14]. б – поверхностное натяжение: 1 – данные [16]; 2 – [17]; 3 – [15]; 4 – [20].

составляет не более $\pm 0,5\%$, то есть не превышает доверительной погрешности проведенных экспериментов.

Что касается их поверхностного натяжения (рис. 6б и 7б), то вышеуказанное отклонение достигает значительной большей величины, равной 2 – 4 %.

Вместе с тем следует отметить, что опытные данные настоящей работы о ПН галлия и индия в жидкой фазе хорошо согласуются в пределах своей доверительной погрешности с результатами измерений [18, 20], выполненных тем же самым методом большой лежащей капли в глубоком вакууме в стеклянном измерительном приборе и на образцах из одной и той же партии тяжелых металлов.

Значения плотности и ПН расплавленных галлия и индия, рассчитанные по аппроксимирующему уравнению (2) в диапазоне от температуры плавления до 1300 К с шагом 50 К, представлены в табл. 4. Их доверительная погрешность с доверительной вероятностью 0,95 составляет 0,5 и 1 %, соответственно.

Таблица 4

T, К	Плотность и ПН исследованных металлов			
	Галлий		Индий	
	ρ , кг/м ³	σ , мН/м	ρ , кг/м ³	σ , мН/м
302,91	6079,3	721,7	—	—
400	6018,6	713,5	—	—
429,74	—	—	7018,3	573,5
500	5956,0	705,0	6969,2	567,1
600	5893,4	696,6	6899,2	558,0
700	5830,8	688,2	6829,3	548,8
800	5768,2	679,7	6759,4	539,7
900	5705,6	671,3	6689,4	530,6
1000	5643,0	662,9	6619,5	521,5
1100	5580,5	654,4	6549,6	512,4
1200	5517,9	646,0	6479,6	503,3
1300	5455,3	637,6	6409,7	494,2

Выводы

Получены надежные и высокоточные экспериментальные данные о плотности и ПН тяжелых ЖМТ, таких как галлий и индий в широком интервале температур. Вместе с имеющимися в литературе они образуют достаточно большой по объёму массив опытных данных, регрессионно-статистическая обработка которых с помощью весового МНК позволяет в дальнейшем разработать таблицы, в первую очередь, по поверхностному натяжению расплавленных Ga и In для их аттестации в Госстандарте России в качестве стандартных справочных данных, что также предусматривается Программой национальной стандартизации на 2010 г. Это позволяет создать в итоге государственную систему справочных данных о термических свойствах тяжелых ЖМТ для нужд атомной промышленности страны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 10–08–00750а и 09–08–01212а).

Литература

1. Стратегия развития атомной энергетики России в первой половине XXI века. М.: ЦНИИАтоминформ, 2000, 33 с.
2. Сулим Е.В., Богданович Н.Г., Старков О.В и др. Вопросы атомной науки и техники. Серия “Физика ядерных реакторов”. 2008, № 4, с. 54 – 63.
3. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 3. Книга 1 “Вычисление термодинамических свойств”. М.: Наука, 1981. 472 с.
4. Кириллов П.А. Денискина Н.Б. Теплофизические свойства жидкометаллических теплоносителей (справочные таблицы и соотношения). Препринт ФЭИ–0291. М.: ЦНИИАтоминформ, 2000, 42 с.
5. Bashforth F., Adams J. An Attempt to Test the Theories of Capillary Action. Cambridge, UK: Cambridge Univ. Press, 1883, 140 p.
6. Крылов А.Н. Лекции о приближенных вычислениях. Учеб. пособие. М.: Гостехиздат, 1954, 340 с.
7. Иващенко Ю.Н., Богатыренко Б.Б., Еременко В.Н. К вопросу о расчете поверхностного натяжения жидкости по размерам лежащей капли. В сб.: Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев, Украина: Изд-во АН УССР, 1963, с. 391 – 417.
8. Найдич Ю.В., Еременко В.Н. Метод “большой капли” для определения поверхностного натяжения и плотности расплавленных металлов при высоких температурах. Физика металлов и металловедение. 1961, т. 11, № 6, с. 883 – 888.
9. ГОСТ 8.207–76. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдения. М.: Изд-во стандартов, 1976, 10 с.
10. Попов В.Н., Мозговой А.Г. Инструмент аппроксимации разнородных данных. М.: Интерконтакт Наука, 2006, 48 с.
11. Худсон Д. Статистика для физиков. Пер. с англ. М.: Мир, 1970, 296 с.
12. Пашаев Б.П., Палчаев Д.К., Пашук Е.Г., Ревелис В.Г. Плотность, скорость ультразвука, электро- и теплопроводность легкоплавких многовалентных металлов в жидком состоянии. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ, 1982, № 3, с. 1 – 108.
13. Алчагиров Б.Б., Мозговой А.Г. Экспериментальное исследование плотности жидкого галлия при высоких температурах. Материаловедение. 2004, № 6, с. 16 – 17.
14. Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Мозговой А.Г. и др. Плотность и коэффициент объёмного термического расширения галлия, индия и их эвтектического сплава в конденсированном состоянии в диапазоне температур 273,15 – 1500 К. Таблицы стандартных справочных данных ГССД № 244–2010. М.: Стандартинформ, 2010, 34 с.
15. McClelland M.A., Sze J.S. Surface tension and density measurement for indium and uranium using a sessile-drop

- apparatus with glow discharge cleaning. *Surface Science*, 1995, v. 330, no. 3, p. 313 – 322.
16. Keene B.Y. Review of data for the surface tension of pure metals. *Intern. Mater. Rev.*, 1993, v. 38, no. 4, p. 157 – 192.
17. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 432 с.
18. Алчагиров Б.Б., Мозговой А.Г. Поверхностное натяжение расплавленного галлия при высоких температурах. *Теплофизика высоких температур*. 2005, т. 43, № 5, с. 789 – 790.
19. Алчагиров Б.Б., Мозговой А.Г., Хацуков А.М. Плотность расплавленного индия при температурах до 600 К. *Теплофизика высоких температур*. 2004, т. 42, № 6, с. 985 – 988.
20. Алчагиров Б.Б., Мозговой А.Г., Куршев О.И. Поверхностное натяжение жидкого индия вблизи температуры плавления. *Журнал физической химии*. 2004, т. 78, № 12, с. 2000 – 2002.

Ченцов Виктор Павлович — Институт металлургии УрО РАН, старший научный сотрудник, кандидат технических наук. Специалист в области теплофизики, материаловедения и физики металлов. E-mail: VPC44@mail.ru.

Шевченко Владимир Григорьевич — Институт химии твердого тела УрО РАН, заведующий лабораторией, доктор химических наук. Специалист в области теплофизики, материаловедения и химии металлов. E-mail: Shevchenko@ihim.uran.ru.

Мозговой Александр Герасимович — Объединенный институт высоких температур РАН, старший научный сотрудник, кандидат технических наук. Специалист в области теплофизики, материаловедения и молекулярной физики. Скончался в 2010 г.

Покрасин Михаил Александрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, ведущий научный сотрудник, кандидат физико-математических наук. Специалист в области теплофизики, материаловедения и молекулярной акустики. E-mail: pokrasin@lavabit.com.