

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

É. É. Shpil'rain, V. A. Fomin, V. V. Kachalov,
Procedure
and experimental apparatus for investigating the
density and surface-tension of liquid-metals at high-
temperatures, *TVT*, 1982, Volume 20, Issue 1, 54–
58

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that
you have read and agreed to these terms of use
<http://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.14.86

February 19, 2025, 02:49:47



УДК 532.612.4

МЕТОДИКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛОТНОСТИ И ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А., Качалов В.В.

Описана методика исследования поверхностного натяжения жидкости методом максимального давления в газовом пузыре с использованием капилляров разной длины. Разработана экспериментальная установка, предназначенная для исследования жидких металлов в широкой области изменения параметров состояния.

Необходимость получения надежных экспериментальных данных о плотности и поверхностном натяжении веществ при высоких температурах продиктована актуальными задачами науки и техники. В настоящее время общепринято, что наиболее надежными методами измерения поверхностного натяжения веществ при высоких температурах являются метод максимального давления в газовом пузыре и метод лежащей капли [1–5].

Метод максимального давления в газовом пузыре хорошо разработан теоретически, в процессе эксперимента происходит постоянное обновление поверхности образующегося пузыря, при реализации его не возникает сложных технологических проблем. Однако при традиционном исполнении этого метода с одним капилляром возникает ряд методических трудностей, которые сложно преодолеть при высокотемпературных исследованиях. Во-первых, точность измерения поверхностного натяжения ограничивается точностью определения глубины погружения капилляра в расплав. Во-вторых, необходимо вводить поправку на кривизну мениска в тигле, которая определяется краевым углом смачивания расплавом материала тигля и поверхностным натяжением исследуемого вещества. В данной работе реализована двухкапиллярная схема метода максимального давления в пузыре, впервые предложенная Сагденом [6]. Применение двух капилляров различных диаметров, погружаемых в расплав, устраняет необходимость учета кривизны мениска в тигле, а глубина погружения входит в поправку, величина которой мала по сравнению с измеряемыми величинами. В отличие от модификации Сагдена, предложившего размещать срезы капилляров на одном уровне, в данной работе они размещаются на разных уровнях. Это приводит к упрощению технологии изготовления рабочего участка.

При исследовании плотности высокотемпературных и химически активных жидкостей из-за сложности заполнения пикнометра и трудностей, связанных с контролем уровня жидкости в дилатометре, метод максимального давления в газовом пузыре становится конкурентоспособным методом исследования плотности. Преимущество метода максимального давления состоит в том, что из данных одного эксперимента получают плотность и поверхностное натяжение исследуемого расплава в широком интервале температур.

Вывод расчетных формул метода. Максимальное давление газа при образовании пузыря $P_{\text{макс}}$ имеет две составляющие: гидростатическую $P_{\text{гидр}}$, которая зависит от глубины погружения капилляра и плотности жидкости, и составляющую P_{σ} , определяемую капиллярной постоянной жидкости и кривизной поверхности образующегося газового пузыря

$$P_{\text{макс}} = P_{\text{гидр}} + P_{\sigma} \quad (1)$$

Выражение для гидростатической составляющей можно записать (здесь и в дальнейшем плотностью паровой фазы пренебрегаем)

$$P_{\text{гидр}} = \rho gh, \quad (2)$$

где ρ — плотность исследуемой жидкости; g — ускорение силы тяжести; h — глубина погружения капилляра. Составляющая P_0 не зависит от глубины погружения капилляра в жидкость. Тогда наклон прямой линии, построенной в координатах $P_{\text{макс}} - h$, определяет плотность исследуемой жидкости.

Используемый рабочий участок показан на рис. 1. В эксперименте измеряемой величиной обычно является перемещение концов импульсных трубок, находящихся при комнатной температуре. Связь между этим перемещением и изменением глубины погружения концов капилляров в исследуемую жидкость определяется конструкцией рабочего участка и геометрическими размерами тигля и капилляров. В данном случае искомое соотношение имеет вид

$$\Delta h_{k_{1,2}} = \quad (3)$$

$$= \frac{\Delta h_0 [1 + \alpha_{и,т} (t_p - t_k)] (R_T^2 - R_1^2 - R_2^2 + r_{2,1}^2)}{R_T^2 - 2R_1^2 - 2R_2^2 + 2r_{2,1}^2},$$

где $\Delta h_{k_{1,2}}$ — изменение глубины погружения первого и второго капилляров; Δh_0 — перемещение холодных концов импульсных трубок; R_T — внутренний радиус тигля; $R_{1,2}$ — наружные радиусы цилиндрических частей капилляров; $r_{1,2}$ — радиусы цилиндрических каналов в капиллярах (считаем их равными радиусам острых кромок); $\alpha_{и,т}$ — коэффициент температурного расширения материала импульсных трубок; t_p — температура эксперимента; t_k — температура холодных концов импульсных трубок. Соотношение (3) получено при условии, что если пузырь формируется в первом капилляре, то во втором давление равно давлению газа над поверхностью металла в тигле. Геометрические размеры входят в формулу (3) с учетом температурного расширения материалов тигля и капилляров.

Плотность исследуемой жидкости находится из обработки методом наименьших квадратов зависимости $P_{\text{макс}} = f(\Delta h_k)$ для первого и второго капилляров, и среднее значение принимается за значение плотности на каждом температурном режиме.

Для максимального давления при образовании газового пузыря на конце капилляра радиуса r , погруженного на глубину h в исследуемый металл, Сагден [6] предложил записать выражение в виде

$$H = a^2/x + h. \quad (4)$$

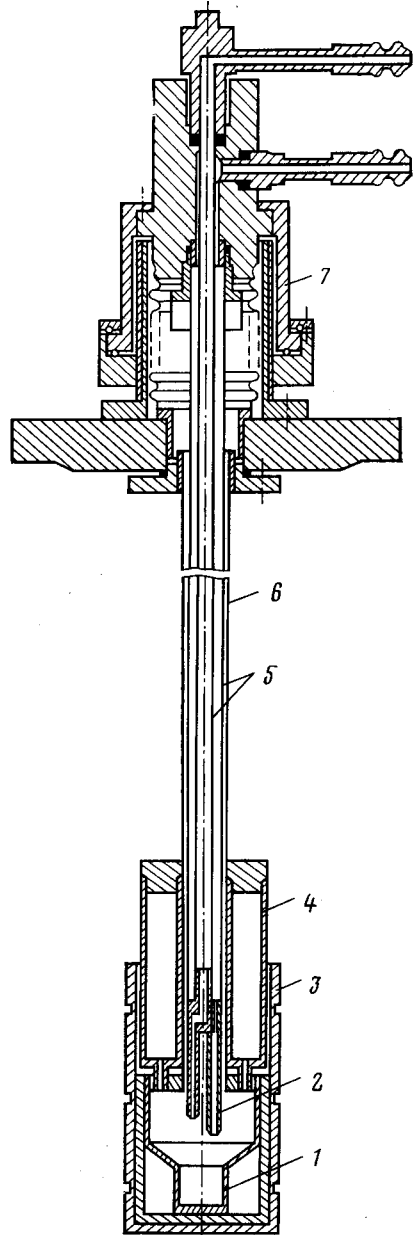


Рис. 1. Рабочий участок: 1 — тигель; 2 — капилляры; 3 — термопарный блок; 4 — загрузочная камера; 5 — импульсные трубки; 6 — охранный кожух; 7 — система перемещения капилляров

Здесь H — максимальное давление, выраженное через длину столба исследуемой жидкости, см; a^2 — капиллярная постоянная, равная $2\sigma/\rho g$; x — «эффективный» радиус. В работе [6] Сагден, используя таблицы Башфорда и Адамса [7], рассчитал величины полных поправок x/r в уравнении $a^2=rHx/r$ и представил таблицу величин x/r в диапазоне изменения r/a от 0 до 1,5. Следует отметить, что уравнение (4) записано для условия, что главные радиусы кривизны в полюсе мениска жидкости в тигле бесконечны. В общем случае при краевом угле смачивания, отличном от 90° , и конечном диаметре тигля скачок давления (Δh_R), определяемый кривизной поверхности в полюсе мениска в тигле, имеет конечную величину. С учетом этого уравнение (4) для каждого капилляра можно записать следующим образом:

$$H_1 = a^2/x_1 + h_{m_1} + \Delta h_R, \quad H_2 = a^2/x_2 + h_{m_2} + \Delta h_R,$$

где $h_{m_{1,2}}$ — расстояние от плоскостей срезов первого и второго капилляров до полюса мениска в тигле в момент достижения максимального давления при образовании пузырей соответственно в первом и втором капиллярах. Считая кривизну мениска в полюсе при образовании пузырей в первом и втором капиллярах одинаковой, и следовательно одинаковой в обоих случаях величину Δh_R , выразим капиллярную постоянную из двух уравнений

$$a^2 = \frac{(H_1 - H_2) - \Delta h_m}{1/x_1 - 1/x_2}, \quad (5)$$

где $\Delta h_m = h_{m_1} - h_{m_2}$. Величина Δh_m определяется расстоянием между плоскостями срезов капилляров при температуре эксперимента и разностью между положениями мениска в тигле в момент достижения максимального давления при образовании пузыря соответственно в первом и втором капиллярах. Если первая величина находится путем прямых измерений, то вторая рассчитывается. Ее величина определяется разностью объемов жидкости, вытесняемой капиллярами и газом, при формировании пузырей на первом и втором капиллярах в момент достижения максимальных давлений. Выражение для этой поправки легко может быть получено для любого рабочего участка и при различных способах погружения капилляров в исследуемую жидкость. Вычисление по формуле (5) проводится методом последовательных приближений. В первом приближении принимается $x_1 = r_1$, $x_2 = r_2$ и вычисляется a^2 . Затем по значению r/a из таблицы Сагдена определяются поправки x/r . Подставляя новые значения x_1 и x_2 в выражение (5), можно найти второе приближение a^2 и так далее до тех пор, пока предыдущее и последующее приближения a^2 не совпадут с заранее выбранной точностью. Поверхностное натяжение вычисляется при использовании установившегося значения a^2

$$\sigma = a^2 \rho g / 2. \quad (6)$$

Таким образом, по экспериментальным данным, получаемым в процессе проведения эксперимента, рассчитываются плотность и поверхностное натяжение исследуемой жидкости.

Экспериментальная установка. Экспериментальная установка создана на базе шахтной лабораторной высоковакуумной печи типа СШВЛ-0,62/25 с вакуумным постом ВА-0,5-4. Вольфрамовый нагреватель и система экранов обеспечивают получение температуры в рабочем пространстве печи порядка 2200°C . Для улучшения равномерности температурного поля в рабочем объеме печи и предотвращения воздействия электромагнитного поля нагревателя на жидкий металл используется нагреватель с бифилярно расположенными вольфрамовыми стержнями диаметром 3 мм.

Основными частями рабочего участка (рис. 1) являются тигель 1, капиллярная система 2, импульсные трубки 5 и механизм перемещения капилляров 7. Рабочий участок вакуумноплотно изолирован от объема печи посредством охранигого кожуха 6. Это предотвращает загрязнение металла атмосферой печи и является эффективным средством борьбы с конвективными потоками газа, влияющими на показания манометра. Массивный

молибденовый блок 3 служит для выравнивания температурного поля в рабочей зоне. Температура измеряется тремя термопарами ПР-30/6, заложенными в нем равномерно по высоте, и потенциометром Р-308. На конце термопар имеется изотермическая петля, служащая для уменьшения отвода тепла от королька термопары по электродам. Изоляцией термопар в высокотемпературной зоне служит соломка из BeO.

Тигель внутренним диаметром около 40 мм изготавливается из материала, химически не взаимодействующего с исследуемым расплавом и механически прочного при максимальных температурах и давлениях эксперимента. При исследовании плотности методом максимального давления в газовом пузыре для повышения точности необходимо фиксировать максимальные давления при больших перепадах глубин погружения. Однако для уменьшения поправок при вычислении плотности и поверхностного натяжения, о которых говорилось выше, желательно иметь мениск большого диаметра. Применение тигля специальной конфигурации (см. рис. 1) позволяет уменьшить количество исследуемого металла, не пренебрегая методическими требованиями.

Капиллярная система состоит из двух капилляров, импульсных трубок и газораспределительной втулки. Требования, предъявляемые к материалу капилляров, такие же, как и к материалу тигля, и, кроме того, материал капилляра должен быть достаточно технологичным для получения острой кромки толщиной менее 0,01 мм. Капилляры имеют острую кромку с наружным копусом. Это обеспечивает определенность диаметра, на котором формируется газовый пузырь. Острая кромка обрабатывается алмазными пастами и пастой ГОИ. На всех стадиях обработки проводится визуальный контроль с помощью микроскопа 20-кратного увеличения. Размеры капилляров выбираются в зависимости от величины измеряемых плотности и поверхностного натяжения исследуемых расплавов и от технологических соображений. Так, например, в исследованиях плотности и поверхностного натяжения жидкого бария [8] использовались танталовые капилляры диаметрами 2 и 3 мм. Конструкция механизма перемещения обеспечивает строго вертикальное движение капилляров.

Измерительная схема представлена на рис. 2. Давление инертного газа, необходимое для образования пузырей, измеряется U-образным манометром, заполненным полифенолметилсилоксановым маслом. Плотность масла в интервале температур 10–30°С определялась экспериментально с погрешностью 0,05%. Температура манометрической жидкости в процессе эксперимента поддерживалась постоянной с точностью 0,05° термостатом У-10. Положение менисков в правом и левом коленях манометра регистрировалось с точностью 0,01 мм катетометром КМ-8, укрепленном на одном массивном основании с манометром. Одно колено манометра соединено с объемом рабочего участка, а второе — поочередно с одним из капилляров. При поступлении газа в один капилляр второй соединялся с объемом над поверхностью металла в тигле.

Положения распределительной головки системы перемещения капилляров, по которым рассчитывали относительные глубины погружения, регистрировались с точностью 0,001 мм оптиметром ИЗВ-21.

Для образования пузырей и заполнения объемов рабочего участка и печи использовался гелий марки ВЧ. Очистка газа проводилась в титановой и кальциевой колонках и холодных ловушках. Титановая колонка, заполненная титановой губкой, нагревалась до температуры 750–800°С, температура кальциевой стружки достигала 300–350°С. Холодные ловушки, заполненные активированным углем, охлажденным до температуры жидкого азота, установлены по схеме так, что они являются последней стадией очистки инертного газа, они же служат для отсечки обоих колен манометра от объема рабочего участка. Заполнение объемов печи и рабочего участка и подача газа в рабочие капилляры осуществлялась через разные холодные ловушки. Активированный уголь регенерировался непосредственно перед экспериментом дегазацией в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. при температуре 300–350°С в течение шести — восьми часов.

Скорость образования пузырей регулировалась натекателем и для дан-

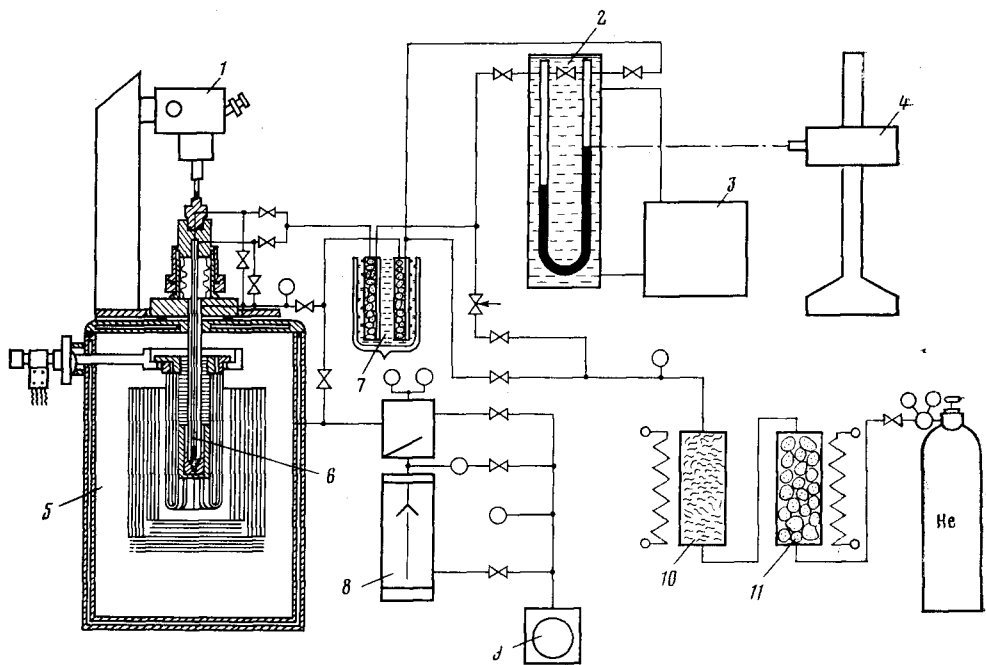


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 — измеритель вертикальный ИЗВ-21; 2 — дифманометр; 3 — термостат U-10; 4 — катетометр КМ-8; 5 — печь СШВЛ; 6 — рабочий участок; 7 — холодные ловушки; 8 — диффузионный насос Н-5С; 9 — форвакуумный насос; 10 — кальциевая колонка; 11 — титановая колонка

ной установки соответствовала образованию одного пузыря за 10 с. При такой скорости можно легко регистрировать положение мениска манометрической жидкости на всех этапах образования пузыря, продолжительность проведения эксперимента оказывается приемлемой, и отсутствует искажение величины максимального давления за счет гидравлического сопротивления в газовых магистралях. Это проверялось в специальных опытах по определению зависимости максимального давления от скорости образования пузыря.

Перед экспериментом с исследуемым расплавом проводилась дегазация рабочего участка при температурах, на $100\text{--}200^\circ$ превышающих максимальную температуру в рабочем эксперименте, в вакууме $10^{-5}\text{--}10^{-6}$ мм рт. ст. в течение шести — восьми часов. Разработанная установка позволяет получать надежные, воспроизводимые данные о плотности и поверхностном натяжении высокотемпературных расплавов. Точность получаемых данных можно проиллюстрировать результатами исследования бария в жидкой фазе, проведенной на данной установке [8]. Доверительная погрешность (при доверительной вероятности 95%) измерения плотности составила 0,5% и поверхностного натяжения 2% при максимальной температуре эксперимента 1580°C .

Институт высоких температур
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
29.III.1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Dorsey N. E. Measurement of surface tension.— Sci. Papers Bureau Standards, U. S., 1926, v. 21, N 540, p. 563.
2. Адам Н. К. Физика и химия поверхностей. М.— Л.: Гостехиздат, 1947.
3. Кунин Л. Л. Поверхностные явления в металлах. М.: Металлургиздат, 1955.
4. Семенченко В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Гостехиздат, 1957.
5. White D. W. G. Theory and experiment in methods for precision measurement of surface tension.— Amer. Soc. Metals Trans. Quart., 1963, v. 55, p. 757.
6. Sugden S. The determination of surface tension from the maximum pressure in bubbles.— J. Chem. Soc., 1922, v. 121, p. 858.
7. Bashforth F., Adams J. C. An attempt to test the theories of capillary action.— Cambridge, 1883.
8. Shpil'rain E. E., Fomin V. A., Kagan D. N. et al. Thermophysical properties of liquid barium.— High Temp.— High Press., 1977, v. 9, p. 49.