

ВЛИЯНИЕ ГАЗА НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ КАЛИЯ

А. А. Кирияненко, А. Н. Соловьев

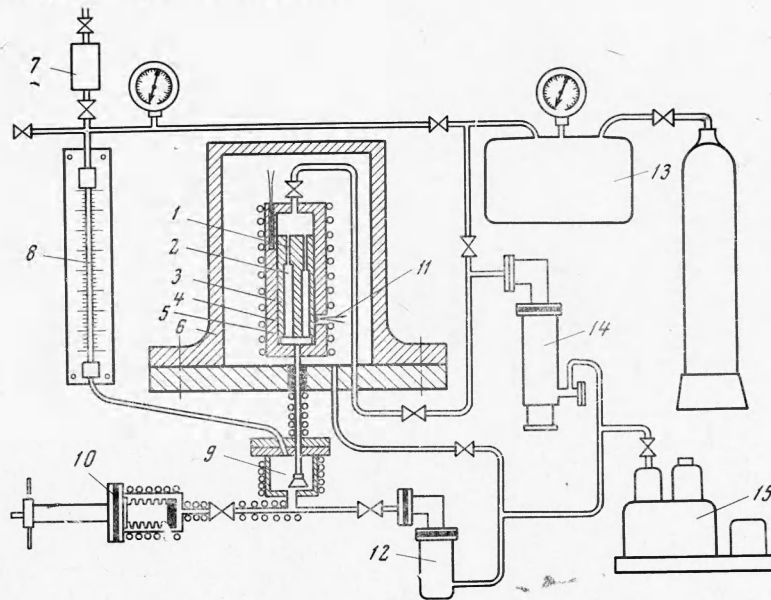
(Новосибирск)

Поверхностное натяжение жидкого калия исследовали многие авторы, по результаты их исследований существенно отличаются друг от друга. Если даже исключить из рассмотрения данные В. Г. Живова [1], Квинке [2] и Квартермана и Примача [3] из-за серьезных методических погрешностей и загрязнений металла, то и оставшиеся данные Тейлора [4], Кука [5], Бониллы [6], Богдански [7], Гермера и Майера [8] и данные работы [9], полученные методом втягивания вертикальной пластинки, отличаются друг от друга на величину, существенно превышающую суммарные погрешности измерений. Правда, за исключением Тейлора, у всех остальных авторов получены близкие значения температурного коэффициента поверхностного натяжения. Все измерения, охватывающие более или менее значительный интервал температур, выполнены в атмосфере инертных газов различной чистоты, и, возможно, именно это является причиной расхождений.

Для выяснения этого необходимо провести исследования в достаточно широком интервале температур как в газовой атмосфере, так и в атмосфере собственных насыщенных паров калия. Ни один из существующих методов не позволяет проводить такие исследования при температурах до 1300° К и давлениях насыщенных паров, достигающих нескольких атмосфер.

Существует комбинированный метод, позволяющий производить измерения поверхностного натяжения агрессивных жидкостей при больших давлениях и высоких температурах как в атмосфере собственных паров, так и в атмосфере инертного газа. Результаты исследования этим методом поверхностного натяжения некоторых жидкостей изложены в работах [9] и [10].

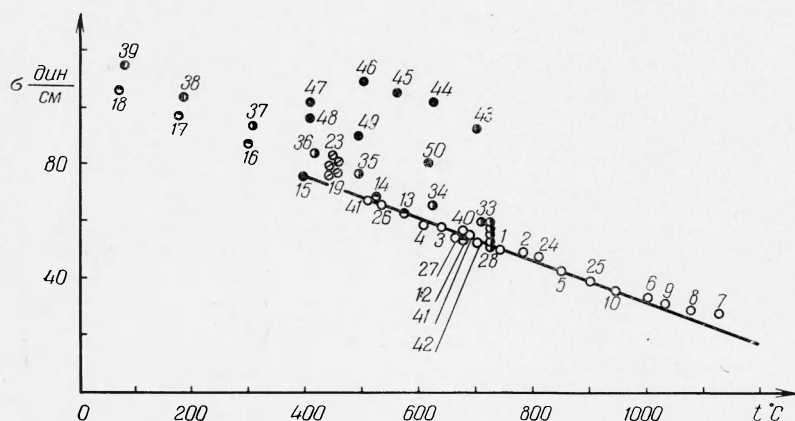
Описываемые здесь исследования проводились на экспериментальной установке, схема которой изображена на фиг. 1.



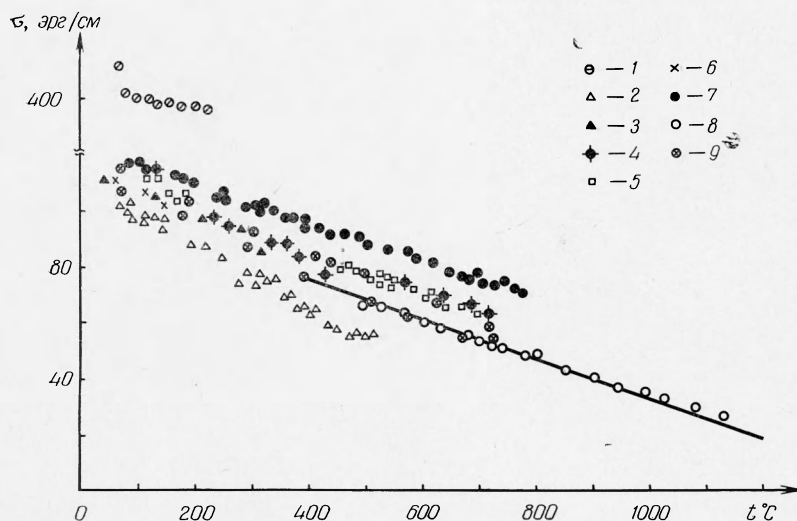
Фиг. 1. Схема экспериментальной установки для измерения поверхностного натяжения калия

Два тонких рабочих капилляра 1 с внутренним диаметром $\varnothing = 0.09$ см вставлены в трубки 2 диаметром $\varnothing = 0.2$ см. Стакан 3 с этими трубками помещен в тонкостенный цилиндр 4. Трубки сверху и снизу соединяются общими камерами. Цилиндр 4 сообщается с третьим стеклянным капилляром 8 через промежуточный разделительный сосуд 9, который служит для заполнения системы исследуемым металлом. Цилиндр с капиллярами помещен в никелевый термостатирующий блок 5, который обогревается регули-

руемым электрическим нагревателем с системой экранов. Для разгрузки цилиндра от давления он помещен под охлаждаемый металлический колпак, давление в котором поддерживается близким к рабочему давлению в цилиндре. Верхняя камера цилиндра с капиллярами 4 и стеклянная трубка 8 соединяются с сосудом большой емкости 13, который позволяет плавно изменять давление в системе. Температуру рабочего участка измеряли двумя платина-платинородиевыми термопарами. Правильность измерения температуры можно было контролировать по давлению насыщения, которое также измерялось в каждом опыте.



Фиг. 2. Влияние инертных газов на поверхностное натяжение калия



На фиг. 3 приведены данные о поверхностном натяжении калия, опубликованные в различных работах, а также в описываемых экспериментах: 1 — Живов [1], 2 — Тейлор [4], 3 — Кук [5], 4 — Бонилла [6], 5 — Богдански [7], 6 — Гермер [8], 7 — Соловьев [9], 8 — данные авторов в вакууме, 9 — данные авторов в гелии

Перед началом опытов всю систему прогревали до 400° С (а цилиндр с капиллярами до 700° С) и откачивали до разрежения $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. Затем калий при температуре 70° С из дозатора сифонного типа 10 вводили в цилиндр с капиллярами через промежуточный сосуд 9. Для лучшего смачивания промежуточный сосуд с металлом прогревался в течение 3-4 час при температуре 400° С. После прогрева металл остывал. Из бачка 7 через трубку 8 холодный металл в промежуточном сосуде покрывали обезгаженным трансформаторным маслом, которое служило промежуточной жидкостью.

Установив определенный уровень масла в стеклянной трубке 8, разогревали цилиндр с капиллярами 4 до определенной температуры. При этом в верхней камере цилиндра возникает паровая фаза исследуемого металла. Если давление газа в трубке 8 станет несколько меньше давления насыщенного пара в верхней камере цилиндра 4, то металл будет вытесняться из цилиндра собственным паром, а уровень масла в стеклянной трубке 8 станет соответственно медленно подниматься. При переходе металла из капилляров 1 в трубки 2 в стеклянной трубке 8 наблюдается два скачка уровня масла. Измерив расстояние между двумя скачками в трубке 8, можно определить поверхностное натяжение калия по формуле

$$\frac{\sigma}{\rho' - \rho''} = C_1 h_3 - C_2$$

Здесь σ — поверхностное натяжение, ρ' и ρ'' — плотности жидкой и паровой фазы, h_3 — расстояние между скачками в трубке 8, C_1 и C_2 — постоянные прибора, которые зависят только от геометрии системы.

Постоянные C_1 и C_2 определяли в предварительных опытах по тарировочным жидкостям с известными поверхностными натяжением и плотностью. В качестве тарировочных жидкостей использовали бутиловый и этиловый спирты, ацетон, гексан и четыреххлористый углерод марки «ЧДА». Величину h_3 определяли катетометром КМ-8.

Для опытов использовали калий с содержанием основного вещества 99.936%. Перед заправкой в установку производили очистку калия фильтрованием через пластинку из пористой нержавеющей стали, а затем вакуумной дистилляцией.

Пламенно-фотометрический анализ обнаружил в исследуемом металле следующие примеси: натрий — 0.053%, рубидий — 0.0006%, цезий — 0.003%, кальций — 0.002%. Изменения химического состава металла за время опытов не наблюдалось.

Первая серия опытов проводилась в такой последовательности (фиг. 2). Сначала измеряли поверхностное натяжение калия на границе с собственным паром от 600 до 1126° С. Получено 11 экспериментальных точек как при нагреве, так и при охлаждении; точки на графике пронумерованы в порядке их получения. Измерения производились только после длительного выдерживания при постоянной температуре. При этом наблюдалась хорошая воспроизводимость опытных данных.

Затем в верхнюю камеру цилиндра через вентиль при температуре 682° С был впушен гелий, содержащий 99.975% основного вещества. Измерено поверхностное натяжение калия на границе с гелием при понижении температуры от 682 до 77° С (точки 12—18). В этих опытах заметного влияния гелия на поверхностное натяжение калия не наблюдалось, хотя точки начали слегка отклоняться вверх.

Спустя десять часов после повторного разогрева поверхностное натяжение калия при температуре 453° С начало увеличиваться и выросло от 76.8 до 80.6 *дин/см* (точки 19—23). Таким образом, только длительный контакт довольно чистого гелия привел к увеличению значений поверхностного натяжения. При этом данные практически совпали с данными Богдански [7].

Вторая серия опытов проводилась на новой порции калия. Получено пять экспериментальных точек на границе с собственным паром (24—28), которые прекрасно совпали с данными первой серии опытов, полученными в таких же условиях. Это говорит о том, что во время опытов не происходило загрязнения исследуемого металла активными примесями от контейнера. Затем, как и в первой серии опытов, при температуре 717° С был опять впушен гелий, но менее чистый (99.91%).

За полтора часа поверхностное натяжение калия увеличилось на 12% (точки 29—33), после чего величина σ стабилизировалась. После этого были проведены измерения поверхностного натяжения калия при понижении температуры от 622 до 80° С (точки 34—39). Наблюдалась хорошая воспроизводимость опытных данных и небольшой разброс. По существу была получена новая кривая, эквидистантная первой. Опыты проводились длительное время, и все точки продолжали укладываться на эту кривую (почти совпадающую с данными Богдански). Можно было полагать, что поверхностный слой металла был уже насыщен или газами, или окислами, или нитридами.

Для проверки этого предположения при температуре 78° С через верхний вентиль удалили верхний слой металла и газ. Экспериментальные данные, полученные после этого на границе с собственным паром (точки 40 и 41) совпали с предыдущими данными, полученными в таких же условиях. Это подтвердило предположение, что причиной изменения поверхностного натяжения калия явился газ.

В третьей серии опытов в паровую фазу металла при температуре 700° С был впушен аргон (99.85% основного вещества). Экспериментальные точки 43—50 получены в атмосфере аргона, при этом точки 47—50 получены после повторного разогрева металла. В этом случае повышение поверхностного натяжения было еще больше. Стабилизировавшиеся значения совпали с более ранними данными, полученными методом втягивания вертикальной пластины. В этих опытах поверхность металла длительное время находилась в контакте с большим объемом инертного газа.

Из проведенных опытов видно, что наличие гелия и аргона над поверхностью расплава калия вызывало увеличение поверхностного натяжения металла. Это увеличение

зависит от степени чистоты применяемых газов. Из фиг. 2 видно также, что примеси, содержащиеся в инертных газах, изменяя абсолютную величину σ , мало влияют на величину температурного коэффициента $d\sigma/dt$. Можно также сделать вывод, что существенно и время, в течение которого металл соприкасается с газом. Поэтому вполне возможно, что опыты с применением метода максимального давления в газовом пузырьке дают хорошие результаты из-за малого времени контакта.

Что именно является причиной повышения поверхностного натяжения — сказать сейчас трудно. Для этого нужно провести в дальнейшем опыты с различными точно контролируемыми добавками таких газов как кислород, азот, углекислый газ и т. п. Возможно, это кислород (его было больше всего).

Аддисон [11] в 1955 году исследовал влияние окислов на поверхностное натяжение натрия. В опытах было обнаружено, что при малых величинах загрязнений окислами наблюдалось некоторое снижение поверхностного натяжения, а с увеличением количества окислов величина σ возрастала. Аддисон объяснил это явление тем, что при небольших количествах окислов (ниже предела растворимости при данной температуре) поверхностное натяжение должно снижаться, так как раствор окиси имеет более низкое значение поверхностного натяжения. При увеличении количества окислов последние выпадают из расплава и могут образовывать достаточно жесткую пленку. Наблюдаемое значение σ должно возрастать. Можно предположить, что наблюдаемое увеличение поверхностного натяжения калия в наших опытах вызвано также наличием окислов и гидридов в поверхностном слое расплава. Подтверждением этого предположения могут служить результаты масс-спектрометрического анализа гелия, содержащего 99.975% основного вещества. Анализ обнаружил в гелии следующие примеси; кислорода—0.01%, водорода — 0.01%, азота — 0.002%, углекислого газа — 0.002%. В опытах Аддисона на натрия такое количество кислорода вызывало увеличение поверхностного натяжения. Таким образом, можно полагать, что экспериментальные данные, полученные в атмосфере собственных насыщенных паров,— это наиболее достоверные данные.

Опытные значения поверхностного натяжения калия σ (дин/см)

$t, ^\circ\text{C}$	σ	$t, ^\circ\text{C}$	σ	$t, ^\circ\text{C}$	σ
Первая серия					
503.4	67.47	1028.0	31.97	180.0	97.06
535.2	66.09	1085.0	28.71	78.9	105.81
609.0	58.99	1126.5	27.15	В атмосфере гелия после	
644.2	57.02	Вторая серия		вторичного разогрева	
688.0	54.84	669.0	54.52	449.5	80.63
701.3	52.57	717.1	51.63	453.8	79.70
737.0	49.69	682.0	54.30	708.8	59.28
788.0	46.57	В атмосфере гелия		622.0	65.69
804.8	48.15	682.1	54.10	495.2	76.22
853.0	41.97	573.0	62.66	418.0	82.33
903.0	39.56	520.2	67.31	304.0	92.40
948.1	36.34	396.2	77.08	192.2	102.61
997.2	34.75	298.0	85.60	77.8	113.28

Результаты, полученные в описываемых экспериментах, совпадают в пределах погрешностей с данными Гермера [8], точки 6, который проводил опыты в весьма чистых условиях. Данные Тейлора [4], точки 2, как это уже неоднократно отмечалось в литературе, по-видимому, ошибочны (по температурному коэффициенту), а данные Богдански [7], точки 5, можно полагать, слегка завышены за счет газа. Выше уже было показано, что можно получать такие завышения, пользуясь не слишком чистым газом. Данные работы [9], точка 7, лежат еще выше, и в этом помимо газа может быть повинен и натрий, содержание которого в исследованном калии доходило до 3%.

В таблице приведены экспериментальные данные всех серий. Опытные точки, полученные в атмосфере насыщенного пара могут быть в первом приближении описаны линейным уравнением.

$$\sigma = 76.8 - 0.0703 (t - 400^\circ) \text{ дин/см}$$

пригодным от 400 до 1120° С. Среднеквадратичное отклонение от этого уравнения составляет 1.8%. При внимательном рассмотрении расположения экспериментальных точек можно заметить, что они более точно должны описываться вогнутой кривой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ж и в о в В. Г. Определение поверхностного натяжения расплавленных алюминия, магния, натрия и калия. Тр. Всес. алюмин.-магн. ин-та, 1937, т. 14, 99.
2. Q u i n c k e G. Ueber die Capillaritätsconstanten geschmolzener Körper. Ann. Physik., 1868, Bd 135, S. 621.
3. Q u a r t e r m a n L. A., P r i m a k W. L. The capillary rise contact angle and surface tension of potassium. J. Amer. Chem. Soc., 1950, vol. 32, No. 7, p. 3035.
4. T a y l o r I. W. The surface energies of the alkali metals. Philos. Mag, 1955, vol. 46, No. 379.
5. C o o k I. W. Proc. of high-temperature liquid-metall heat transfer technology meeting, ORNL-3605, 1964, No. 1, 66.
6. B o n i l l a G. F. High-temperature thermal properties of gases and vapors progress Rept. Mar., 1965, 2660—16.
7. B o h d a n s k y J., S c h i n s H. E. J. The surface tension of the Alkali Metals J. Inorg. and Nucl. Chem., 1967, vol. 29, No. 9.
8. G e r m e r D., M a y e r H. Messung der Oberflächenspannung der flüssigen Alkalimetalle in Ultra-Hochvakuum. Z., Physik, 1968, Bd 210, H. 4.
9. С о л о в ъ в А. Н., М а к а р о в а О. П., К и р и я н е н к о А. А. Экспериментальное исследование поверхностного натяжения расплавленных щелочных металлов. Сб. «Исследования теплофизических свойств веществ», Новосибирск, «Наука», 1967.
10. С о л о в ъ в А. Н., К и р и я н е н к о А. А. Комбинированный метод измерения поверхностного натяжения расплавов. Сб. «Поверхностные явления в расплавах», Киев, «Наукова думка», 1968.
11. A d d i s o n C. C., A d d i s o n W. E., K e r r i d g e D. H., L e w i s J. Liquid Metals, pt2. The Surface tension of liquid sodium: the drop-volume technique. J. Chem. Soc., 1955, No. 7.

Замечания к статье А. С. Васильковой, Л. И. Колониной, А. Д. Лебедева, В. Я. Смолякова Распределение напряженности поля по длине продольно-обдуваемой дуги в плазматроне постоянного тока (ПМТФ, 1967 № 1)

В статье сделана попытка теоретического расчета напряженности электрического поля E и объяснения ее возрастания вдоль канала. При этом авторами допущены следующие ошибки.

1. В уравнении сохранения энергии (4.1) мощность σE^2 единицы объема дуги приравнена потере тепла Q_k через поверхность единицы длины дуги. Эти величины имеют различные размерности, и формулы, полученные на основе использования (4.1), ошибочны. Выражение (4.1) нужно заменить на уравнение

$$\frac{\pi d_a^2}{4} \sigma E^2 = Q_k$$

Здесь σ — электропроводность плазмы, d_a — диаметр столба дуги.

2. Авторы предполагают температуру плазмы T_a внутри дуги и диаметр столба дуги d_a постоянными, а затем с помощью формулы (4.5) пытаются исследовать изменение E вдоль канала. Такая постановка задачи некорректна, так как постоянство T_a (следовательно и σ , как считают авторы) и d_a (ток дуги постоянен вдоль канала) означает постоянство E , что непосредственно вытекает из закона Ома

$$I = \frac{\pi d_a^2}{4} \sigma E$$

В силу этого и замечания 1 приведенные в статье расчеты E , графики и выводы ошибочны.

Одним из примеров несостоятельности описанных в статье результатов является фиг. 5. Из фиг. 5 следует, что чем выше T_a при заданных d_a и I , тем больше значение E . В действительности, как это видно из закона Ома, имеет место обратная картина.

В. Е. Ионин