

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ РУБИДИЯ ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ

В. Н. Генрих, А. Б. Каплун

(Новосибирск)

Исследована вязкость рубидия высокой чистоты (99.997%) вибрационным методом. Вязкость определялась по амплитуде вынужденных колебаний тонкой пластинки, погруженной в расплавленный рубидий. Измеренные значения вязкости лежат на 15% ниже литературных данных. Температурный ход вязкости рубидия описывается экспоненциальной зависимостью; никаких аномалий температурного хода вплоть до затвердевания не обнаружено. Исследовано влияние воздуха на вязкость рубидия. С увеличением концентрации воздуха в атмосфере над расплавом вязкость рубидия возрастала на несколько десятков процентов за счет растворения в рубидии кислорода воздуха. Увеличению вязкости на 20% соответствует концентрация кислорода в рубидии 0.15% (вес.).

Вязкость технического рубидия исследовалась при температуре от 250° С до точки затвердевания. При низких температурах (<50° С) обнаружено резкое уменьшение («завал») амплитуды колебаний за счет выпадения на поверхность пластины примесей из расплава. Изменение количества примесей в расплаве вызывает изменение температуры начала и глубины завала.

Проведено качественное изучение влияния азота, водорода и кислорода на вязкость технического рубидия.

Исследование поведения различных физических свойств жидкости вблизи температуры затвердевания представляет большой интерес. Аномальное поведение температурной зависимости электропроводности, вязкости, плотности и других структурно-чувствительных свойств в области кристаллизации может свидетельствовать о структурных перестройках в жидкости, о так называемых явлениях «предкристаллизации» и «послеплавления». Поведение структурно-чувствительных свойств жидких металлов, и в частности вязкости, изучено явно недостаточно. Сведения о наличии аномалий температурного хода вязкости противоречивы, и в большинстве случаев экспериментальные данные по вязкости жидких металлов относятся к значениям температуры, которые на 10—20° С выше температуры точки плавления.

Применение вибрационного метода измерения вязкости открывает новые возможности в исследовании вязкости жидких металлов. При сравнительно высокой точности измерений (1.5—3%) метод является непрерывным и автоматическим. Это позволяет тщательно исследовать вязкость жидкого металла в области кристаллизации и непосредственно при температуре кристаллизации.

Вязкость определяется по амплитуде вынужденных колебаний тонкой пластинки, подвешенной на упругом подвесе и погруженной в исследуемую жидкость.

Расчетная формула имеет вид

$$\sqrt{\rho\eta} = C_1/A - C_2$$

Здесь η — вязкость жидкости, ρ — ее плотность, A — амплитуда колебаний, C_1 и C_2 — постоянные прибора, определяемые при градуировке.

Теория вибрационного метода измерения вязкости жидкостей, электрическая измерительная схема и методика измерений описаны ранее [1—3].

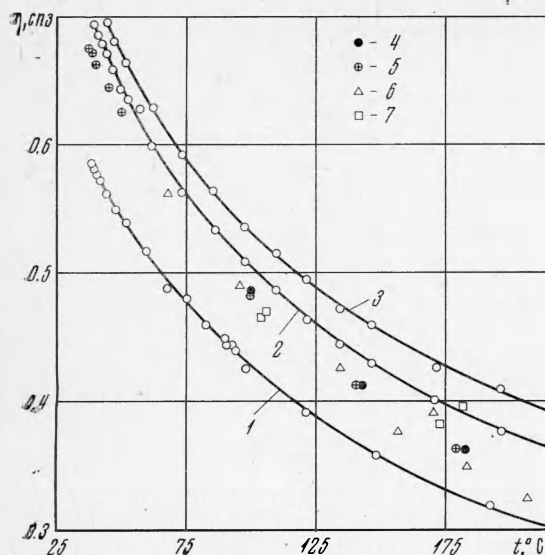
Исследование вязкости чистого рубидия. Исследовался рубидий с содержанием основного вещества не менее 99.997%. Основные металлические примеси: Na < 0.00018%, K < 0.0007%, Cs < 0.0017%, Ca < 0.001%.

Заполнение рабочего объема вискозиметра исследуемым металлом осуществлялось из шифонного дозатора, соединенного с рабочим объемом системой капилляров и вентиляей.

Заполнение дозатора исследуемым металлом производилось путем вакуумной дистилляции при давлении $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. из вспомогательного сосуда. Во вспомогательный сосуд закладывались ампулы с рубидием, которые затем разбивались специальным устройством.

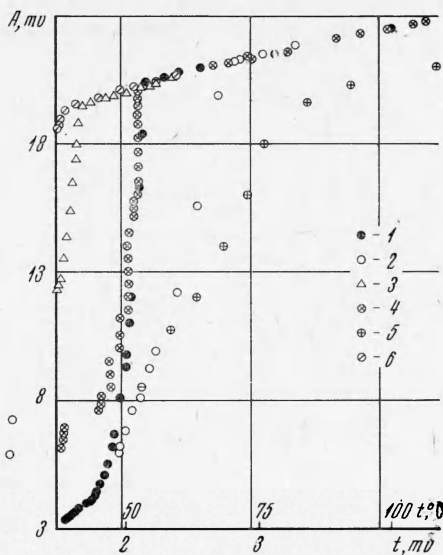
Измерения вязкости рубидия проводились в атмосфере гелия высокой чистоты с содержанием примесей не более 0.025% при давлении 1.15 ат. В этом эксперименте произведен замер 24 точек в стационарном режиме в интервале температур от температуры плавления до 323° С. От 323 до 90° С температура устанавливалась с помощью печи сопротивления, от 90° С до затвердевания — с помощью жидкостного термостага. Время выдержки на одной точке 10—20 мин, полное время измерения 8 час. Измерения проводились как при повышении, так и при понижении температуры.

Температура затвердевания жидкого рубидия определялась по срыву колебаний зонда. После затвердевания при температуре 38.5° С наблюдалось повышение температуры до 39° С, что свидетельствует о переохлаждении жидкого рубидия. Температура плавления рубидия $39 \pm 0.1^\circ$ С совпадает с литературными данными [4].



Фиг. 1

Фиг. 1. Вязкость чистого рубидия; 1 — в атмосфере гелия, 2 — гелий + 0.05 атм воздуха, 3 — гелий + 0.1 атм воздуха, 4 — данные [5], 5 — данные [6], 6 — данные [7] (первая серия), 7 — данные [7] (вторая серия)



Фиг. 2

Фиг. 2. Зависимость амплитуды колебаний зонда от температуры расплава; 1 — первая серия (охлаждение), 2 — вторая серия (нагрев), 3 — вторая серия (охлаждение), 4 — третья серия (охлаждение), 5 — третья серия (нагрев), 6 — четвертая серия (охлаждение)

На фиг. 1 приведены результаты проведенных измерений вязкости рубидия (кривая 1) и данные других авторов. Среднее отклонение экспериментальных значений вязкости от усредняющей кривой $\pm 0.4\%$. Для расчета вязкости использовались данные по плотности рубидия из работы [5].

Точность измерения с учетом погрешности тарировки и вносимых поправок $\pm 3\%$. Экспериментальные данные хорошо описываются экспоненциальной зависимостью (η в *спз*, T в $^{\circ}\text{K}$)

$$\lg \eta = -2.401 + 582.1/T$$

Никаких аномалий температурного хода вязкости во всем исследованном интервале температур вплоть до затвердевания не обнаружено.

Полученные результаты по вязкости жидкого рубидия в исследованном интервале температур оказываются на $\approx 15\%$ ниже данных других авторов. Андраде и Добс [6] исследовали рубидий чистоты 99.8% методом затухающих колебаний сферы, Виверфорд и др. [7] исследовали вязкость рубидия чистоты 99.9% с помощью капиллярного вискозиметра, В.А. Фомин [5] исследовал рубидий чистоты 98% методом крутильных колебаний цилиндрического стаканчика. Данные этих авторов согласуются между собой с точностью до $\pm 5\%$.

Анализ методики эксперимента этих авторов показал, что в процессе подготовки металла к исследованию и в самом эксперименте возможно попадание воздуха в исследуемый металл.

Авторы, кроме [7], не предпринимали специальных мер для очистки от газовых примесей исходного образца металла и не проводили анализ на газовые примеси. Эти примеси, в частности кислород воздуха, и могут быть причиной расхождений наших данных с литературными.

Для выяснения вопроса о влиянии воздуха на вязкость рубидия в атмосферу над металлом при температуре 35°C был введен воздух в количестве, вызвавшем увеличение давления над расплавом на 0.05 атм. Полное растворение кислорода воздуха в рубидий соответствует концентрации кислорода 0.15% (вес). Далее металл в течение двух часов разогревался до 300°C . Измерения проводились при медленном охлаждении от 220°C до температуры затвердевания. Всего было снято 21 точка за 1 час 20 мин.

Температура затвердевания в этой серии измерений понизилась до 37,2° С. Переохлаждение исчезло. Вязкость увеличилась на 20% и ее значения совпали с литературными данными (фиг. 1, кривая 2).

Повторный запуск воздуха в установку, соответствующий концентрации кислорода в рубидии 0,3% (вес), еще на 10% увеличил вязкость рубидия (кривая 3), так что результаты последней серии лежат выше всех известных данных. Температура затвердевания понизилась до 35° С, переохлаждения не наблюдалось.

Последующие заполнения установки воздухом привели к дальнейшему увеличению вязкости и понижению температуры затвердевания. Дальнейшие эксперименты позволили установить, что азот в указанном интервале температур не влияет на вязкость рубидия. Поэтому увеличение вязкости рубидия и понижение точки затвердевания объясняется влиянием кислорода воздуха.

Вязкость технического рубидия. Исследовалась вязкость рубидия с примесями марки «чистый» содержанием основного вещества не менее 98,0%. Состав металлических примесей (анализ партии): Na < 0,1%, K < 1%, Cs < 1%, Ca < 0,1%.

Заполнение тигля жидким металлом, в котором производилось измерение вязкости, как и ранее, осуществлялось из сильфонного дозатора. Заполнение дозатора производилось из вспомогательного сосуда через пористый фильтр из нержавеющей стали.

В связи с тем, что рубидий перед заполнением не подвергался специальной очистке, в нем могут присутствовать неметаллические примеси — нитриды, гидриды, окислы и т. д. Поэтому в момент заполнения тигля металлом из дозатора температура в тигле поддерживалась равной 150—250° С, чтобы по возможности растворить примеси и смочить зонд.

Исследования проводились в различных режимах при медленном и быстром охлаждении и нагревании и по стационарным точкам. Варьировалась также максимальная температура исследуемого расплава и температура дозатора, из которого осуществлялось заполнение металлом перед началом каждой серии измерений. Режим измерений приведен в таблице.

	Режим	T_{-} , °С	T_{\max} , °С	T^{*} , °С	T_{*} , °С
1	Охлаждение 0,2 °С/мин	100	200	55	38
2	Нагрев по стац. точкам 15 мин/точку	100	200	70	—
3	Охлаждение 0,2 °С/мин	43	100	43	37,8
4	Охлаждение по стац. точкам 20 ÷ 60 мин/точку	100	200	54	37,8
5	Нагрев 8 ÷ 10 °С/мин	100	250	150	—
6	Охлаждение 4 °С/мин	38,5	200	—	37,9

Здесь нумерация соответствует фиг. 2 и приняты следующие обозначения: T_{-} — температура дозатора, T_{*} — температура начала выпадения или окончания растворения твердой фазы в расплаве, T^{*} — температура затвердевания (все °С), T_{\max} — максимальная температура расплава

В первой серии измерений при температурах ниже 55° С наблюдалось резкое уменьшение амплитуды колебаний (фиг. 2). Это уменьшение может быть обусловлено либо увеличением вязкости в 20—30 раз, что маловероятно, либо выпадением примесей в виде твердой фазы на поверхность пластины. Для выяснения этого вопроса был проведен специальный эксперимент в тигле со смотровыми окнами, в котором наблюдалось выпадение твердой фазы в виде кристалликов на поверхности тигля и пластины, причем с уменьшением амплитуды колебаний количество выпавших кристалликов увеличивалось.

Кривая нагрева в первой серии измерений строилась по стационарным точкам с выдержкой на каждой температуре 10—15 мин, причем изменение температуры производилось после того, как амплитуда колебаний практически переставала возрастать.

При температурах выше 70° С кривая нагрева совпала с кривой охлаждения. Между кривой охлаждения и кривой нагрева имеет место гистерезис, обусловленный, по-видимому, концентрационным переохлаждением при охлаждении. При увеличении скорости нагрева петля гистерезиса увеличивается (третья серия измерений), так как твердая фаза не успевает растворяться в расплаве.

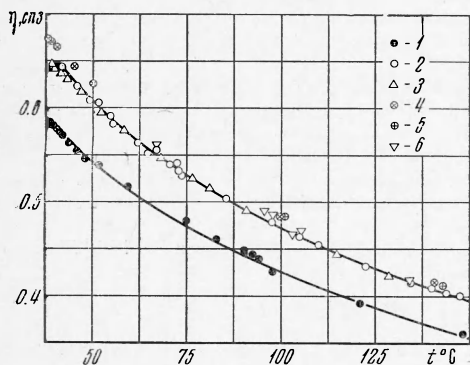
В данном эксперименте имеется возможность изменять концентрацию примесей в исследуемом объеме, осаждая их в дозаторе (вторая, третья и четвертая серии измерений). В последней серии заполнение рабочего объема производилось из дозатора, охлажденного до 38,5° С, так что почти все примеси выпали в дозаторе.

Результаты измерения вязкости технического рубидия, полученные при исследовании двух различных проб металла, взятых из одной партии, приведены на фиг. 3.

После окончания эксперимента металл был введен в дозатор, а выпавший в виде кристалликов осадок был подвергнут химическому анализу. Содержание металлических компонентов в осадке:

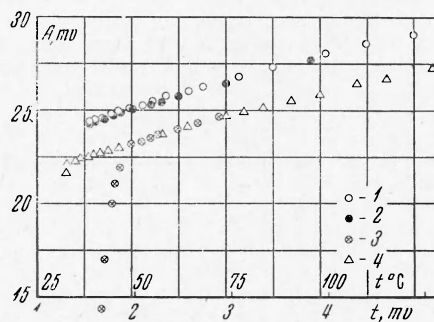
$K < 0.8\%$, $Cs < 0.5\%$, $Na < 0.01\%$, $Ca < 0.001\%$ и рубидий не менее 98.7% — соответствует исходному составу исследуемого металла.

Исследование влияния газовых примесей на вязкость технического рубидия. Сведения о растворимости газов и образовании химических соединений со щелочными металлами, и в особенности с рубидием, крайне скудны [8, 9]. Наиболее вероятными газовыми примесями являются, по-видимому, соединения рубидия или присутствующих



Фиг. 3

Фиг. 3. Вязкость технического рубидия; 1 — чистый рубидий (данная работа), 2 — технический рубидий (первая проба), 3 — технический рубидий (вторая проба), 4 — данные [6], 5 — данные [6], 6 — данные [7]



Фиг. 4

Фиг. 4. Зависимость амплитуды колебаний зонда от температуры жидкого рубидия; 1 — первая серия, 2 — вторая серия, 3 — третья серия, 4 — четвертая серия

в нем металлических примесей с водородом, азотом и кислородом. В данной работе исследовалось влияние этих газов на вязкость технического рубидия.

Исследование вязкости рубидия проводилось в тигле со смотровыми окнами.

Заполнение металлом производилось из дозатора, охлажденного до температуры, близкой к температуре затвердевания рубидия, для того чтобы избавиться от уже имеющихся в нем примесей, а газ подавался в объем над расплавом. Количество вводимого газа определялось по увеличению давления в объеме, а наличие или отсутствие растворения газа в металле — по изменению давления в системе в зависимости от времени. Уменьшение давления в объеме над расплавом до первоначального свидетельствует о полной растворимости газа в металле.

Водород. Давление водорода в объеме над расплавом равнялось 0.25 ат . Водород вводился при температуре расплава 46°C , а затем температура расплава увеличивалась до 200°C . Сразу после введения водорода на поверхности расплава наблюдалось образование плотной пленки, которая, по-видимому, препятствовала дальнейшему растворению водорода в металле. Поэтому через 30 час после начала эксперимента гелиево-водородная смесь была выкачана из объема над расплавом и заменена чистым гелием. После прогрева расплава в течение двух часов при температуре 300°C гидридная пленка на поверхности полностью растворилась в расплаве.

Было проведено несколько серий измерений зависимости амплитуды колебаний пластинки от температуры расплава в различных режимах измерений. Вид этих зависимостей оказался идентичным виду кривых, изображенных на фиг. 2, что свидетельствует о том, что в техническом рубидии основной газовой примесью является водород.

Растворение водорода в рубидии не вызывает увеличения вязкости и не смещает температуру затвердевания расплава.

Азот. Перед введением азота расплав был выведен из тигля в дозатор. В дозаторе было проведено осаждение примесей, после чего тигель вновь был заполнен металлом. Зависимость амплитуды колебаний пластинки от температуры расплава, очищенного таким способом от примесей, никаких аномалий не имеет вплоть до затвердевания (фиг. 4, первая серия).

Азот был введен в объем над расплавом при температуре металла 215°C . Вся кривая (вторая серия измерений) от 215°C до затвердевания снималась 2 час . За все время эксперимента с азотом поверхность металла оставалась зеркально чистой, за время изменений давление газа в установке не изменялось.

Как видно из фигуры, вторая серия измерений совпала с первой, т. е. вязкость во всем исследованном интервале температур не изменялась при введении в атмосферу над расплавом добавок азота. Это свидетельствует о том, что азот при указанных температурах слабо растворяется в рубидии и не образует с рубидием или с примесями щелочных металлов в нем химических соединений.

Кислород. Кислород вводился в объем над расплавом при температуре последнего 200°C . Давление кислорода равнялось 0.1 ат , что соответствует 0.3 г . Кислород полностью растворился в металле примерно через 10 час . Концентрация кислорода, растворенного в металле, составляет 1% (вес).

Измерение амплитуды колебаний (фиг. 4, третья серия) осуществлялось в режиме свободного охлаждения, скорость изменения температуры $0.3 \div 1^\circ\text{C/мин}$. Амплитуда колебаний уменьшилась на $8 \div 10\%$, что соответствует увеличению вязкости расплава на 20% .

При 50°C наблюдалось резкое уменьшение амплитуды колебаний, и в этот момент на поверхности расплава появилась окисная пленка. Амплитуда колебаний в этой серии измерений плавно уменьшалась до нуля при полном затвердевании. Температура затвердевания уменьшилась на 6°C и равнялась 32°C .

При быстром охлаждении — до 3°C/мин (четвертая серия) — окислы не успевают выпасть из расплава, и аномалий исследуемой зависимости не наблюдалось.

Поступила 6 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьев А. Н., Каплун А. Б. О вибрационном методе измерения вязкости жидкостей, Теплофизика высоких температур, 1965, т. 3, вып. 1.
2. Соловьев А. Н., Каплун А. Б., Генрих В. Н. Вибрационный метод измерения вязкости жидких металлов при высоких температурах. В сб. «Исследования при высоких температурах», Новосибирск, «Наука», 1966, стр. 89—100.
3. Генрих В. Н., Каплун А. Б., Соловьев А. Н. Исследование вязкости жидкостей вибрационным методом. В сб. «Исследования теплофизических свойств веществ», Новосибирск, «Наука», 1967, стр. 112—136.
4. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Физматгиз, 1963.
5. Шильрайн Э. Э., Солдатенко Ю. А., Якимович К. А., Фомин В. А. и др. Экспериментальное исследование теплофизических и электрофизических свойств жидких щелочных металлов при высоких температурах. Теплофизика высоких температур, 1965, т. 3, вып. 6.
6. Andrade E. N. da C., Dobbis E. R. The viscosities of liquid lithium, rubidium and caesium. Proc. Roy. Soc., Ser. A., 1952, vol. 211, No. 1104.
7. Weatherford W. D. Jr., Johnston R. K., Valtierra M. L. Kinematic viscosity of liquid rubidium from 67 to 688°C . J. Chem. Engng. Data, 1964, vol. 9, No. 4.
8. Галактионов А. А. Водород в металлах. М., «Металлургия», 1967.
9. «Рубидий». Сб. перев., М., Изд-во иностр. лит., 1959.

ИОНИЗАЦИОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ЗА УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ В АЗОТЕ ПРИ СКОРОСТЯХ $17\text{--}25\text{ км/сек}$

М. Б. Железняк (Москва)

Получены профили концентраций компонент и температур тяжелых частиц и электронов. Определяются времена релаксации ионов азота и электронов.

Ионизационная релаксация за ударными волнами в воздухе рассматривалась в работах [1—4]. В [2] была предсказана, а затем подтверждена экспериментом [5] немонотонная зависимость времени ионизации от скорости v_s ударной волны. Немонотонность возникает при $v_s \approx 9.5\text{ км/сек}$, когда ионизованные компоненты начинают вносить существенный вклад в энтальпию равновесного газа.

1. Состояние газа за фронтом волны описывается системой уравнений кинетики и уравнений, выражающих законы сохранения потоков массы, импульса и энергии. Релаксация в азоте при скоростях $v_s \approx 20\text{ км/сек}$ практически происходит в атомарном газе вследствие полной диссоциации молекул N_2 в скачке уплотнения. Уравнения кинетики записывались для N , N^+ , N^{+2} , а также для поступательной температуры тяжелых частиц T_a и температуры электронов T_e .