

Здесь n принимает целые положительные значения. При перетоке жидкости по всей протяженности слабопроницаемого слоя ($a_1 = 0$, $a_2 = L$, ..., $a_{2n} = a_{2n-1}$) будем иметь ранее полученное решение [2]

$$p_{\infty}(t) = \frac{p_*}{3 + \alpha L^2} \left(3 - \frac{\alpha L^2}{2} \right) \left[1 - \exp \frac{-(\alpha L^2 + 3) \kappa t}{L^2} \right] \quad (28)$$

Если же связь между эксплуатируемым и лежащим выше пластами отсутствует, то формула (28) принимает вид

$$p_{\infty} = p_* \left(1 - \exp \frac{-3\kappa t}{L^2} \right)$$

Таким образом, получены простые формулы для определения положения подвижной границы в любой момент и изменения давления на внешней непроницаемой границе. Автор благодарит М. А. Гусейн-заде за обсуждение результатов работы.

Поступила 23 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Полубаринова - Кочина П. Я. Теория движения грунтовых вод. М., Гостехиздат, 1952.
2. Гусейн-заде М. А. Особенности движения жидкости в неоднородном пласте. М., «Недра», 1965.
3. Баренблатт Г. И. О некоторых приближенных методах в теории одномерной неустановившейся фильтрации жидкости при упругом режиме. Изв. АН СССР, ОТН, 1954, № 9.
4. Щелкачев В. Н. Разработка нефтеводоносных пластов при упругом режиме. М., Гостоптехиздат, 1959.
5. Волынский Б. А., Бухман В. Е. Модели для решения краевых задач. М., Физматгиз, 1960.
6. Гулиев М. А. К приближенному решению и электрическому моделированию задачи о течении жидкости в многослойной среде, разделяемой локально-проницаемыми зонами. Докл. АН АзербССР, 1968, т. 24, № 7.
7. Гулиев М. А. О неустановившемся плоско-параллельном течении жидкости в неоднородном пласте. Изв. вузов, Нефть и газ, 1966, № 9.
8. Полубаринова - Кочина П. Я. О радиусе влияния скважины. Изв. СО АН СССР, 1960, № 5.
9. Гусейнов Г. П., Вагабова Н. Р. Приближенный метод решения задач перетока из одного горизонта в другой через малопроницаемые перегородки при нестационарной фильтрации. Изв. АН АзербССР, Сер. физ.-техн. и матем. н., 1965, № 6.
10. Гулиев М. А. Исследование неустановившегося течения жидкости в неоднородном пласте. Изв. АН АзербССР, Сер. физ.-техн. и матем. н., 1964, № 1.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ЧЕРЕЗ ТОЧКУ ПЛАВЛЕНИЯ

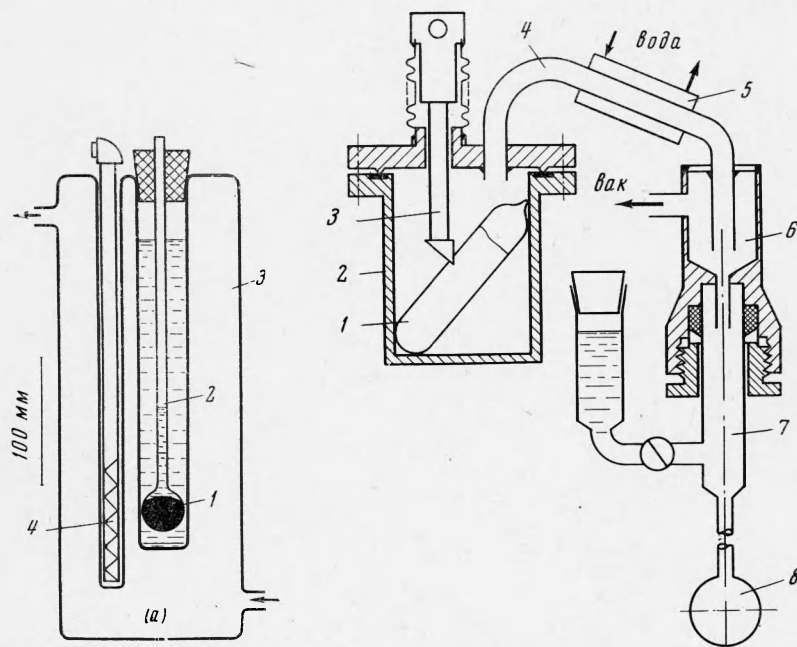
А. С. Басин, С. П. Волчкова, А. Н. Соловьев

(Новосибирск)

Плотность и тепловое расширение легкоплавких и, в частности, щелочных металлов вблизи точки фазового перехода «плавление — затвердевание» исследовались неоднократно [1]. Однако в большинстве случаев проводились исследования либо твердой, либо только жидкой фаз, и поэтому на разных образцах веществ. Если учесть к тому же, что составы образцов, исследовавшихся разными авторами, существенно различаются и что количество замеров в непосредственной близости к точке плавления обычно недостаточно для обеспечения высокой точности измерений температурных и других зависимостей, то, естественно, подробной информации об изменениях плотности при плавлении — затвердевании щелочных и большинства других металлов почти нет.

В данной работе представлены результаты исследований плотности чистых рубидия и галлия, а также ряда образцов калия, рубидия и цезия с примесями в окрестности точки плавления. Для исследований применен метод дилатометра с промежуточной средой, аналогичный методу пикнометра для измерения плотности твердых тел [2].

Этот метод использовался, например, еще Экардтом и Граефом [3] для исследования теплового расширения жидкого цезия, и является почти единственным методом, позволяющим провести равноточные измерения для жидкой и твердой фаз одного и того же образца.



Фиг. 1

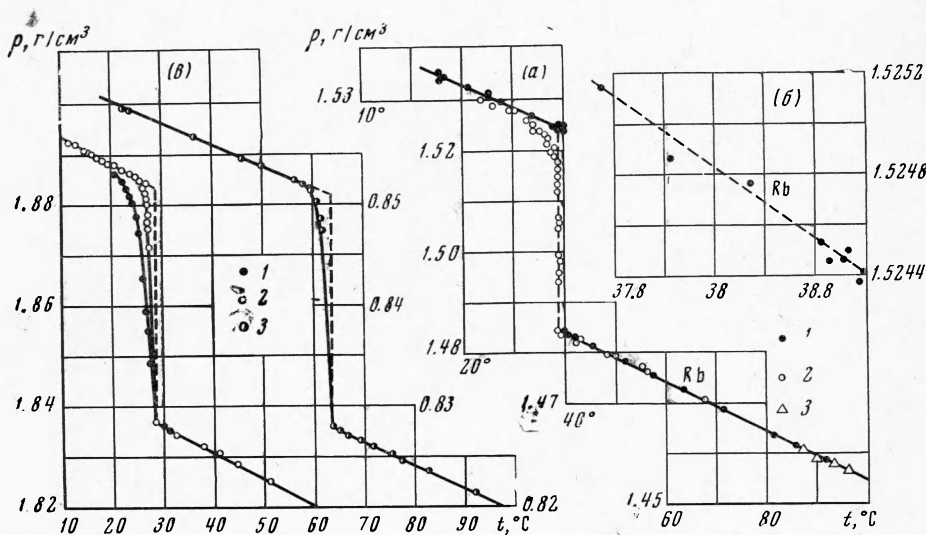
1. Большая часть опытов была проведена методом жидкостного дилатометра с обезгаженным вакуумным маслом ВМ-1 в качестве промежуточной среды. Схема рабочей аппаратуры, изготовлявшейся из молибденового стекла, приведена на фиг. 1, а. Резервуар дилатометра 1 ($20 \div 25 \text{ см}^3$) примерно на $\frac{4}{5}$ объема заполнялся металлом, а поверх металла в резервуар и расширительную трубку 2 ($\phi 4 \text{ мм}$) заливалось (под вакуумом) масло. Подготовленный таким образом дилатометр монтировался в масляной (ВМ-1) ванне 3 термостатирующей рубашки 5, которая обогревалась водой от термостата типа У-10. Температура в опытах измерялась с помощью термометра сопротивления 4 типа ТСН-1 с $R_0 = 100 \text{ ом}$, а изменения положения уровня жидкости в расширительной трубке при изменениях объема образца — катетометром типа КМ-6 с использованием двух рисок на наружной поверхности расширительной трубки в качестве опорных линий. Погрешность измерений положения уровня при $5 \div 7$ отсчетах относительно обеих опорных линий не превышала $\pm 0.01 \text{ мм}$.

Второй образец рубидия (табл. 1 и фиг. 2) исследовался в газовом дилатометре с гелием в качестве промежуточной среды, основанном на принципе измерения изменений давления газа над образцом металла с помощью дифференциального манометра, помещенного в тот же термостат вместе с компенсирующим резервуаром.

2. Калибровка основного объема дилатометров производилась в этой же аппаратуре с использованием дважды дистиллированной воды. Для взвешивания применялись весы типа АДВ-200. Плотность воды в расчетах объема принималась по данным [4], коэффициент линейного расширения стекла — по данным [5]. Проводились также тарировки дилатометров и расширительных трубок по маслу во всем рабочем интервале температур, причем для этого была измерена специально температурная зависимость плотности наличного масла ВМ-1 в дилатометре с прокалброванными капилляром. При тарировках было установлено, что дополнительная погрешность от пленки масла, остающейся на стенках трубок, не превышает 0.001% при обычной очистке поверхности

стекла. Максимальная погрешность измерений объема дилатометров составляла не более $\pm 0.01\%$. В использованных дилатометрах зависимость высоты столба жидкости от объема была практически линейной; среднеквадратичное отклонение тарировочных точек от интерполирующей прямой составляло не более 0.005% .

3. Заправка дилатометров металлами (калий и первые образцы рубидия и цезия) производилась через расширительную трубку с помощью вакуумной дистилляции. Схема установки приведена на фиг. 1, б. Для заполнения к расширительной трубке припаивалось дополнительное устройство 7, с помощью которого дилатометр подсоединялся к дистиллятору. Стеклоанальная ампула с металлом 1 помещалась в кипятыльник 2 и после достижения во всей системе вакуума $\sim 10^{-6}$ мм рт. ст. разбивалась бойком 3. Пары метал-



Фиг. 2

ла выходили по трубке 4 и конденсировались около холодильника 5. Жидкий металл стекал через промежуточный объем 6 в дилатометр 8. Промежуточный объем и дилатометр прогревались дополнительно. Сразу после окончания дистилляции в дилатометр заливалось вакуумное масло из сосуда 7. Металл в процессе заполнения мог соприкасаться только с нержавеющей сталью и стеклом.

Вторые образцы рубидия и цезия, а также галлий были заправлены в дилатометр через капилляр из нержавеющей стали — из промежуточного плавителя, где металл находился под слоем масла.

4. Методика подготовки дилатометрических экспериментов исключала надежное измерение массы образцов щелочных металлов, поэтому в экспериментах исследовались лишь относительные изменения объема образцов, а в расчетах величин плотности необходимо было использовать опорное значение ее при какой-либо температуре.

Для измерения опорного значения плотности жидкого рубидия (с чистотой 99.98% аналогичен образцу 1) был использован стеклянный капиллярный ($\varnothing 1$ мм) пикнометр. Измерения проводились с той же аппаратурой. Пикнометр калибровался до опыта по ртути. Плотность ртути в расчетах принималась по данным [4]. Заправка пикнометра была осуществлена также через капилляр дистилляцией. После заполнения пикнометр отпаивался от системы заполнения (под вакуумом) в верхней части капилляра. Масса металла была определена после измерения температуры заполнения по методике, описанной в [1], т. е. после удаления металла из разрушенного пикнометра. Масса мелких осколков стекла, появляющихся при отламывании капилляра, не превышала 10 мг при массе металла 12.8 г.

Результаты пикнометрического эксперимента приводились ранее в [8] и воспроизведены здесь на графике фиг. 2, а.

Все измерения проводились только в стационарных по температуре режимах как при повышении ее от точки к точке, так и при понижении с многократными переходами через область плавления — кристаллизации. Термостат поддерживал температуру с колебаниями в ± 0.02 град. Замеры температуры и высоты уровня жидкости в расширительной трубке начинались только после стабилизации уровня, на что в области плав-

ления требовалось 3 ÷ 5 час. Воспроизводимость результатов замеров и в тарировочных, и в основных опытах при этом была не хуже 0.005%. Измерительная аппаратура при указанных размерах дилатометров позволяла надежно зафиксировать изменения плотности образцов щелочных металлов в $5 \cdot 10^{-5}$ г/см³ и в $5 \cdot 10^{-4}$ г/см³ для галлия.

5. В табл. 1 приведены данные об исходном составе образцов щелочных металлов, а также массы образцов. Конструкция систем и методика заполнения позволяют предполагать, что в процессе заправки не происходило заметного изменения элементного и количественного состава образцов. Отсутствие систематического расслоения результатов

Таблица 1

Состав образцов щелочных металлов, весовые проценты

Образец	Масса, г	Na	K	Rb	Cs	Ca	Прочие
K	13.8	<1.1	98.5	0.1	0.1	0.1	0.2
Rb1 ¹	19.7	0.003	0.009	99.93	0.001	0.001	0.005
Rb2 ²	14.6	0.1	9.0	>89	1.0	0.1	1.0
Cs1 ³	28.4	<0.003	<0.018	<0.001	99 ²	<0.003	окислы
Cs2 ⁴	24.3	0.05	0.5	1.0	98	0.1	0.5

¹ Анализ партии.

² РЭТУ-118-59.

³ Окислен при заправке.

⁴ РЭТУ-117-59.

замеров указывает, по-видимому, на то, что не происходило заметных изменений состава и в процессе эксперимента. Исследованный образец галлия (55.516 г) содержал 0.01% примесей, в основном алюминий.

Таблица 2

Величина	Rb1	Rb2	Cs1	Cs2	K	Ga
t , °C от	14.6	18	12.7	19	20.0	19.0
t'' , °C до	91.6	66	50.8	32	91.9	79.3
t_* , °C	39.16	38.6	28.5	28.2	63.3	29.80
Δt_* , град	<0.05	>10	~3	~8	~3.5	<0.05
$\delta\rho_*$, %	2.625	—	2.48	—	2.7	—3.39
ρ_* , г/см ³	1.5244	—	1.883	—	0.851	5.895
ρ_*'' , г/см ³	1.4844	—	1.837	—	0.828	6.095
b'	4.40	—	5.16	—	2.1	2.69
b'' , г/см ³ ·град	4.81	4.7	5.29	—	2.4	6.62

Примечание: один штрих относит величину к твердой фазе, два штриха — к жидкой фазе.

Табл. 2 и графиками фиг. 2 представлены основные результаты экспериментов. Для расчетов величин, указанных в таблице и изображенных графически, использовались следующие опорные точки плотности жидкого металла:

а) для Rb в результате пикнометрического опыта

$$\rho_0 = 1.4592 (\pm 0.0006) \text{ г/см}^3 \text{ при } 91.5^\circ \text{ C}$$

б) для Cs расчет по уравнению из работы [6]

$$\rho_0 = 1.837 (\pm 0.005) \text{ г/см}^3 \text{ при } 28.5^\circ \text{ C}$$

в) для K из работы [7]

$$\rho_0 = 0.828 (\pm 0.005) \text{ г/см}^3 \text{ при } 63.5^\circ \text{ C}$$

г) для Ga из работы [8]

$$\rho_0 = 6.095 (\pm 0.003) \text{ г/см}^3 \text{ при } 29.8^\circ \text{ C}$$

Кривые на фиг. 2 показывают, что у загрязненных образцов (которые могут быть квалифицированы и как сплавы) объем слитка при приближении к температуре плавления меняется таким образом, что изменение средней плотности его существенно нелинейно, т. е. существует зона предплавления, увеличивающаяся с уменьшением чистоты образца. За пределами зоны предплавления в исследованных интервалах температур твердого состояния температурные зависимости плотности линейны с погрешностью не выше 0.01%. У высокочистых образцов рубидия и галлия зона предплавления не обнаруживается вплоть до температур, меньших на 0.05 град температуры плавления. Достаточно четко это можно видеть из крупномасштабного графика для рубидия, приведенного в правом верхнем углу фиг. 2, б.

Со стороны жидкой фазы никаких аномалий не обнаружено ни у одного из исследованных образцов вплоть до температур, больших на 0.05 град температуры начала затвердевания, и температурные зависимости линейны в исследованных интервалах с погрешностью также до 0.01%. Не обнаружено также аномалий в температурной зависимости плотности переохладившегося на 14 град жидкого галлия, хотя температурные коэффициенты плотности твердой и жидкой фаз в этой области температур существенно различны. Другие металлы в условиях экспериментов самопроизвольно не переохлаждались.

Некоторая неопределенность в составе образцов Rb2, K, Cs1 и Cs2, а также неопределенность характера влияния примесей на величину плотности не позволяют достаточно надежно определить опорное значение, поэтому плотность образцов Rb и Cs разного состава при температурах начала затвердевания принята приблизительно одинаковой, и графики фиг. 2 для образцов Rb2 и Cs2 имеют чисто иллюстративный характер, показывая относительное изменение плотности твердой фазы у металлов разного состава. Численные результаты экспериментов не выходят за пределы возможных погрешностей работ, указанных в списке литературы и других, однако из-за существенных расхождений в условиях экспериментов данные других авторов не приводятся.

В табл. 2 выписаны величины, которые могли быть определены в экспериментах независимо:

- температура начала затвердевания t_* °C, равная практически температуре плавления для чистых рубидия и галлия;
- величина зоны предплавления Δt_* °C;
- величина скачка плотности в точке плавления относительно плотности твердой фазы $\delta\rho_*$ % (для образцов с примесями плотность твердой фазы при t_* рассчитана по температурному коэффициенту, вычисленному для области за зоной предплавления);
- температурные коэффициенты плотности b , $г/см^3 \cdot град$ для твердой и жидкой фаз;
- указаны также расчетные величины плотности в $г/см^3$ при t_* для твердой и жидкой фаз, которые могут быть использованы в практических целях.

Таблица 3

	t	$\Delta\rho \cdot 10^4$	t	$\Delta\rho \cdot 10^4$	t	$\Delta\rho \cdot 10^4$		t	$\Delta\rho \cdot 10^4$	t	$\Delta\rho \cdot 10^4$	t	$\Delta\rho \cdot 10^4$	
Rb (1)	45.21	220.5	38.99	652.8	56.70	167.5	K	71.5	-18.3	46.4	268.4	62.2	201.1	
	24.22	722.5	38.67	658.7	58.02	161.2		77.7	-33.3	56.4	246.9	23.0	318.2	
	37.06	659.5	38.81	653.4	63.11	137.0		65.8	-5.1	22.4	318.4	61.2	224.1	
	38.55	665.6	38.88	652.7	15.03	752.0		63.3	1.1	75.5	-27.2	60.3	244.1	
	39.11	650.7	39.02	653.1	24.45	714.3		22.7	318.0	82.4	-48.5	57.4	245.6	
	41.28	244.2	39.14	652.2	70.96	98.8		59.6	238.1	91.9	-113.7	20.0	324.1	
	24.62	713.0	26.86	706.5	76.18	74.7		49.9	261.3	69.0	-12.5	61.0	226.1	
	40.12	247.1	39.18	251.6	81.20	49.5		35.8	291.0	62.7	196.1			
	51.25	195.0	37.61	656.8	85.94	27.3								
	39.77	248.0	38.24	655.7	91.58	1.0		Ga	55.87	-180	46.28	-110	29.66	-2004
	39.17	252.7	39.14	657.2	20.28	734.0			19.61	72	31.97	-15	29.71	-2004
	39.46	250.4	39.24	251.0	15.52	755.3			27.57	17	25.52	25	29.75	-2005
	39.12	651.9	32.74	678.8	14.60	761.5			44.36	-97	21.82	56	22.19	-1979
									62.89	-221	15.78	90	21.17	-1972
						71.92	-260		19.56	-1970	39.72	-66		
						50.38	-145		23.84	-1983	48.19	-119		
						18.58	77		28.87	-1995				
						79.27	-307		29.44	-1997				
Cs (1)	30.2	-6.3	26.5	435.6	27.6	1.6								
	20.0	513.6	17.0	527.3	15.8	536.4								
	19.0	518.8	30.8	-10.3	24.7	465.4								
	19.2	516.1	24.0	490.4	24.8	465.7								
	26.8	398.6	23.0	497.0	23.2	495.5								
	17.6	526.2	44.4	-84.2	25.6	466.6								
	27.8	390.6	40.6	-63.6	26.0	451.6								
	19.1	516.9	50.3	-114.9	26.7	405.6								
	18.4	520.3	32.0	-17.6	27.0	348.6								
	25.9	465.6	50.8	-117.1	18.4	520.6								
	24.5	489.3	36.7	-41.3	24.6	486.2								
	24.8	487.1	28.7	-1.1	26.6	413.6								
	25.0	483.9	28.3	355.6	26.4	433.6								
	25.9	458.6	16.5	533.1	13.4	550.0								
29.4	-4.4	27.9	0.6	12.7	551.6									

Дополнительная погрешность измерений (по отношению к погрешности опорных величин плотности) на конец температурного интервала исследований не превышает $\pm 0.05\%$ для рубидия, цезия и галлия и $\pm 0.2\%$ для калия. Погрешность измерения температуры в экспериментах не превышала $+0.03$ град. Однако только у чистых рубидия и галлия t_* определена с погрешностью не выше 0.05 град, так как скачок объема был очень резким. Для образцов, имеющих зону предплавления, t_* определяется с погрешностью в $0.1 \div 0.2$ град. Вероятная погрешность определения температурных коэффициентов плотности b не превышает $\pm 3\%$.

Результаты экспериментов приведены в табл. 3, где

$$\Delta\rho = \rho_t - \rho_0 \quad [g/cm^3]$$

Рассмотрим влияние вакансий на температурные зависимости плотности. При существенном увеличении концентрации вакансий плотность твердой фазы вблизи точки плавления должна была бы уменьшаться быстрее, чем по линейному закону. Однако в опытах с чистым рубидием и галлием подобное явление не обнаруживается, а явление предплавления существует, по-видимому, только у металлов с примесями (сплавов) и объясняется неомогенностью образца в зоне предплавления. При исследовании температурных зависимостей электросопротивления чистых рубидия и галлия [9] также не обнаружено отклонений от линейных зависимостей в пределах 0.05% . Все это свидетельствует либо о том, что концентрация вакансий у этих металлов весьма мала, либо о том, что образование вакансий не приводит к существенному изменению плотности и электропроводности, как это предположено в работе [10], или о том, наконец, что исследованные интервалы температур твердого состояния недостаточно велики для выделения эффекта влияния вакансий.

Поступила 13 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Якимович К. А., Саарс С. Я. Измерение плотности жидкого рубидия вблизи температуры плавления. Теплофизика высоких температур, 1967, т. 5, вып. 3.
2. Кивилис С. Ш. Техника измерения плотности жидкостей и твердых тел. М. Стандартгиз, 1959.
3. Eskardt M., Graefe E. Zur Kenntnis des physikalischen Verhaltens des Cäsiums. Z. Anorg. Chem., 1900, Bd 23, S. 378.
4. Теплофизические свойства веществ. М.—Л., Госэнергоиздат, 1956.
5. Справочник по производству стекла. М., Госстройиздат, 1963, т. 1.
6. Шпильрайн Э. Э., Солдатенко Ю. А., Якимович К. А. и др. Экспериментальное исследование теплофизических и электрофизических свойств щелочных металлов при высоких температурах. Теплофизика высоких температур, 1965, т. 3, вып. 6.
7. Гольцова Е. И. Плотность лития, натрия и калия до $1500-1600^\circ$ С. Теплофизика высоких температур, 1966, т. 4, вып. 3.
8. Басин А. С., Соловьев А. Н. Исследование плотности жидких металлов гамма-методом. В сб.: «Исследования теплофизических свойств веществ», Новосибирск, «Наука», 1967.
9. Семячкин Б. Е., Соловьев А. Н. Экспериментальное исследование электрического сопротивления щелочных металлов. В сб.: «Исследования теплофизических свойств веществ», Новосибирск, «Наука», 1967.
10. Крафтмахер Я. А. Теплоемкость металлов при высоких температурах. Образование вакансий и фазовые переходы второго рода. В сб.: «Работы по физике твердого тела», Новосибирск, «Наука», 1967, вып. 1.