

ПЛОТНОСТЬ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ ГАЛЛИЙ–СВИНЕЦ

Методом “большой лежащей капли” определены значения плотности и поверхностного натяжения галлий–свинцовых расплавов в температурном интервале от 600 до 1000°С. Из вида концентрационной зависимости поверхностного натяжения системы с расщеплением Ga–Pb сделан вывод о преимущественном распределении на границе расплав–пар ионов свинца.

Ключевые слова: расплав, галлий, свинец, плотность, поверхностное натяжение.

Многие легкоплавкие металлы, такие как галлий, свинец, висмут и их сплавы, широко применяются в жидкой фазе в различных областях новой техники, в частности в электронной и атомной промышленности. Поэтому для практического применения важно знать их термодинамические, поверхностные и транспортные свойства при высоких температурах. Возможность использования легкоплавких сплавов галлия и свинца в качестве теплоносителей в ядерных реакторах поднимает вопрос о коррозионной стойкости в них конструкционных элементов, которая во многом зависит от их поверхностных свойств, определяющих концентрацию активных металлов на границах раздела жидкой и твердой фаз.

В работе [1] проведено изучение эффузионным методом Кнудсена термодинамики сплавообразования расплавов системы Ga–Pb при температуре 1100 К. В ней показано, что активности компонентов имеют большое положительное отклонение от закона Рауля. Это свидетельствует о преимущественном взаимодействии одноименных атомов и стремлении системы к расслоению. Такой характер взаимодействия полностью соответствует монотектическому типу диаграммы состояния Ga–Pb.

В настоящей работе приводятся результаты измерения плотности и поверхностного натяжения расплавов системы галлий–свинец, а также данные о виде политерма этих свойств, установленные в рамках метода наименьших квадратов.

Методика исследований. Измерения плотности и поверхностного натяжения расплавов Ga–Pb выполнены методом “большой лежащей капли” [2]. Данный метод предусматривает использование керамических подложек из окиси алюминия. Для принудительного формирования капли строго симметричной формы относительно вертикальной оси так, чтобы сечение капли перпендикулярно этой оси представляло собой правильный круг, подложка имеет сферическое углубление с краями, заточенными на “нож”. Использование таких подложек, кроме того, позволяет увеличить массу образца и таким образом повысить точность измерений.

В экспериментах использованы свинец марки С00 по ГОСТу 22861-93 и галлий марки П10 по ГОСТу 12797-77 с содержанием основного элемента не менее 99.99 мас. %. Чистота металлов была дополнительно проконтролирована с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра “Bruker S4-Explorer”. По результатам данного анализа чистота использованных в работе металлов с точностью 0.001% соответствует стандарту. Помимо этого, с помощью термоанализатора STA 429 F3-Jupiter протестированы температу-

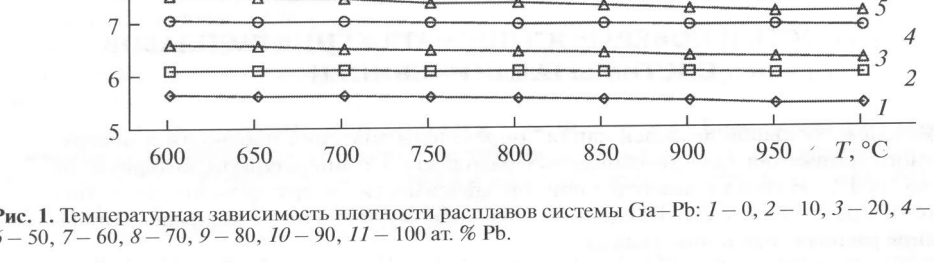


Рис. 1. Температурная зависимость плотности расплавов системы Ga–Pb: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 40, 6 – 50, 7 – 60, 8 – 70, 9 – 80, 10 – 90, 11 – 100 ат. % Pb.

ры плавления исследуемых металлов. Согласно полученным результатам, эти температуры с точностью 0.5°С согласуются со справочными данными [3].

Сплавы Pb–Ga выплавляли в вакууме в кварцевых контейнерах. Состав образцов после выплавки также контролировался аналогично чистым Ga и Pb. Поверхность образцов подвергали механической очистке. Перед опытами образцы хранятся в спирте. Для определения массы образца, обеспечивающего формирование капли правильной формы, использована методика [4], которая была реализована в рамках специально разработанной компьютерной программы.

В экспериментах использовали установку, аналогичную описанной в работе [5]. Перед проведением серии опытов экспериментальную установку вакуумировали до 10⁻⁵ Торр и прогревали до 1500°С в течение часа. После загрузки образца печь вакуумировали до 10⁻⁵ Торр в условиях небольшого прогрева 300–400°С. Затем проводили съемку образца с шагом 50°С и выдержке в течение 5 мин при каждой температуре в интервале от точки плавления до 1000°С. Подложки, использованные в экспериментах, перед опытом промывали спиртом и прокаливали в вакууме при 1000°С. Образец, помещенный в вакуумную камеру на подложку, снимали на цифровую камеру Sony α-100 с 10-мегапиксельной матрицей. Изображение капли обрабатывали по методике Ю. Н. Иващенко [6]. На основе этой методики была разработана компьютерная программа, с помощью которой вычисляли плотность и поверхностное натяжение расплавов.

Результаты исследования плотности. На рис. 1 приведены политермы плотности расплавов системы Ga–Pb в интервале от 600 до 1000°С. Видно, что политермы плотности близки к линейным. Результаты измерения плотности расплавов системы Ga–Pb представлены в табл. 1. Коэффициенты уравнения политермы плотности

$$\rho(\text{кг/м}^3) = A - BT(^\circ\text{C}) \quad (1)$$

и погрешности $\delta\rho$, полученные методом наименьших квадратов с доверительной вероятностью 0.95, приведены в табл. 2.

Настоящее исследование дополняет результаты работы [7] по измерению плотности расплавов чистого галлия и свинца. В [7] плотность галлия измерялась ареометрическим методом при 150–500°С, а свинца – в интервале от температуры плавления до 500°С. На рис. 2 показаны отклонения результатов измерения плотности Ga и Pb настоящей работы $\rho_{\text{экс}}$ от значений плотности $\rho_{\text{ур}}$, аппроксимированной на интервал 600–1000°С при помощи уравнения (1) с параметрами работы [7]: для галлия ($A_{\text{Ga}} = 6101.35 \text{ кг/м}^3$, $B_{\text{Ga}} =$

Плотность и поверхностное натяжение расплавов 49

Таблица 1
Опытные данные по плотности (кг/м³) галлий–свинцового сплава

Pb, ат. %	Температура, °С								
	600.8	639.9	700.7	754.3	800.8	848.3	900.6	946.6	1000.5
0	5699.23	5659.82	5674.11	5645.97	5613.79	5581.09	5539.42	5482.85	5491.52
10	6169.77	6150.06	6157.21	6143.14	6127.05	6110.70	6089.86	6061.58	6065.91
20	6640.31	6603.14	6565.98	6528.82	6491.65	6454.49	6417.33	6380.16	6342.99
30	7099.22	7080.64	7062.05	7043.47	7024.89	7006.31	6987.73	6969.15	6950.56
40	7558.13	7529.99	7506.22	7403.68	7407.23	7343.11	7300.11	7240.12	7214.12
50	8017.01	8002.94	7991.05	7939.78	7941.56	7909.50	7888.00	7858.00	7845.00
60	8475.89	8427.06	8378.22	8329.39	8280.56	8231.72	8182.89	8134.06	8085.23
70	8934.78	8907.45	8880.12	8852.79	8825.45	8798.12	8770.79	8743.45	8716.12
80	9393.68	9339.01	9284.35	9229.68	9175.02	9120.35	9065.68	9011.02	8956.35
90	9898.33	9871.00	9843.66	9816.33	9789.00	9761.66	9734.33	9707.00	9679.67
100	10304.89	10293.42	10207.06	10067.81	10054.13	10056.59	9959.36	9891.65	9804.59

Таблица 2

Параметры уравнения политермы плотности галлий–свинцового сплава

Pb, ат. %	A, кг/м ³	B, кг/(м ³ · °С)	$\delta\rho$, %
0	6045.89	0.5595	0.920
10	6343.10	0.2798	0.420
20	7082.64	0.7395	0.116
30	7320.38	0.3697	0.053
40	8110.24	0.9023	0.579
50	8293.07	0.4511	0.269
60	9057.10	0.9717	0.120
70	9260.10	0.5439	0.063
80	10044.32	1.0878	0.121
90	10223.65	0.5439	0.057
100	11059.25	1.2365	0.760

$= 0.646 \text{ кг/(м}^3 \cdot ^\circ\text{C)}$) и свинца ($A_{\text{Pb}} = 11032.83 \text{ кг/м}^3$, $B_{\text{Pb}} = 1.202 \text{ кг/(м}^3 \cdot ^\circ\text{C)}$). Видно, что эти отклонения не превышают доверительной погрешности, приведенной табл. 2.

Результаты исследования поверхностного натяжения. Результаты измерения поверхностного натяжения σ расплавов системы Ga–Pb при температурах 600–1000°С приведены в табл. 3. Отметим, что существенное отличие от линейного характера имеют политермы с концентрацией свинца 60–80 ат. % (рис. 3). При анализе опытных данных по σ в рамках метода наименьших квадратов использовалось уравнение вида

$$\sigma(\text{мДж/м}^2) = A' - B'T + C'T^2 - D'T^3(^\circ\text{C}). \quad (2)$$

Параметры этого уравнения даны в табл. 4, где приведены также относительные отклонения $\delta\sigma$ для доверительной вероятности 0.95.

50 В. Г. Шевченко, В. П. Ченцов, А. И. Киселев, А. Г. Мозговой

Таблица 3

Опытные данные по поверхностному натяжению (мДж/м²) галлий–свинцового сплава при 600–1000°С

Pb, ат. %	Температура, °С								
	600.8	639.9	700.7	754.3	800.8	848.3	900.6	946.6	1000.5
0	673.15	673.65	668.39	661.62	654.93	652.22	648.27	641.67	639.46
10	583.33	573.20	566.22	554.49	547.34	545.77	535.09	527.18	524.83
20	493.50	472.75	464.04	447.37	439.76	439.32	421.91	412.70	410.21
30	480.55	459.71	450.73	437.20	426.96	426.37	410.58	404.43	395.22
40	467.60	446.68	437.42	427.03	414.16	413.43	399.24	396.17	380.22
50	459.31	443.22	426.89	422.06	408.45	407.28	392.88	389.07	383.07
60	451.02	439.76	416.35	417.09	402.75	401.14	386.51	381.98	385.93
70	464.50	435.59	429.59	422.79	414.53	409.70	395.73	382.20	369.32
80	461.41	431.42	442.83	428.50	426.30	418.26	404.94	382.42	352.72
90	445.81	436.11	417.03	416.86	410.67	402.70	398.27	390.37	377.28
100	410.81	402.64	390.88	392.84	379.11	378.28	375.80	372.15	370.57

Из сравнения относительного отклонения $\delta\rho$ политерм аппроксимировать результаты можно сделать вывод, что линейная зависимость поверхностного натяжения для чистого галлия, квадратичным полиномом – для сплавов с концентрацией свинца 10–50 ат. % Pb и кубическим – с концентрацией свинца от 60 до 100 ат. % Pb.

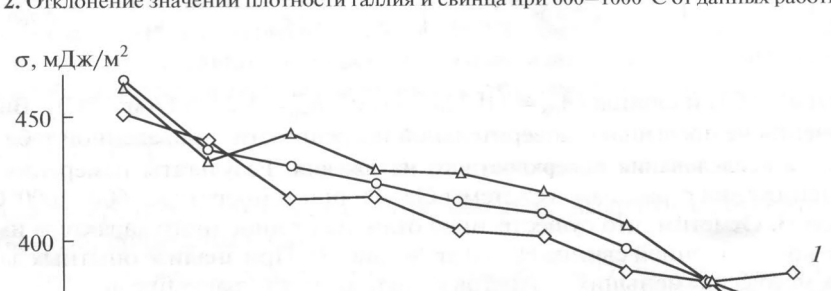


Рис. 2. Отклонение значений плотности галлия и свинца при 600–1000°С от данных работы [7].

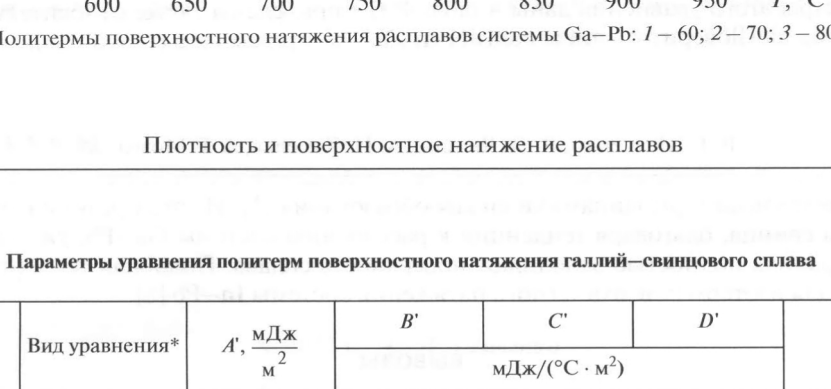


Рис. 3. Политермы поверхностного натяжения расплавов системы Ga–Pb: 1 – 60, 2 – 70, 3 – 80 ат. % Pb.

Плотность и поверхностное натяжение расплавов 51

Таблица 4

Параметры уравнения политермы поверхностного натяжения галлий–свинцового сплава

Pb, ат. %	Вид уравнения*	A', мДж/м ²	B', C', D'			$\delta\sigma$, %
			B'	C'	D'	
0	Линейн.	731.50308	0.093318	0	0	0.640
0	Квадр.	728.64816	0.08583	0.00000	0	0.715
10	Линейн.	668.38528	0.14711	0	0	1.202
10	Квадр.	733.30186	0.31426	0.00010	0	1.042
20	Линейн.	604.82049	0.20042	0	0	3.078
20	Квадр.	739.67518	0.54738	0.00022	0	2.637
30	Линейн.	590.70901	0.19803	0	0	2.713
30	Квадр.	790.94396	0.48164	0.00018	0	2.398
40	Линейн.	576.59747	0.19564	0	0	2.800
40	Квадр.	662.21243	0.41591	0.00014	0	2.765
50	Линейн.	560.34894	0.18222	0	0	2.955
50	Квадр.	707.81661	0.56163	0.00024	0	2.067
60	Кубич.	703.23291	0.51443	0.00009	0.0000001	2.962
70	Квадр.	568.18073	0.18043	-0.00002	0	4.184
70	Кубич.	1773.42239	4.83967	0.00589	0.0000025	3.097
80	Квадр.	249.69135	-6.65172	-0.00055	0	5.685
80	Кубич.	1987.31815	6.05563	0.00796	0.0000035	1.484
90	Квадр.	572.09127	0.25336	0.00006	0	2.620
90	Кубич.	1488.77002	3.79707	0.00455	0.0000019	1.574
100	Квадр.	587.24885	0.41410	0.00020	0	1.937
100	Кубич.	684.71290	0.79088	0.00068	0.0000002	1.920

* Линейн. – линейный вид уравнения, Квадр. – квадратичный, Кубич. – кубический.

На рис. 4 приведена изотерма поверхностного натяжения расплавов системы Ga–Pb при 1100 К. Значение σ галлия резко падает на небольшой степени легирования его свинцом и при концентрации свинца свыше 20 ат. % поверхностное натяжение сплава близко к значению σ свинца. Такой вид изотермы σ подтверждает выводы, сделанные

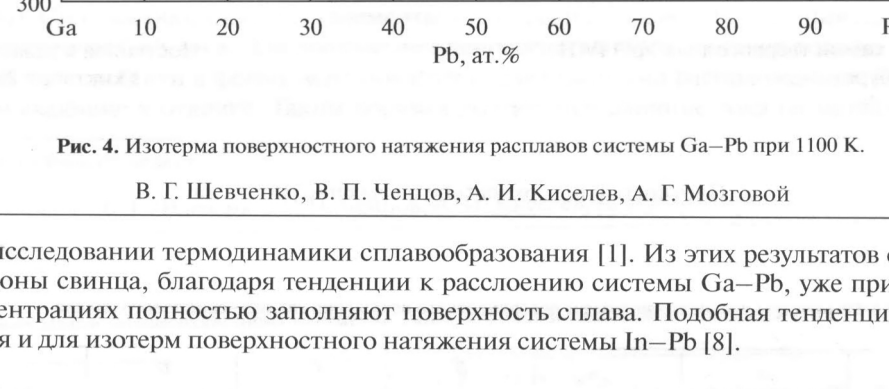


Рис. 4. Изотерма поверхностного натяжения расплавов системы Ga–Pb при 1100 К.

52 В. Г. Шевченко, В. П. Ченцов, А. И. Киселев, А. Г. Мозговой

при исследовании термодинамики сплавообразования [1]. Из этих результатов следует, что ионы свинца, благодаря расслоению системы Ga–Pb, образуются при малых концентрациях, полностью заполняют поверхность сплава. Подобная тенденция отмечается и для изотерм поверхностного натяжения системы In–Pb [8].

ВЫВОДЫ

Небольшие величины избыточной теплоты и энтропии сплавообразования для системы с расслоением Ga–Pb приводит к тому, что концентрационная зависимость плотности незначительно отличается от линейной.

Тенденция к преимущественному взаимодействию однородных ионов в системах с расслоением приводит к тому, что на поверхности расплава Ga–Pb (при концентрации свинца более 20 ат. %) находятся исключительно ионы свинца. При использовании этих расплавов в качестве теплоносителя, этот факт необходимо учитывать при выборе материалов и защитных покрытий контура системы охлаждения реакторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 10-08-00221 и 09-08-01212).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кононенко В. И., Шевченко В. Г., Кузнецов А. Н. Изучение термодинамических свойств сплавов монотектической системы Ga–Pb. – В кн.: Физико-химические исследования жидких металлов и сплавов. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1974, с. 87–92.