

УДК 546.35:536.221

Теплопроводность жидкого рубидия в интервале 312–873 К*

А.Ш. Агажанов, Р.Н. Абдуллаев, Д.А. Самошкин, С.В. Станкус

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: scousekz@gmail.com

Методом лазерной вспышки измерены коэффициенты теплопроводности λ и температуропроводности a жидкого рубидия в интервале температур от точки плавления до 873 К. Погрешность измерений составила 4–6 %. Проведено сравнение данных настоящей работы с результатами других авторов. Получены аппроксимационные уравнения и таблица справочных значений для температурной зависимости λ и a . Рассчитана зависимость числа Лоренца от температуры.

Ключевые слова: рубидий, теплопроводность, температуропроводность, расплав, метод лазерной вспышки, число Лоренца.

Введение

Переносные свойства большинства щелочных металлов исследованы недостаточно подробно. Основная сложность в проведении экспериментов с этими элементами заключается в обеспечении чистоты химически активных образцов и корректного учета тепловых потерь, особенно при высоких температурах. Критический анализ существовавших на 1970 год экспериментальных данных был проведен в монографии [1]. Для жидкого рубидия на тот момент теплопроводность была измерена лишь в трех работах, в одной из которых [2] измерение было выполнено в узком интервале температур и на грязном металле. Обнаружить другие экспериментальные исследования в более поздний период авторам не удалось.

В работе [3] исследовалась теплопроводность жидкого рубидия относительным методом осевого потока тепла. Рабочий участок установки был изготовлен из стали 12Х18Н9Т. Чистота исследуемого рубидия составляла 99,96 вес. %, основные примеси составляли калий, цезий и кальций. Было проведено три серии измерений в интервале 360–1061 К с общим количеством экспериментальных точек, равным 74. Предельная относительная погрешность результатов была оценена авторами в ± 12 %. В работе Никольского Н.А. и Вельтищевой В.А., данные из которой приведены в монографии [1], была измерена теплопроводность жидкого рубидия методом последовательных стационарных состояний в интервале 373–973 К. Максимальную погрешность измеренных значений, которая в большей степени обуславливалась пренебрежением радиальным

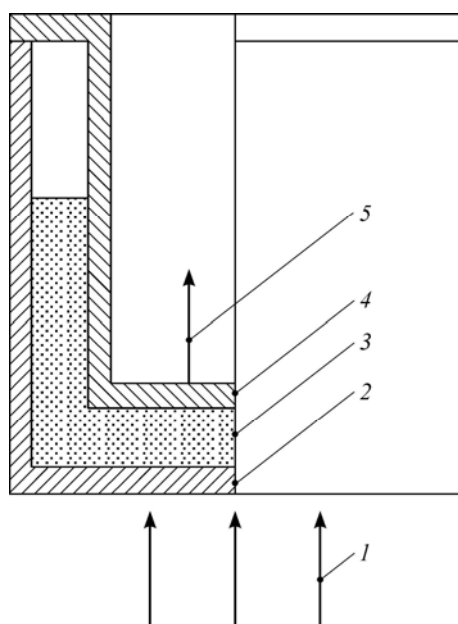
* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-19-10023).

потоком тепла (в расчетах рассматривалась одномерная задача), авторы оценили в 16–20 %. Кроме того, для опытов использовался весьма грязный рубидий с чистотой 95,7 вес. %. Рекомендуемые значения теплопроводности рубидия в справочных изданиях [1, 4–6] в основном опираются на данные работы [3]. Расчет теплопроводности по электросопротивлению на основе закона Видемана–Франца встречается в справочнике [7] и в работах [8–10] и может показаться приемлемым в плане надежности, поскольку для щелочных металлов электросопротивление r имеет более высокую точность измерения, чем коэффициент теплопроводности λ . Однако возникает вопрос о применимости самого закона Видемана–Франца и выборе значения числа Лоренца L .

Целью настоящей работы является получение новых экспериментальных данных по коэффициенту теплопроводности λ расплава рубидия в интервале температур от точки плавления до 873 К с использованием метода лазерной вспышки, который ранее не применялся для исследования теплопроводности щелочных металлов.

Методика и описание эксперимента

Измерение теплопроводности рубидия проводилось методом лазерной вспышки на автоматизированной экспериментальной установке LFA-427. В этом методе одна сторона плоскопараллельного образца нагревается коротким (менее 1 мс) лазерным импульсом, а на противоположной плоскости с помощью детектора регистрируется изменение температуры. Из полученной термограммы разогрева определяется коэффициент температуропроводности. С использованием метода лазерной вспышки авторами была разработана и апробирована методика измерения теплопроводности жидкометаллических образцов [11, 12]. На рис. 1 приведена конструкция измерительной ячейки. Жидкий образец (3) «зажимается» между тиглем (2) и крышкой (4), образуя плоский слой известной толщины. Лазерный импульс (1) нагревает дно измерительной ячейки. Созданный тепловой импульс распространяется вверх через тигель, слой расплава и крышку. Излучение (5) с верхней торцевой поверхности крышки регистрируется ИК-детектором и преобразуется в электрический сигнал. Коэффициент теплопроводности определяется по наилучшему совпадению теоретической и экспериментальной термограмм разогрева верхней поверхности дна крышки. Обработка первичных данных проводилась по трехслойной модели



(тигель–расплав–крышка) на основе разработанного пакета программ [11, 12]. Решалась двумерная задача в цилиндрических координатах. Подгоночными параметрами для расчета служили теплопроводность металла и степень черноты внешних границ ячейки. Степень черноты фактически являлась эффективной величиной, которая отвечала за все тепловые потери, включая кондуктивный и конвективный теплоперенос в окружающую газовую среду. Критерием завершения подгонки являлось минимальное значение среднеквадратичного отклонения рассчитанных и опытных термограмм разогрева верхней поверхности ячейки. При обработке свойства

Рис. 1. Схема измерительной ячейки.

1 — лазерный импульс, 2 — тигель, 3 — исследуемый расплав, 4 — крышка, 5 — регистрируемое излучение.

материала ячейки, такие как плотность, теплоемкость и температуропроводность, а также плотность и теплоемкость исследуемого расплава считались заданными.

В настоящей работе использовалась измерительная ячейка, изготовленная из нержавеющей стали 12X18H10T, температуропроводность которой измерялась в дополнительном эксперименте [13]. Изменение толщины слоя исследуемого расплава учитывалось через тепловое расширение материала измерительной ячейки [14]. Необходимые для обработки значения плотности и теплоемкости стали 12X18H10T и рубидия были взяты из работ [1, 15–17].

Исследуемый рубидий (чистота 99,9 вес. %) был поставлен в запаянных в аргоне стеклянных ампулах. Заполнение ячейки рубидием и последующая ее герметизация аргонно-дуговой сваркой с вольфрамовым электродом проводились в перчаточном боксе. Атмосферой бокса являлся аргон с чистотой 99,998 об. %, который дополнительно очищался прогонкой через губчатый титан, нагретый до 900–1000 К. Высота слоя рубидия определялась по результатам измерений толщин дна тигля и крышки, а также расстояния от дна заваренной ячейки до дна «колодца» в крышке. Использовался электронный длинномер Tesa Digico 10, который дополнительно тарировался по концевым мерам с погрешностью не более 2 мкм. Этот размер, определяемый до и после эксперимента, позволял контролировать толщину зондируемого слоя рубидия. Ячейка устанавливалась в рабочий объем установки LFA-427, который вакуумировался и заполнялся аргоном до давления 0,1 МПа. Температурная программа строилась в режиме охлаждения после нагрева образца до максимальной температуры экспериментов. Измерения при заданной температуре осуществлялись после термостатирования ячейки в серии из трех «выстрелов» лазера. Интервал между «выстрелами» составлял 5 минут. Лазерный импульс (1,064 мкм) твердотельного Nd:YAG-лазера имел длительность 0,8 мс и энергию до 10 Дж. Отклик температуры верхней поверхности ячейки регистрировался ИК-детектором на основе антимолибдита индия, который охлаждался жидким азотом.

Общая систематическая погрешность определения теплопроводности расплава рубидия составляла 4–6 % и складывалась из инструментальной погрешности установки, погрешности свойств материала ячейки и исследуемого металла, а также из ошибки за счет неплоскостности и непараллельности торцевых поверхностей ячейки [11, 12]. Значение числа Рэлея при 873 К составило приблизительно 51 для 2,3 мм слоя рубидия, что на два порядка меньше критического числа Рэлея (≈ 1700), при котором должны возникать свободно-конвективные течения [18]. Следует отметить, что малое время проведения единичного измерения (менее 1 секунды) и незначительный перегрев образца (не более 5–10 К) препятствуют возникновению свободно-конвективных течений, которые в значительной степени также подавляются за счет отсутствия свободной поверхности в зондируемой области.

Результаты и обсуждение

Результаты измерений теплопроводности λ рубидия представлены на рис. 2 в сопоставлении с известными литературными данными. Аппроксимация полученных в интервале температур 312–873 К результатов методом наименьших квадратов дала уравнение:

$$\lambda(T) = 37,30 - 0,0102 T - 3,558 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (1)$$

где λ приведена в Вт/(м К), температура T — в градусах Кельвина. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от аппроксимации (1) не превышает 1 %. По результатам измерений коэффициента теплопроводности и данным по теплоемкости C_p и плотности ρ жидкого рубидия рассчитывался коэффициент температуропроводности a с использованием известного соотношения

$$\lambda = a\rho C_p. \quad (2)$$

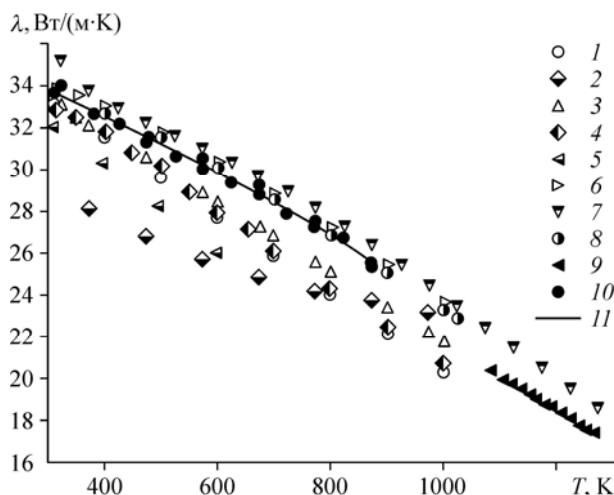


Рис. 2. Коэффициент теплопроводности жидкого рубидия. Данные работ [3] (1), [1] (2), [4] (3), [5] (4), [6] (5), [7] (6), [8] (7), [9] (8), [10] (9); данные настоящей работы (10), 11 — аппроксимация (1).

Аппроксимационное уравнение для температуропроводности a имеет вид

$$a(T) = 54,50 + 0,0328 T - 3,407 \cdot 10^{-5} T^2, \quad (3)$$

где a приводится в $\text{мм}^2/\text{с}$, T — в градусах Кельвина. Среднеквадратичное отклонение рассчитанных точек от аппроксимации (3) не превышает 1 %. В таблице приведены сглаженные значения λ и a вместе с оценкой их погрешностей.

Как видно из рис. 2, данные, полученные в настоящей работе вблизи точки плавления, достаточно хорошо согласуются с результатами большинства работ. Температурная зависимость теплопроводности (1) проходит выше экспериментальных данных [1, 3]. Максимальное отличие от данных работы [3] составляет 13 % (при 873 К) и от данных [1] — 16 % (при 370 К), что находится в пределах оцениваемых авторами и другими исследователями суммарных погрешностей.

На графике также приведены значения теплопроводности рубидия [7–10], полученные расчетным путем по экспериментальным данным электросопротивления r и формуле Видемана–Франца:

$$\lambda = LT/r, \quad (4)$$

где L — число Лоренца. Видно, что результаты настоящих измерений достаточно близки к данным, полученным в работе [8], и практически совпадают с данными [9]. Для расчета теплопроводности в исследованиях [8, 9] использовалось теоретическое число Лоренца для электронного газа $L_0 = 2,445 \cdot 10^{-8} \text{ Вт Ом/К}^2$ [19] и измеренное в работах [8, 20]

Таблица
Сглаженные значения коэффициентов
тепло- и температуропроводности рубидия

$T, \text{ К}$	$\lambda, \text{ Вт/(м К)}$	$a, \text{ мм}^2/\text{с}$	$\delta\lambda, \delta a, \%$
312	33,8	61,4	4
400	32,7	62,2	4
500	31,3	62,4	5
600	29,9	61,9	5
700	28,5	60,8	5
800	26,9	59,0	6
873	25,7	57,2	6

Рис. 3. Температурная зависимость числа Лоренца для жидкого рубидия.

1 — теоретическое значение числа Лоренца L_0 ,
2 — среднее число Лоренца $\langle L \rangle$ для щелочных металлов [10], 3 — данные работы [3],
4 — расчет настоящей работы.

удельное сопротивление. В работе [10] теплопроводность рассчитывалась по экспериментальным данным r , полученным в интервале 1088–1873 К, и числу Лоренца $\langle L \rangle = 2,3 \cdot 10^{-8}$ Вт Ом/К². Величина $\langle L \rangle$ является средним значением по всем известным на то время числам Лоренца жидких щелочных металлов и, в частности, совпадает с числом Лоренца для натрия [10].

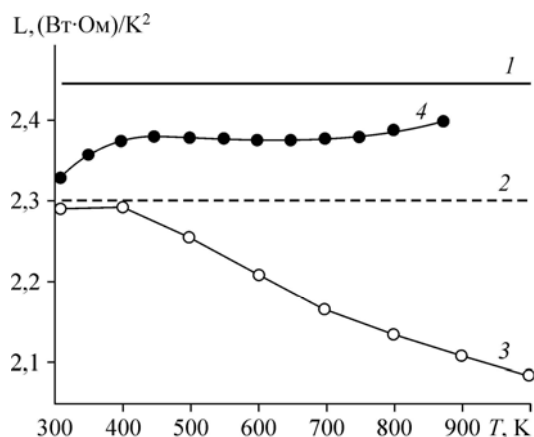
Новые экспериментальные данные по теплопроводности жидкого рубидия (1) дали возможность рассчитывать температурную зависимость числа Лоренца. В настоящей работе для расчета использовались рекомендуемые значения электросопротивления [1] (погрешность 1,5 %), полученные совместной обработкой данных [8, 20]. На рис. 3 приведено сопоставление рассчитанного авторами числа Лоренца с числом L_0 , со средним значением $\langle L \rangle$ для щелочных металлов [10] и данными работы [3]. Как видно из рис. 3, полученная зависимость $L(T)$ лежит между L_0 и $\langle L \rangle$. Отличие данных, полученных в настоящей работе, от L_0 не превышает 5 %, т.е. величины максимальной погрешности измерения λ . Наибольшее отклонение (4,7 %) наблюдается вблизи точки плавления. При высоких температурах рассчитанное в настоящей работе число Лоренца стремится к L_0 и при 873 К отличие составляет лишь 2 %. Зависимость $L(T)$ из работы [3], напротив, является убывающей, и при 1000 К она становится меньше L_0 на 15 %, что, тем не менее, лишь незначительно превышает погрешности измерения теплопроводности в этой работе. Авторы [3] объяснили такое поведение $L(T)$ ростом фоновой составляющей λ . Полученные в настоящей работе результаты дают основания предполагать, что закон Видемана–Франца с теоретическим числом Лоренца может быть использован для расчета теплопроводности расплавов щелочных металлов с погрешностью, сопоставимой с погрешностью измерения теплопроводности.

Заключение

Получены новые экспериментальные данные по коэффициентам тепло- и температуропроводности жидкого рубидия в интервале 312–873 К с погрешностью 4–6 %. Показано, что λ убывает с возрастанием температуры, а число Лоренца совпадает с теоретическим значением в пределах погрешности измерения теплопроводности.

Список литературы

1. Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Тоцкий Е.Е., Тимрот Д.Л., Фомин В.А. Теплофизические свойства щелочных металлов. М.: Изд-во стандартов, 1970. 288 с.
2. Халилеев П.А. Теплопроводность и электропроводность щелочных металлов в твердом и жидком состояниях // Журн. эксперим. и теоретич. физики. 1940. Т. 10, № 1. С. 40–57.
3. Шпильрайн Э.Э., Крайнова И.Ф. Экспериментальное исследование теплопроводности жидкого рубидия // Теплофизика высоких температур. 1968. Т. 6, № 3. С. 451–454.
4. Ho C.Y., Powell R.W., Liley P.E. Thermal conductivity of the elements: a comprehensive review // J. of Physical and Chemical Reference Data. 1974. Vol. 3, No. 1. P. 279–422.
5. Варгафтик Н.Б., Филиппов Л.П., Тарзиманов А.А., Тоцкий Е.Е. Справочник по теплопроводности жидкостей и газов. М.: Энергоатомиздат, 1990. 352 с.



6. **Зиновьев В.Е.** Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справ. изд. М.: Metallurgy, 1989. 384 с.
7. **Touloukian Y.S., Powell R.W., Ho C.Y., Klemens P.G.** Thermophysical properties of matter. Vol. 1. Thermal conductivity — metallic elements and alloys. West-Lafayette: Thermophysical and electronic properties information analysis center, 1970.
8. **Roehlich F., Tepper F.** Electrical and thermal conductance of alkali metals at elevated temperatures // Electrochemical Technology. 1965. Vol. 3, No. 9. P. 234–239.
9. **Grosse A.V.** Electrical and thermal conductivities of metals over their entire liquid range. I. Electrical conductivities // Revue Internationale des hautes temperatures et des refractaires. 1966. Vol. 3, No. 2. P. 115–146.
10. **Hochman J.M., Silver I.L., Bonilla C.F.** The electrical and thermal conductivity of liquid rubidium to 2900 F and the critical point of rubidium // USAEC Rept. CU-26G0–13, 1964.
11. **Станкус С.В., Савченко И.В.** Измерение коэффициентов переноса тепла жидких металлов методом лазерной вспышки // Теплофизика и аэромеханика. 2009. Т. 16, № 4. С. 625–632.
12. **Савченко И.В., Станкус С.В., Агажанов А.Ш.** Коэффициенты переноса тепла жидкого индия в интервале температур 470–1275 К // Теплофизика и аэромеханика. 2010. Т. 17, № 1. С. 135–139.
13. **Станкус С.В., Савченко И.В., Багинский А.В., Верба О.И., Прокопьев А.М., Хайруллин Р.А.** Коэффициенты переноса тепла нержавеющей стали 12Х18Н10Т в широком интервале температур // Теплофизика высоких температур. 2008. Т. 46, № 5. С. 795–797.
14. **ГСССД 59-83.** Молибден, монокристаллическая окись алюминия, сталь 12Х18Н10Т. Температурный коэффициент линейного расширения. М.: Изд-во стандартов, 1984.
15. **Басин А.С., Ревенко М.А., Станкус С.В.** Изменение плотности стали Х18Н10Т при плавлении и кристаллизации // Кристаллизация и процессы в кристаллизаторах: сб. науч. тр. / под ред. В.Е. Накорякова. Новосибирск, Ин-т теплофизики СО АН СССР, 1979. С. 109–121.
16. **ГСССД 32-82.** Стали 12Х18Н9Т и 12Х18Н10Т. Удельная энтальпия и удельная теплоемкость в диапазоне температур 400–1380 К при атмосферном давлении. М.: Изд-во стандартов, 1991.
17. **Глушко В.П.** Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное издание. Т. 4., кн. 2. М.: Наука, 1982. 560 с.
18. **Гетлинг А.В.** Конвекция Рэлея–Бенара. Структура и динамика. М.: Эдиториал УРСС, 1999. 248 с.
19. **Займан Дж.** Принципы теории твердого тела. Пер. с англ. М: Мир, 1966. 416 с.
20. **Kapelner S.M., Bratton W.D.** The electrical resistivity of sodium, potassium, rubidium and cesium in the liquid state. Middletown, Connecticut: Pratt and Whitney Aircraft Div., United Aircraft Corp., CANEL. Operations; 1962. 31 p.

*Статья поступила в редакцию 14 марта 2017 г.,
после доработки — 5 апреля 2017 г.*