



Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

V. N. Eremenko, Yu. N. Ivashchenko, P. S. Martsenyuk,
Melting-point density and surface free-energy for
liquid vanadium, niobium, and tantalum, *TVT*, 1984,
Volume 22, Issue 4, 705–708

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you
have read and agreed to these terms of use
<http://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.9.171

January 13, 2025, 15:27:02



УДК 532.614.2:531.756.1

СВОБОДНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И ПЛОТНОСТЬ ЖИДКИХ ВАНАДИЯ, НИОБИЯ И ТАНТАЛА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ПЛАВЛЕНИЯ

Еременко В. Н., Иващенко Ю. Н., Марценюк П. С.

Для жидких ванадия, ниобия и тантала определена капиллярная постоянная по методу висящей капли, плотность по способу косвенного определения объема оторвавшейся части висящей капли и рассчитана удельная свободная поверхностная энергия. Полученные данные сравниваются с литературными.

Свободная поверхностная энергия σ ниобия [1], ванадия и тантала [2] рассчитана с использованием оценочных значений плотности ρ .

В предлагаемой работе сообщаются новые результаты определения капиллярной постоянной a^* по методу висящей капли [1, 3], плотности по способу косвенного определения объема оторвавшейся части висящей капли [4, 5] и свободной поверхностной энергии ванадия, ниобия и тантала, а также рассматриваются пересчитанные с использованием экспериментальных значений ρ данные [1, 2], полученные по методу висящей капли. Данные о σ и a^* , полученные там же по методу веса капель, теряют самостоятельное значение, так как соответствующие первичные результаты использованы для нахождения ρ . Влияние отклонения температуры отдельных частей капли от ее значения на границе твердое тело — жидкость проанализировано на примере молибдена в [6].

Исследовались металлы со следующими характеристиками (марка, содержание примесей в сотых долях процента, d — диаметр образца, полученного чистовым точением заготовки при охлаждении спиртом): V_0 — ванадий электролитический в порошке (99,7%) марки ВЭЛ-2 (Al — 2; Fe — 3,4; Si < 2; Ni < 2; S < 0,5; C < 1) переплавлен в среде очищенного аргона в дуговой печи на медном поду, $d=9,4$ мм; V_3 — ванадий зонноочищенный (99,74%) в прутках (Al — 6,5; Fe < 2; Si — 6; N < 2; S < 0,5; C — 3,5; Ni — 2; O — 1,5; H — 0,1), $d=9,4$ мм; Nb_c — ниобий спеченный (99,4%) в штабиках по РЭТУ 75-58 (Ta — 50; Ti — 4,5; Bi — 0,01; Cd — 0,01; As < 0,1; Pb < 0,1; Fe — 0,7; Si — 3,2; P < 2), $d=7,8$ мм; Nb_m — ниобий монокристаллический, $d=7,8$ мм; Ta — тантал плавленный (99,4%) марки ТВЧ по РЭТУ 1245-67 в прутках (Nb — 50; Fe — 0,6; Ti — 0,3; Si — 0,5; (W+Mo) — 2,5; Cu — 0,5; Zr — 0,3; Sn — 0,3; (Na+Mg+Ca+Al+Cr+Mn+Co+Ni) — 0,3; C — 2; O — 1; N — 1; H — 0,1), $d=6,0$.

При оплавлении и формировании капель V_0 и Nb_c наблюдалось снижение вакуума, частичное разбрызгивание и колебания капель. После прогрева образца вблизи точки плавления в течение 50–60 мин и последующего прогрева в течение такого же времени одной — двух первых капель последующие капли на том же образце формировались без осложнений. Спокойно происходило образование капель для вакуумплавленных металлов V_3 , Nb_m и Ta. Капли Nb и Ta фотографировались при использовании их собственного свечения, а капли V — при освещении сходящимся на отверстию объектива пучком света от осветителя, состоящего из лампы накаливания с конусно-спиральной нитью и конденсора.

Из-за конденсации паров ванадия кварцевое стекло, экранирующее основное окно вакуумной камеры, становилось непрозрачным через 2–3 с, что затрудняло эксперимент.

В табл. 1 результаты измерения сопоставлены с литературными данными. Как видно, квадратичная ошибка S_{ρ} при n -измерениях величины σ в данных измерениях существенно меньше. Для Nb_c , Nb_m и V_3 значения

Сравнение результатов данной работы по ρ , σ с литературными

Литература	Метод измерения a^2	Метод измерения ρ	Содержание примесей, %	ρ , мг/м ³	S_{np} , %; (n)	σ , МДж/м ²	$S_{\sigma\sigma}$, %; (n)	σ^1 , МДж/м ²
Ванадий								
[7]	Ж	Ж	0,10	5,73	—	1665	—	—
[8]	A	—	0,23	5,55 ²	—	1948	1,9 ³ (28)	1891
	B	—	0,23	5,55 ²	—	1900	— (3)	1845
[9]	A	Г	—	6,90	5-7 (-)	1730	10 (-)	1351
	B	—	—	6,90	5-7 (-)	1650	—	1289
[10]	—	Д	0,20	5,36	1,6 (-)	—	—	—
[11]	A, B	Г	—	5,30	—	1760	5,0 (-)	1790
[12, 13]	E	Г	—	5,40 [13]	—	1770	0,6 (-)	—
Данная работа	A	B	0,26 (V_B)	5,39	0,6(7)	1857	0,8(24)	1857
	A	B	0,30 (V_B)	5,36	0,6(8)	0,3512 ⁴ 1838 0,3496 ⁴	0,5 ⁵ (24) 1,1(11) 0,9 ⁵ (11)	1849
Ниобий								
[8]	A	—	0,15	7,83 ²	—	1888	2,0 ³ (57)	1825
	B	—	0,15	7,83 ²	—	1924 (1868)	— 1,3 ³ (5)	1860 (1806)
[14]	A	—	0,01	7,83 [8]	—	1827	— (2)	1766
[9]	A	Г	—	7,60	5-7 (-)	1900	10 (-)	1892
	B	—	—	7,60	5-7 (-)	2010	—	2002
[11]	A, B	Г	—	7,60	—	2020	5,0 (-)	2012
[12, 13]	E	Г	—	7,65 [13]	—	2040	0,5 (-)	—
Данная работа	A	—	0,66 (Nb_C)	7,83 [8]	—	1930	— (23)	1866
	A	B	— (Nb_M)	7,57	0,4(8)	0,2513 ⁴ 1840 0,2477 ⁴	0,5 ⁵ (23) 0,7(23) 0,5 ⁵ (23)	1840
Тантал								
[15]	B	—	—	—	—	1910	5(5)	—
[8]	A	—	0,160	15,0 ²	—	2086	3,3 ³ (58)	1965
	B	—	0,160	15,0 ²	—	2150 (2032)	— 2,5 ⁶	2026 (1914)
[14]	A	—	0,100	15,0 [8]	—	1884	— (1)	1775
[13]	E	Г	—	14,9	—	2100	—	—
Данная работа	A	B	0,600	14,13	1,3(8)	2016 0,1454 ⁴	1,6(30) 1,0 ⁵ (30)	2016

¹ Значения σ вычислены с использованием данных авторов о плотности.

² Оценочные значения плотности.

³ Вычислено авторами по приведенной в [8] средней ошибке среднего арифметического.

⁴ Значение капиллярной постоянной ($\times 10^4$ м²).

⁵ Для капиллярной постоянной S_{na} , %.

⁶ S_n определено по исходным экспериментальным значениям σ [8].

Методы измерения: А — висящей капли, Б — косвенного определения объема оторвавшейся части висящей капли, В — веса капли, Г — кино съемка падающей капли, Д — капли, подвешенной в высокочастотном поле, Е — метод Вильгельми, Ж — максимального давления в газовом пузырьке.

квадратичной ошибки в a^2 примерно равны и сравнимы с априорной оценкой S_{na^2} для метода висящей капли при данной точности линейных измерений.

Для V_3 квадратичная ошибка капиллярной постоянной S_{na^2} почти вдвое больше, чем для V_2 (0,9% и 0,46% соответственно), что связано с его большей газонасыщенностью. В то же время величины a^2 и ρ для V_2 и V_3 практически совпадают, как и их химический состав по контролируемым примесям.

Наши данные о плотности ванадия хорошо согласуются с результатами [10], полученными при киносъемке капли, подвешенной в высокочастотном электромагнитном поле, и более точны. Плотность ванадия [11] и ниобия [9, 11] (киносъемка падающей капли), а также плотность ванадия и ниобия из набора данных в [13] очень близки к результатам данной работы, но получены с малой точностью ($S_{np} \approx 5-7\%$). Результат исследования плотности тантала в [13] не сопровождается необходимой информацией о методике и материале.

Значение плотности $\rho = 14,43 \text{ Мг/м}^3$ при давлении 0,4 ГПа, вытекающее из данных удельного объема [16], полученных методом изобарического расширения (при электрическом взрыве проволоки) с учетом коэффициента сжимаемости, в пределах ошибки измерения согласуется с нашими данными.

Значения σ ванадия в данной работе в пределах указанных в табл. 1 ошибок измерений согласуются с результатами [8, 11], но определены точнее. Значения ρ , σ ванадия из [11], по-видимому, являются уточняющими по отношению к предыдущим результатам [9], где для плотности получено сильно завышенное, а для свободной поверхностной энергии — сильно заниженное значения. Низкое значение σ для высокочистого ванадия в [7], по-видимому, вызвано загрязнением расплава контактирующим с ним материалом измерительной аппаратуры (во время опыта расплав загрязнился кислородом (0,4%) и бериллием). Сообщаемое в этой же работе значение плотности ванадия завышено по сравнению с остальными.

Полученные в данной работе значения свободной поверхностной энергии ниобия и тантала согласуются в пределах ошибок измерений с результатами [8, 9] и [8] соответственно (метод висящей капли). Найденные таким же методом для металлов высокой чистоты два значения σ ниобия и одно значение для тантала в [14] весьма низкие. Не исключено, что из-за недостаточного числа измерений, особенно для тантала, они могут оказаться случайными выбросами, так как для других объектов исследования в той же работе (Mo, Fe) среднеквадратичное отклонение, по нашим оценкам, составляет $\sim 10\%$.

Данные о σ тантала [15] (метод веса капли) занижены (сопоставления невозможны из-за отсутствия сведений о значениях ρ , использованных для определения σ), а значения σ ниобия [9, 11] завышены. Причем для одного и того же образца ниобия в [9] получены методами веса капли и висящей капли значительно различающиеся значения. Значения свободной поверхностной энергии ниобия [12, 13] и тантала [13] не согласуются с известными литературными данными и их трудно обсуждать из-за отсутствия необходимой информации о методике и материалах.

Ранее отмечалось [17], что значения σ [8] (метод веса капли) завышены в результате необоснованной экстраполяции на нулевой диаметр образца исходных экспериментальных данных. Для ниобия и тантала по данным [8] (для ванадия таких данных не приведено) в предлагаемой работе определены исходные значения σ и по ним получены исправленные средние значения (заклучены в скобки табл. 1). Последние в пределах указанных (табл. 1) ошибок измерений согласуются с полученными в [8] по методу висящей капли. Значение σ ниобия согласуется также с результатами данной работы. Для тантала наши данные выше.

Так как величины $a^2 V_2$ и V_3 измерялись с разной точностью, а полученные в обеих сериях результаты очень близки, то их можно обобщить по правилам для неравноточных измерений, приписав результатам последней серии вес w , равный единице, а предыдущей — вес, обратно пропорцио-

Усредненные данные a^2 , ρ , σ ванадия, ниобия и тантала при температуре плавления (Δ – доверительный интервал при доверительной вероятности 0,95, n – число измерений)

Металл	$a^2, 10^{-4} \text{ м}^2$	$\Delta a^2, \%$	n_{a^2}	$\rho, \text{ мг/м}^3$	$\Delta \rho, \%$	n_ρ	$\sigma, \text{ МДж/м}^2$	$\Delta \sigma, \%$
Ванадий	0,3510	0,20	35	5,37	0,37	15	1849	0,42
Ниобий	0,2495	0,25	46	7,57	0,33	8	1853	0,42
Тантал	0,1454	0,36	30	14,13	1,19	8	2016	1,24

нальный дисперсии. Результаты измерений остальных парных серий, например $a^2 \text{ Nb}_c$ и Nb_m и $\rho \text{ V}_3$ и V_3 , могут быть усреднены как равнозначные. Усредненные результаты для ванадия, ниобия и тантала приведены в табл. 2. Видно, что среднее взвешенное значение капилярной постоянной ванадия ($a^2=0,3510 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$) и средняя квадратичная ошибка ($S_{ni}=0,46\%$) отдельного значения с $w=1$ близки к соответствующим величинам для ванадия зонноочищенного.

Приведенные в табл. 2 результаты можно рекомендовать в качестве основных для ванадия, ниобия и тантала.

Институт проблем материаловедения
АН УССР

Поступила в редакцию
15.II.1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Еременко В. Н., Иващенко Ю. Н., Марценюк П. С. В сб.: Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова думка, 1968, с. 148.
2. Марценюк П. С., Иващенко Ю. Н., Еременко В. Н. В сб.: Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: Наукова думка, 1971, с. 166.
3. Иващенко Ю. Н., Марценюк П. С. ТВТ, 1973, т. 11, № 6, с. 1285.
4. Иващенко Ю. Н., Марценюк П. С. Заводск. лаб., 1973, т. 39, № 1, с. 42.
5. Иващенко Ю. Н., Марценюк П. С. В сб.: Методы исследования и свойства границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова думка, 1977, с. 30.
6. Еременко В. Н., Иващенко Ю. Н., Марценюк П. С. ТВТ, 1980, т. 18, № 6, с. 1326.
7. Maurakh M. A. Ind. Inst. Metals, 1961, v. 14, p. 209.
8. Allen B. C. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1963, v. 227, p. 1175.
9. Елютин В. П., Костиков В. И., Маурах М. А. и др. В сб.: Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова думка, 1968, с. 153.
10. Saito T., Shiraishi Y., Sakuma Y. Trans. Iron and Steel Inst. Jap., 1969, v. 9, № 2, p. 118.
11. Елютин В. П., Костиков В. И., Пеньков И. А. Порошковая металлургия, 1970, № 9, (93), с. 46.
12. Архипкин В. И., Агаев А. Д., Григорьев Г. А., Костиков В. И. Заводск. лаб., 1973, т. 39, № 8, с. 1019.
13. Агаев А. Д. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. М.: МИСиС, 1973, 15 с.
14. Flint O. J. Nucl. Materials (Amsterdam), 1965, v. 16, № 3, p. 260.
15. Namba S., Isobe T. In: Proc. IV Symp. Electron Beam Technol. Boston – Massach.: R. Bakish. ED., 1962, p. 95.
16. Shaner J. W., Gathers G. R., Minichino C. High Temp.– High Pres., 1977, v. 9, № 3, p. 331.
17. Марценюк П. С., Иващенко Ю. Н., Еременко В. Н. В сб.: Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова думка, 1976, с. 68.