

УДК 546.666:536.2.023:536.212.2

Теплопроводность и температуропроводность эрбия в интервале температур 295–1475 К*

Д.А. Самошкин, А.Ш. Агажанов, С.В. Станкус

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

E-mail: d.a.samoshkin@gmail.com

Методом лазерной вспышки измерены температуропроводность и теплопроводность эрбия в твердом состоянии в интервале температур 295–1475 К. Получены аппроксимационные уравнения и таблица справочных значений для температурной зависимости коэффициентов переноса тепла исследованного металла. Проведено сопоставление полученных результатов с известными литературными данными. Показано, что температурная зависимость теплопроводности эрбия в основном определяется электронным вкладом.

Ключевые слова: эрбий, теплопроводность, температуропроводность, метод лазерной вспышки, твердое состояние, закон Видемана – Франца.

Введение

Повышенный интерес к исследованию свойств редкоземельных металлов (РЗМ) проявляется с конца 50-х годов прошлого столетия, когда были разработаны методики их очистки и получены металлы со сравнительно малым содержанием примесей. Изучение свойств лантаноидов обусловлено перспективой решения одной из важнейших задач, которая заключается в определении связи электронного строения вещества с его структурой и физическими свойствами в конденсированном состоянии. РЗМ представляют собой не только предмет особого научного интереса, но и широко используются для получения стратегически важных материалов для различных отраслей промышленности. Однако возможности использования РЗМ далеко не исчерпаны и будут расширяться по мере изучения их свойств, свойств их сплавов и соединений.

Теплопроводность (λ) и температуропроводность (a) твердого эрбия при температурах выше 290 К изучались в работах [1–9], однако расхождение полученных данных существенно превысило оцениваемые погрешности измерений. Максимальное отличие результатов при комнатной температуре достигало 60 %. Прямые измерения теплопроводности эрбия при температуре выше 300 К были выполнены только в работе [8]. В публикациях [7, 9] были приведены результаты исследований температуропроводности E_T в интервале температур 660–1300 К и 400–1600 К соответственно, а также

* Исследования выполнены в рамках государственного задания ИТ СО РАН (№ 121031800219-2).

с привлечением литературных данных по плотности и теплоемкости (в [9] теплоемкость была измерена) рассчитывалась теплопроводность. Полученные значения λ при высоких температурах отличаются почти на 20 %, а в интервале 660–900 К температурная зависимость теплопроводности имеет разный характер. Оригинальных работ, в которых бы проводились измерения температуропроводности эрбия при температурах ниже 400 К, найти не удалось. Исходя из этого, основная задача настоящего исследования заключается в получении новых достоверных экспериментальных данных по теплопроводности и температуропроводности эрбия в широком интервале температур (295–1475 К) твердого состояния.

Экспериментальная техника

Измерения температуропроводности эрбия проводились на экспериментальной установке LFA-427, реализующей метод лазерной вспышки [10]. Образцы вырезались из слитка рафинированного металла, полученного многократной вакуумной ($< 6 \cdot 10^{-4}$ Па) дистилляцией технически чистого эрбия марки ЕрМ-1 на конденсатор с регулируемой температурой и последующей переплавкой полученного металла в танталовом тигле. Фрагменты металла для переплавки отбирались из средней части друзы. По данным химического анализа, содержание основного компонента в металле превышало 99,95 вес. %. Содержание основных примесей (вес. %) в дистиллированном эрбии было следующим: $\text{Ho} \leq 2 \cdot 10^{-2}$, $\text{Cu} \leq 5 \cdot 10^{-3}$, $\text{O}_2 \leq 2 \cdot 10^{-3}$, $\text{C} \leq 1 \cdot 10^{-3}$, другие элементы $\leq 2 \cdot 10^{-2}$. Следует отметить, что образцы для исследования α и λ в настоящей работе вырезались из того же слитка дистиллированного эрбия, что и образцы для исследования термических и калорических свойств в работе [11].

При исследовании температуропроводности эрбия применялась стандартная измерительная методика для твердых образцов, апробированная ранее авторами настоящей работы в экспериментах с другими редкоземельными металлами [12–18]. Образец изготавливался в форме диска с плоскопараллельными шлифованными торцами диаметром 12,6 мм и толщиной около 1,8 мм. Перед проведением измерений α образец очищался от окислов, тщательно промывался в органических растворителях, не содержащих воду (гексан, гептан), и отжигался в безмасляном вакууме (2 мПа) при температуре 1500 К в течение 3 ч для снятия термических напряжений. Далее выполнялись контрольные измерения толщины и массы, после которых образец устанавливался на танталовый держатель внутри высокотемпературной электропечи установки LFA-427. Объем печи герметизировался и вакуумировался.

Эксперименты проводились в вакууме при ~ 2 мПа. Импульс длительностью 0,8 мс и энергией до 4 Дж от Nd:YAG-лазера (с длиной волны 1,064 мкм) нагревал поверхность образца, а изменение температуры его противоположной поверхности регистрировалось инфракрасным детектором на основе InSb, который охлаждался жидким азотом. Перегрев образца при таких параметрах импульса лазера не превышал 3 К. Температура образца эрбия определялась с погрешностью ± 5 К термопарой типа S, спай которой находился на расстоянии 2–3 мм от танталового держателя. Измерения при заданной температуре проводились после длительного термостатирования образца в серии из трех «выстрелов» лазера. Для лучшей температурной стабилизации интервал между «выстрелами» составлял 5 минут.

Расчет температуропроводности осуществлялся с учетом тепловых потерь со всех поверхностей образца в виде излучения по двумерной радиационной модели [19].

Также в расчетах использовались поправки на конечную длительность лазерного импульса и его реальную форму, описанные в работе [20]. При определении a учитывалось тепловое расширение эрбия, известное из результатов работы [11]. Систематическая погрешность определения температуропроводности эрбия составила 3,0–4,4 %, а для теплопроводности она показала более высокое значение — до 3,4–4,6 %, что обусловлено погрешностью литературных данных по плотности ρ и теплоемкости c_p [11], которые использовались при пересчете a в λ .

Результаты измерений и обсуждение

Результаты измерений температуропроводности эрбия приведены в табл. 1 и на рис. 1. Данные получены в нескольких термических циклах как при нагреве, так и при охлаждении образца в интервале температур 295–1475 К. Из графика видно, что значения a , полученные при 800–850 К, отклоняются от общей тенденции, тем не менее не выходя за пределы оцениваемой погрешности измерений, а результаты различных экспериментов воспроизводятся между собой. Также следует отметить, что температурная зависимость температуропроводности $a(T)$ эрбия в твердом состоянии изменяется монотонно (эрбий при низких и средних температурах вплоть до точки плавления имеет гексагональную плотно упакованную (г.п.у.) структуру решетки), аномалии в рассматриваемом интервале температуры отсутствуют. На рис. 1 также представлены результаты работ [7–9]. Данные [8] по λ эрбия, полученные методом Кольрауша, были пересчитаны в a с использованием результатов по ρ и c_p [11]. Из графика видно, что полученные нами значения и данные [7–9] имеют схожий характер изменения $a(T)$. Результаты настоящей работы по a эрбия находятся между значениями, приведенными в [7] и [8, 9], они согласуются с данными [7, 8] в пересекающихся интервалах температур, а с данными [9] — для температур выше 600 К в пределах суммарных погрешностей измерений. Следует отметить, что для эрбия данные по температуропроводности ниже 400 К получены впервые.

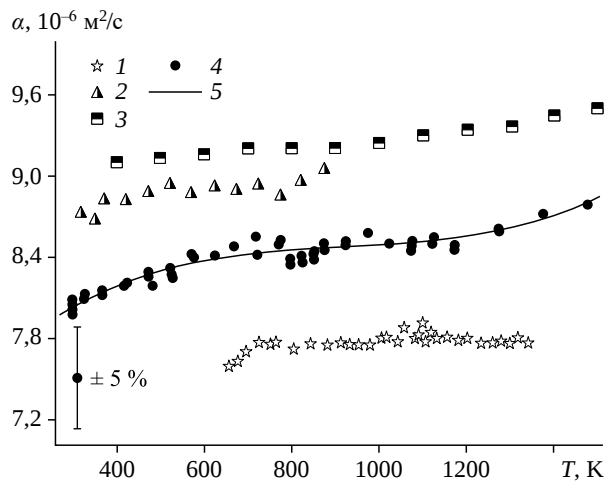


Рис. 1. Температуропроводность эрбия.

1–3 — соответственно данные работ [7–9],
4 — результаты настоящей работы, 5 — аппроксимация (1).

Таблица 1
Результаты измерений температуропроводности и теплопроводности эрбия

T, K	$a, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	T, K	$a, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	T, K	$a, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$
Эксперимент 1			Эксперимент 2			Эксперимент 3		
298,8	8,07	11,6	419,1	8,18	12,1	295,5	8,03	11,6
298,9	7,97	11,5	424,3	8,21	12,1	296,1	7,99	11,5
370,0	8,12	11,9	426,2	8,20	12,1	296,7	8,01	11,5
370,0	8,14	11,9	484,1	8,19	12,2	326,5	8,10	11,7
370,2	8,11	11,9	521,3	8,30	12,5	327,4	8,08	11,7
471,1	8,23	12,3	521,8	8,32	12,5	327,9	8,12	11,8
471,3	8,25	12,3	522,7	8,31	12,5	796,6	8,35	13,3
471,5	8,28	12,3	525,2	8,27	12,4	796,7	8,34	13,3
571,5	8,41	12,8	527,0	8,24	12,4	796,9	8,38	13,3
571,6	8,41	12,8	622,2	8,41	12,9	848,0	8,42	13,5
577,0	8,39	12,7	623,5	8,42	12,9	849,8	8,38	13,5
578,4	8,38	12,7	625,7	8,40	12,9	852,6	8,43	13,6
671,5	8,48	13,1	721,7	8,54	13,4	1123,2	8,53	14,7
672,3	8,49	13,1	722,8	8,43	13,2	1124,9	8,55	14,7
673,8	8,47	13,1	725,1	8,43	13,2	1172,2	8,46	14,7
771,8	8,48	13,4	821,9	8,41	13,4	1172,3	8,49	14,8
772,5	8,51	13,4	822,6	8,38	13,4	1173,9	8,45	14,7
774,4	8,52	13,5	824,6	8,37	13,4	1272,9	8,60	15,4
872,1	8,49	13,7	922,2	8,50	13,9	1272,9	8,60	15,4
872,6	8,47	13,7	922,5	8,51	13,9	1273,9	8,59	15,4
874,1	8,46	13,7	924,3	8,48	13,9	1372,7	8,71	16,1
972,4	8,57	14,2	1022,3	8,50	14,2	1373,4	8,73	16,2
972,7	8,57	14,2	1023,0	8,49	14,2	1374,4	8,73	16,2
974,2	8,58	14,2	1025,1	8,49	14,2	1472,3	8,78	16,8
1072,3	8,48	14,4	1072,4	8,45	14,3	1473,3	8,78	16,8
1072,3	8,51	14,4	1122,5	8,50	14,6	1474,6	8,78	16,8

Первичные данные аппроксимировались методом наименьших квадратов полиномом третьей степени:

$$a(T) = 7,154 + 3,99 \cdot 10^{-3} T - 4,156 \cdot 10^{-6} T^2 + 1,498 \cdot 10^{-9} T^3, \quad (1)$$

где T измеряется в К, а a — в $10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. Далее с использованием экспериментальных значений температуропроводности, литературных данных по плотности и удельной теплоемкости дистиллированного эрбия [11], а также известного соотношения для расчета теплопроводности $\lambda = a \cdot \rho \cdot c_p$, были рассчитаны значения λ во всем исследованном интервале температур (табл. 1). Аппроксимация полученных результатов методом наименьших квадратов дала следующее уравнение:

$$\lambda(T) = 9,515 + 8,73 \cdot 10^{-3} T - 7,45 \cdot 10^{-6} T^2 + 3,326 \cdot 10^{-9} T^3, \quad (2)$$

Таблица 2

Рекомендуемые значения тепло- и температуропроводности эрбия
с оценкой их относительных погрешностей ($\delta\lambda$, δa)

T , К	a , $10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	λ , Вт/(м·К)	δa , %	$\delta\lambda$, %
300	8,02	11,6	3,5	3,9
400	8,18	12,0	3,5	3,9
500	8,30	12,4	3,7	4,0
600	8,38	12,8	3,8	4,2
700	8,42	13,1	3,9	4,3
800	8,45	13,4	4,1	4,4
900	8,47	13,8	4,3	4,6
1000	8,49	14,1	4,4	4,8
1100	8,51	14,5	4,6	4,9
1200	8,55	15,0	4,6	4,9
1300	8,61	15,6	4,8	5,1
1400	8,70	16,3	5,0	5,3
1500	8,84	17,1	5,1	5,4

где λ измеряется в Вт/(м·К). Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений от данных уравнений (1) и (2) не превышает 0,6 %. Случайная погрешность аппроксимации (при 95 % доверительной вероятности) тепло- и температуропроводности лежит в пределах 0,2–0,5 %. В табл. 2 приведены рекомендуемые значения a и λ эрбия, полученные на основании уравнений (1) и (2), а также оценки их общих относительных погрешностей.

На рис. 2 представлены для сопоставления результаты расчета теплопроводности эрбия, полученные в настоящей работе, с данными других исследований [1–9]. Практически во всех известных авторам экспериментах, кроме [7, 9], применялись стационарные методы, в которых измеряемой величиной являлась теплопроводность. Результаты [7, 9]

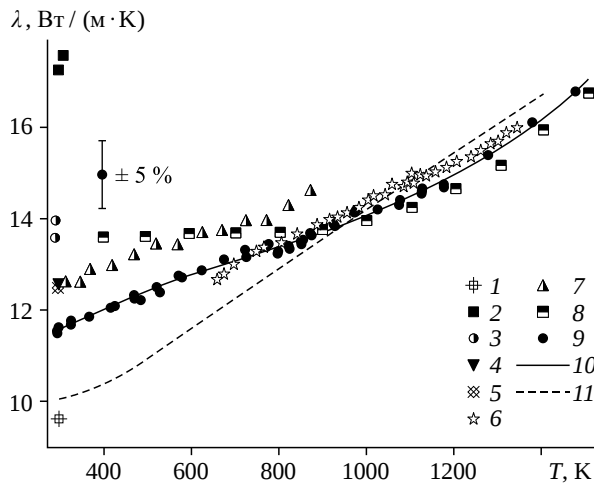


Рис. 2. Теплопроводность эрбия.

1 – 8 — соответственно данные работ
[1], [2], [3, 4], [5], [6], [7], [8] и [9];

9 — результаты настоящей работы, 10 — аппроксимация (2),

11 — результаты расчета λ_e по закону Видемана–Франца.

по температуропроводности эрбия были получены нестационарным методом плоских температурных волн. Погрешность полученных данных λ в работе [1] составила 10 %, в [2] — 2–6 %, в [3, 4] — 7–8 %, в [5, 6] — 6 %, в [7] — 3,8–5,2 %, в [8] — 3 %, в [9] — 5–6 %. Для [7] погрешность определения λ рассчитывалась с учетом погрешностей ρ и c_p [11]. Чистота исследованного эрбия в работах [7] и [9] составляла 99,965 и 99,884 вес. % соответственно, при этом отношение удельных электросопротивлений при температурах 293 и 4,2 К ($\rho_{293\text{ К}}/\rho_{4,2\text{ К}}$) было равно соответственно 15 и 28. Такие отношения $\rho_{293\text{ К}}/\rho_{4,2\text{ К}}$ не соответствуют указанной в работе [7] чистоте, поэтому для расчета λ по данным a из [7] нами использовались значения c_p [11] коммерческого эрбия марки ЕрМ-1. Результаты по теплопроводности, полученные в настоящей работе, покрывают более широкий интервал температур, чем существующие литературные данные.

На рис. 2 видно, что расхождение результатов по λ , взятых из различных источников, в области комнатной температуры достигает 60 %. Тем не менее значения настоящей работы вблизи комнатной температуры согласуются с результатами работ [5, 6, 8] в пределах суммарных погрешностей измерений. Настоящие данные демонстрируют тот же характер изменения теплопроводности с температурой, что и результаты [7, 8], а также и [9] для температур выше 800 К. Следует отметить очень хорошее согласование наших результатов по λ с данными [7] во всем температурном интервале и с данными [9] для температур выше 700 К, а также с данными [8] — в пределах суммарных погрешностей измерений. Однако при 400 К отличие результатов [9] от измеренных нами значений выходит за пределы суммарных погрешностей измерений. На рис. 2 видно, что характер изменения теплопроводности [9] в интервале 400–800 К существенно отличается от зависимостей $\lambda(T)$ остальных исследований, хотя для температуропроводности он практически не отличается от данных настоящей работы и исследований [7, 8]. Очевидно, такое расхождение следует связать с результатами измерений теплоемкости [9]. Обзор данных, представленный в публикации [11], показал, что c_p твердого эрбия монотонно возрастает во всем интервале существования г.п.у.-фазы, что является типичным поведением для подгруппы тяжелых лантаноидов. Представленные в работе [9] данные c_p эрбия в интервале 400–900 К принимают постоянное значение, что, несомненно, влияет на результаты расчета λ и характер ее температурной зависимости. Выше 900 К кривые c_p , построенные на основании данных [9] и полученных нами результатов [11], имеют практически одинаковый наклон, что соотносится с полученными данными по λ . По-видимому, такое поведение $c_p(T)$ в [9] при низких температурах связано со сложностью обеспечения адиабатических условий для образца, что привело к увеличению погрешности измеренной теплоемкости. Это косвенно подтверждается тем фактом, что нижний предел измерений в работе [7], которые выполнены тем же методом, составляет около 700 К.

Для определения вклада электронов проводимости в теплопроводность эрбия была рассчитана теплопроводность газа свободных электронов λ_e по закону Видемана – Франца. Для вычислений использовались данные справочника [21] по электросопротивлению эрбия, а также теоретическое значение числа Лоренца для газа свободных электронов ($L_0 = 2,445 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом/К²), полученное Зоммерфельдом [22]. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных представлено на рис. 2. Видно, что для эрбия в твердом состоянии теплопроводность в основном определяется электронами: разница между λ и λ_e при температурах выше 750 К не превосходит 4 %, что существенно меньше суммарной погрешности теплопроводности и электросопротивления.

Заключение

Получены новые экспериментальные данные по температуропроводности и теплопроводности эрбия в широком интервале температур твердого состояния, причем по температуропроводности в интервале 295–400 К они получены впервые, а по теплопроводности покрывают больший интервал температур в сравнении с имеющимися литературными данными. Установлено, что теплопроводность эрбия чистотой около 99,85 вес. % при температуре выше 300 К незначительно отличается от λ эрбия с содержанием основного компонента 99,95 вес. %. Показано, что температурная зависимость теплопроводности твердого эрбия в основном определяется электронным вкладом.

Список литературы

1. Legvold S., Spedding F.H. Quarterly summary research report in physics for April, May, and June 1954 // USAEC Rept. No. ISC-508. Ames Lab., Ames, Iowa, 1954. P. 1–13.
2. Aaraj S., Dunmyre G.R. Thermal conductivity, electrical resistivity, and Lorenz function of polycrystalline erbium between 5 and 300 K // *Physica*. 1965. Vol. 31, No. 10. P. 1466–1472.
3. Powell R.W., Jolliffe B.W. The thermal conductivities of scandium and some rare earth metals // *Phys. Letters*. 1965. Vol. 14, No. 3. P. 171–172.
4. Jolliffe B.W., Tye R.P., Powell R.W. The thermal and electrical conductivities of scandium, yttrium and manganese and twelve rare-earth metals, at normal temperature // *J. Less-Common Metals*. 1966. Vol. 11, No. 6. P. 388–394.
5. Boys D.W., Legvold S. Thermal conductivities and Lorenz functions of Dy, Er, and Lu single crystals // *Phys. Review*. 1968. Vol. 174, No. 2. P. 377–384.
6. Chuah D.G.S., Ratnalingam R. Thermal conductivities and Lorenz functions of the heavy rare-earth metals between 90 and 300 K // *J. Low Temp. Phys.* 1974. Vol. 14, No. 3-4. P. 257–276.
7. Зиновьев В.Е., Гельд Л.П., Чуприков Г.Е., Морев Н.И. Кинетические свойства тербия, диспрозия, гольмия и эрбия при высоких температурах // *Физика твердого тела*. 1974. Т. 16, № 2. С. 358–361.
8. Binkle L. Transport properties of yttrium and six rare-earth metals in the temperature range 300-1000 K // *High Temp. — High Press.* 1989. Vol. 21, No. 2. P. 131–137.
9. Поздеев А.Н., Ивлиев А.Д., Куриченко А.А., Ривман Е.З., Морев Н.И. Теплофизические свойства тяжелых РЗМ при высоких температурах // *Физика металлов и металловедение*. 1990. № 9. С. 85–90.
10. Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity // *J. Appl. Phys.* 1961. Vol. 32, No. 9. P. 1679–1684.
11. Stankus S.V., Tyagel'sky P.V., Baginskii A.V., Lyapunov K.M. Thermodynamic properties of erbium in solid and liquid states // *High Temp. — High Press.* 1995. Vol. 27, No. 5. P. 485–492.
12. Самошкин Д.А., Агажанов А.Ш., Савченко И.В., Станкус С.В., Яцук О.С. Температуропроводность диспрозия в интервале температур 293–1273 К // *Перспективные материалы*. 2016. № 10. С. 76–80.
13. Самошкин Д.А., Агажанов А.Ш., Савченко И.В., Станкус С.В. Температуропроводность гадолиния в интервале температур 287–1277 К // *Теплофизика высоких температур*. 2017. Т. 55, № 2. С. 228–232.
14. Samoshkin D.A., Savchenko I.V., Stankus S.V., Agazhanov A.Sh. Thermal diffusivity and thermal conductivity of neodymium in the temperature range 293 to 1773 K // *J. Engin. Thermophys.* 2018. Vol. 27, No. 4. P. 399–404.
15. Самошкин Д.А., Савченко И.В., Станкус С.В., Агажанов А.Ш. Теплопроводность и температуропроводность самария в интервале температур 293–1773 К // *Теплофизика и аэромеханика*. 2018. Т. 25, № 5. С. 767–772.
16. Samoshkin D.A., Agazhanov A.Sh., Stankus S.V. Heat transfer coefficients of praseodymium in condensed state // *J. Physics: Conf. Series*. 2019. Vol. 1382. P. 012187-1–012187-4.
17. Савченко И.В., Самошкин Д.А., Станкус С.В. Температуропроводность сплава $\text{La}_{98,8}\text{Fe}_{1,2}$ в интервале температур 293–1623 К // *Теплофизика и аэромеханика*. 2020. Т. 27, № 1. С. 143–148.
18. Savchenko I.V., Samoshkin D.A., Stankus S.V. Thermal diffusivity measurement of cerium in the temperature range of 300–1800 K // *J. Engin. Thermophys.* 2020. Vol. 29, No. 1. P. 42–48.
19. Cape J.A., Lehman G.W. Temperature and finite pulse time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity // *J. Applied Physics*. 1963. Vol. 34, No. 7. P. 1909–1913.
20. Blumm J., Opfermann J. Improvement of the mathematical modeling of flash measurements // *High Temp. — High Press.* 2002. Vol. 34, No. 5. P. 515–521.

- 21. Зиповьев В.Е.** Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: справ. изд. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
- 22. Займан Дж.** Принципы теории твердого тела. Пер. с англ. М.: Мир, 1966. 416 с.

*Статья поступила в редакцию 2 февраля 2024 г.,
после доработки — 4 марта 2024 г.,
принята к публикации 11 апреля 2024 г.*