

УДК 536.42

Изменение плотности висмута и щелочных металлов при переходе к жидкому состоянию*

С.В. Станкус, Р.Н. Абдуллаев, Р.А. Хайрулин

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

E-mail: stankus@itp.nsc.ru

Методом просвечивания образцов узким пучком монохроматического гамма-излучения исследованы относительные изменения плотности $\delta\rho_f$ натрия, калия, рубидия и висмута при плавлении-кристаллизации. Погрешность измерения скачков плотности составила 0,1–0,12 %. Проведено сопоставление полученных результатов с известными литературными данными и определены значения $\delta\rho_f$, рекомендуемые в качестве справочных.

Ключевые слова: плотность, висмут, натрий, калий, рубидий, плавление, гамма-метод.

В настоящее время теоретическое описание перехода «твердое тело–жидкость» еще далеко от своего завершения. Основные трудности, которые необходимо преодолеть при решении этой проблемы, связаны со сложностью описания устойчивости систем с сильным взаимодействием и отсутствием совершенной теории жидкого состояния. Развиваемые длительное время полуэмпирические подходы к теории плавления [1] имеют ограниченные области применения и зачастую требуют подгонки параметров для каждого класса материалов, а расчеты из первых принципов на основе теории псевдопотенциала [2] и функционала плотности [3] пока еще не обладают требуемой точностью. В отсутствие завершенной теории фазовых превращений первого рода большую роль играет получение достоверной экспериментальной информации и установление общих закономерностей изменения свойств при плавлении–кристаллизации.

Одной из важнейших характеристик вещества является плотность. Она определяется структурой ближнего порядка и характером межатомного взаимодействия и непосредственно связана с одним из главных термодинамических параметров состояния — объемом [4]. По относительному изменению плотности при плавлении $\delta\rho_f$ можно судить об особенностях электронного строения вещества, изменении характера химической связи и структуры расплава, что особенно ценно для сложных многокомпонентных систем.

В существующих справочных изданиях и монографиях, посвященных свойствам материалов [5–7], достаточно часто приводятся численные значения скачков плотности $\delta\rho_f$

* Исследование Rb и Bi выполнено за счет гранта РНФ (проект № 16-19-10023), Na и K — при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-08-00192).

при плавлении индивидуальных веществ, которые, как правило, хорошо “согласуются” между собой, что создает впечатление о надежности их определения. Однако анализ оригинальных экспериментальных работ показывает на значительное расхождение первичных данных. Анализ существующих экспериментальных методов измерения скачков плотности при плавлении [8] показал, что наиболее надежные данные по $\delta\rho_f$ можно получить при использовании гамма-метода. Гамма-метод позволяет исключить или минимизировать основные источники систематических погрешностей измерения $\delta\rho_f$, возникающие при использовании большинства других методов.

Целью настоящей работы являлось получение достоверных экспериментальных данных по изменению плотности при плавлении трех щелочных металлов и висмута, которые в дальнейшем предполагается использовать при исследовании свойств растворов систем «щелочной металл–полуметалл в твердом и жидком состояниях».

Измерения проведены гамма-методом на установке П-3, подробно описанной в работе [9]. В качестве источника гамма-квантов (662 кэВ) использовалась ампула с изотопом цезий-137 активностью около 50 ГБк. Измерительные ячейки для образцов изготавливались из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Ячейка состояла из цилиндрического тигля высотой 60 мм, внутренним диаметром 25–50 мм (в зависимости от плотности расплава) и крышки с тонкостенной гильзой для хромель-алюмелевой термопары погружения. Градуировка термопар проверялась по точкам кристаллизации чистых олова и сурьмы. Отклонения измеренных температур затвердевания металлов от справочных данных не превышали 0,3–1,0 К. Скорость нагрева-охлаждения образцов составляла 2–3 К/мин в однофазных областях и не более 0,3 К/мин в области плавления–кристаллизации.

Скачок плотности при переходе «твердое тело–жидкость» рассчитывался по формуле [9]:

$$\delta\rho_f = \frac{\rho_S - \rho_L}{\rho_S} = \frac{\ln(J_L / J_S)}{\ln(J_0 / J_S)}, \quad (1)$$

где ρ — плотность, J_0, J — интенсивности падающего и прошедшего через образец потока гамма-квантов соответственно, индексы L и S относят величины к жидкому и твердому состоянию при температуре плавления. Как видно из формулы (1), инструментальная погрешность определения объемных изменений при плавлении–кристаллизации зависит только от погрешности измерения интенсивности излучения. Если фактор накопления гамма-излучения близок к единице, то при высокой стабильности и помехозащищенности аппаратуры эта величина в основном определяется случайным характером испускания гамма-квантов и, в принципе, путем усреднения по большим промежуткам времени может быть сведена к очень малым значениям.

Исходная чистота металлов составляла: Na — 99,996, K — 99,996, Rb — 99,98, Bi — 99,997 масс. %. Натрий и калий подвергались дополнительной очистке методом вакуумной дистилляции. Заполнение измерительных ячеек щелочными металлами проводилось в защитной атмосфере аргона (99,992 об. %). Затем тигли эвакуировались и герметизировались. Такая процедура позволяла избежать образования пузырьков газа на границе раздела тигля с металлом и его загрязнения в ходе высокотемпературных измерений. Образцы висмута перед загрузкой в тигель переплавлялись в вакууме для удаления растворенных газов.

В табл. 1 и на рис. 1, 2 приведены типичные результаты измерений скачков плотности при плавлении. Видно, что данные, полученные в различных термических циклах, хорошо воспроизводились. Разброс измеренных значений $\delta\rho_f$ не превышал случайных погрешностей их определения.

Сопоставление полученных данных с результатами известных работ приведено в табл. 2. Изменение плотности при плавлении щелочных металлов измерялось в большом

Таблица 1
 Результаты измерений относительных скачков плотности при плавлении (%)
 исследованных элементов*

Опыт	Na	K	Rb	Bi
1	2,54±0,14	2,51±0,07	2,56±0,09	-3,33±0,07
2	2,57±0,09	—	2,47±0,12	-3,41±0,07
3	2,47±0,14	—	2,45±0,08	—
4	2,53±0,15	—	—	—
Средневзвешенное	2,54±0,12	2,51±0,12	2,47±0,10	-3,37±0,10

* Здесь и везде далее для усредняемых величин приведена случайная погрешность, для средневзвешенных — общая. Доверительная вероятность — 95 %. Усреднение проводилось с весами, обратно пропорциональными квадрату случайной погрешности.

количестве экспериментов, среди которых можно выделить [11, 12, 14, 15, 19, 20], где исследовано не менее трех элементов IA-группы. Подавляющее большинство данных получено с помощью dilatометра с промежуточной жидкостью, взвешивания тигля в инертной среде с известной плотностью и поршневого пьезометра. Анализ не обнаруживает систематической зависимости результатов от методики измерений. Исключение составляет работа [16], в которой во всех случаях были получены заниженные значения $\delta\rho_f$. Здесь авторы также использовали гамма-метод, однако просвечивание образцов проводилось не в радиальном, а в осевом направлении. Такая геометрия просвечивания затрудняет проведение экспериментов, снижает точность и лишает гамма-метод многих преимуществ, поэтому при дальнейшем анализе мы не будем учитывать данные, полученные в этой работе.

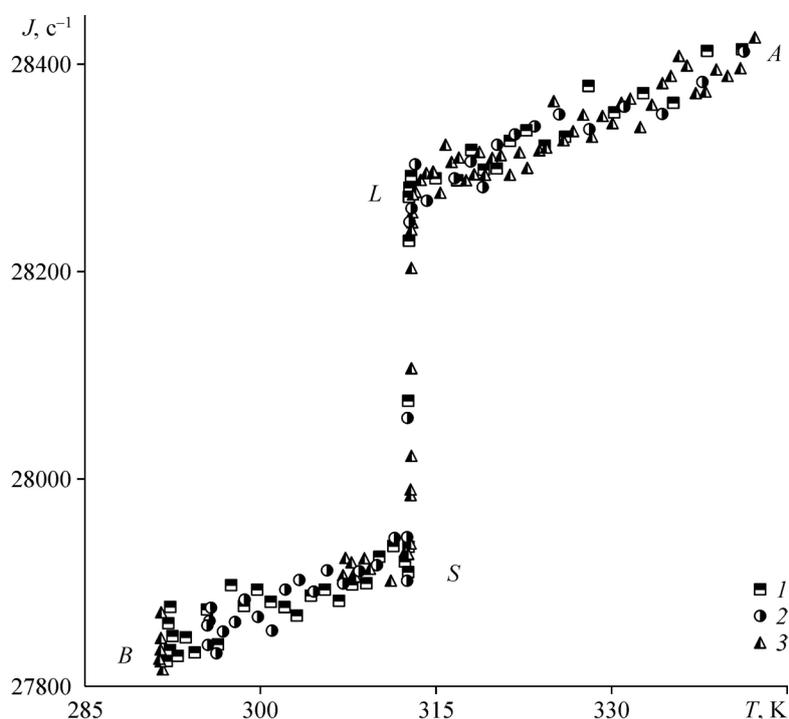


Рис. 1. Измеренные значения интенсивности потока гамма-квантов прошедшего через образец рубидия.

1–3 — номер опыта; AL — жидкое состояние, SB — твердое состояние.

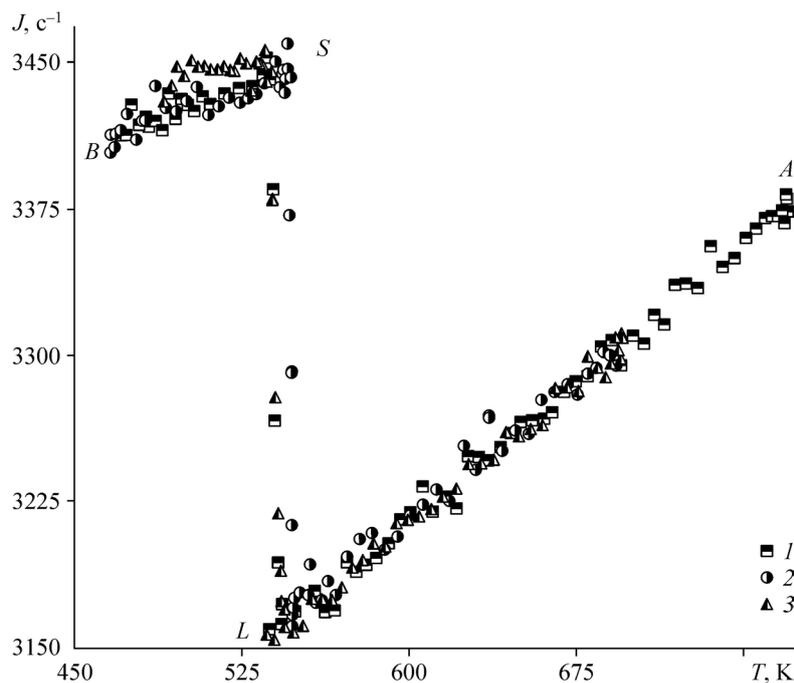


Рис. 2. Измеренные значения интенсивности потока гамма-квантов прошедшего через образец висмута.

1–3 — номер опыта; AL — жидкое состояние, SB — твердое состояние.

Наиболее часто скачки плотности при переходе кристалл–расплав определялись для калия. Среднее по всем работам, кроме [19] (где использовался металл чистотой 98,5 %) и [14], значение скачка плотности $\langle \delta\rho_f (K) \rangle = 2,45\%$ отличается от усредняемых величин не более, чем на 0,10 %, а от данных, полученных в настоящей работе, — на 0,06 %. Объемные изменения при плавлении натрия исследованы значительно хуже. Авторы работы [12] указывают на ненадежность своих измерений, а данные работ [13, 15] значительно (на 0,4 %) ниже $\delta\rho_f$ из других работ, поэтому они не учитывались при усреднении, и таким образом $\langle \delta\rho_f (Na) \rangle = 2,50\%$. Аномально низкое значение $\delta\rho_f (Rb)$, полученное в [11], по-видимому, обусловлено невысокой чистотой используемого металла.

Таблица 2

Сопоставление данных по изменению плотности исследованных металлов при плавлении

Na	K	Rb	Bi
2,44±0,20 [10]	2,53±0,20 [10]	2,08 [11]	-3,42 [21]
2,46 [11]	2,48 [11]	2,28±0,20 [12]	-3,0 [22]
1,50 [12]	2,42±0,20 [12]	2,51 [14]	-3,42 [11]
2,02 [13]	2,37 [13]	2,48 [15]	-3,43 [14]
2,47 [14]	2,73 [14]	2,63±0,20 [19]	-3,47 [23]
2,12 [15]	2,35 [15]	2,5±0,15 [20]	-3,47 [24]
2,4 [16]	2,1 [16]	–	-3,2 [16]
2,57±0,15 [17]	2,48 [18]	–	-3,09 [25]
–	2,70±0,20 [19]	–	-2,95±0,15 [26]
–	2,49±0,15 [20]	–	-3,3 [27]
–	–	–	-3,42±0,10 [28]
2,54±0,12**	2,51±0,12**	2,47±0,10**	-3,37±0,10**

** Результаты измерений настоящей работы

Среди других работ выделим [19], где проведено очень тщательное исследование плотности рублидия и цезия разной чистоты. Было показано, что загрязнение образцов щелочных металлов вызывает уменьшение объемных изменений при переходе кристалл–расплав. В связи с этим, и принимая во внимание, что наиболее вероятные систематические погрешности также уменьшают $\delta\rho_f$, при определении среднего значения $\langle\delta\rho_f(\text{Rb})\rangle = 2,52\%$ не учитывались данные [11, 12].

Термические свойства висмута в области перехода «твердое тело–жидкость» изучены надежно. Результаты большинства работ согласуются в пределах 0,1%. В работах [25, 26] исследовался недостаточно чистый металл. Сопоставление данных [25, 26] с результатами других исследований показывает, что загрязнение висмута технологическими примесями вызывает уменьшение значения скачка плотности. Среднее $\delta\rho_f$ по всем работам, кроме [22, 25, 26], составляет $\langle\delta\rho_f(\text{Bi})\rangle = -3,41\%$.

Усредненные значения скачков плотности для натрия, калия, рублидия и висмута отличаются от результатов исследований авторов не более, чем на 0,06%. Это меньше чем оцениваемые погрешности измерений $\delta\rho_f$ в настоящей работе, и, следовательно, мы можем рекомендовать последние в качестве справочных.

Щелочные металлы представляют собой пример наиболее простых систем с металлическим типом межатомного взаимодействия. При нормальном давлении твердые фазы этих элементов имеют объемно центрированную кубическую структуру и демонстрируют общее свойство, а именно — независимость $\delta\rho_f$ от атомного номера (см. табл. 1). Это позволяет оценить скачок плотности при плавлении франция в 2,5% (среднее значение по Na, K, Rb).

Известно, что распределение электронной плотности атомов элементов с полностью заполненными оболочками (VIIIА) является изотропным. После коллективизации внешних s -электронов ионные остовы щелочных металлов приобретают конфигурацию инертных газов. Исходя из этого, можно утверждать, что для металлических систем одинаковой валентности со сферически-симметричными структурными единицами скачок плотности при плавлении практически не зависит от строения внутренних электронных оболочек и в основном определяется только потерей дальнего порядка (при условии, что потенциал межатомного взаимодействия не изменяется в процессе перехода к жидкому состоянию). Внешняя электронная конфигурация элементов VA группы s^3p^3 обеспечивает существование трех направленных связей. Их достаточно, чтобы построить трехмерную решетку с сильным ковалентным взаимодействием между всеми атомами. В полном соответствии с числом гибридных орбиталей первое координационное число в кристаллической структуре $R3m$ мышьяка, сурьмы и висмута равно трем [6, 7].

Систематическое понижение величины $\delta\rho_f$ элементов VA группы с ростом атомного номера [8] является следствием усиливающейся металлизации расплава, которая приводит к появлению заметной электронной составляющей $\delta\rho_f^e < 0$. Структура белого фосфора как в твердом, так и в жидком состояниях фактически построена из молекул P_4 [29], поэтому скачок плотности отражает перегруппировку структурных единиц. Резкое снижение энергии гомеоплярной связи у висмута вызывает разрушение большей части направленных связей (металлизацию) при его переходе в жидкое состояние. Металлизация сопровождается резким ростом электропроводности, увеличением объемного коэффициента термического расширения более чем в три раза, а также увеличением первого координационного числа расплава до 7,5–10 (практически металлические значения) [29]. Последнее, очевидно, и является причиной отрицательного скачка плотности при переходе висмута в жидкое состояние.

Проведенные экспериментальные исследования и анализ существующих экспериментальных данных показал, что скачки плотности щелочных металлов при плавлении

(исключая литий) совпадают между собой в пределах оцениваемых погрешностей измерений, а уплотнение висмута при переходе к жидкому состоянию связано с частичной металлизацией этого элемента.

Список литературы

1. Убеллоде А.Р. Расплавленное состояние вещества. М.: Metallurgia, 1982. 376 с.
2. Лысов В.И., Руденко А.Л., Харьков Е.И. Закономерности процесса плавления металлов в рамках метода псевдопотенциала // Электронное строение и физико-химические свойства тугоплавких соединений и сплавов: Докл. 9-го Всесоюз. симпоз., Ивано-Франковск, 1979. Киев, 1980. С. 217–221.
3. Haunmet A.D.J., Oxtoby D.W. A molecular theory for freezing: comparison of theories and results for hard spheres // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 84. P. 1769–1777.
4. Регель А.Р., Глазов В.М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1979. 309 с.
5. Вилсон Д.Р. Структура жидких металлов и сплавов. М.: Metallurgia, 1972. 247 с.
6. Свойства элементов: справочник. Ч. 1 / Под ред. В. Г. Самсонова. М.: Metallurgia, 1976. 600 с.
7. Убеллоде А.Р. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. 420 с.
8. Станкус С.В. Изменение плотности элементов при плавлении. Общие закономерности. Новосибирск: ИТФ АН СССР, 1991. Препринт № 257. 45 с.
9. Stankus S.V., Khairulin R.A. Density and phase diagram of the magnesium-lead system in the region of Mg₂Pb intermetallic compound // Thermochemica Acta. 2008. Vol. 474. P. 52–56.
10. Hagen E.B. Über die Wärmeausdehnung des Natriums, des Kaliums und deren Legierung im festen und im geschmolzenen Zustande // Annal. Phys. 1883. Bd. 19. S. 436–474.
11. Toepler M. Bestimmung der Volumänderung beim Schmelzen für eine Anzahl von Elementen // Annal. Phys. Chem. 1894. Bd. 53. S. 343–378.
12. Hackspill M.L. Densité, coefficient de dilatation et variation de volume à la fusion des métaux alcalins // Compt. rend. 1911. Vol. 152. P. 259–262.
13. Bernini A., Cantoni C. Sulla dilatazione termica del sodio, del potassio e del litio // Nuovo Cimento. 1914. Vol. 8. P. 241–260.
14. Endo H. On the measurement of the change of volume in metals during solidification // Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. 1924. Vol. 13. P. 193–229.
15. Losana L. Variazione di volume degli elementi allatto della fusione. Nota 1 // Gazz. Chem. Ital. 1935. Vol. 65. P. 851–864.
16. Кутовой В.И., Стеценко В.И. Зависимость линейного коэффициента ослабления γ -излучения Co⁶⁰ от температуры металла-поглотителя // Атомная энергия. 1964. Т. 17, № 3. С. 224–225.
17. Иванов В.А., Макаренко И.Н., Стишов С.М. Плавление натрия при высоких давлениях // Письма в ЖЭТФ. 1970. Т. 12, № 1. С. 12–15.
18. Stokes R.H. The molar volume and thermal expansion coefficients of solid and liquid potassium from 0–85 °C // J. Phys. Chem. Solids. 1966. Vol. 27. P. 51–56.
19. Басин А.С., Волчкова С.П., Соловьев А.Н. Исследование плотности легкоплавких металлов при переходе через точку плавления // Прикладная механика и техническая физика. 1969. Т. 10, № 6. С. 128–133.
20. Макаренко И.Н., Николаенко А.М., Стишов С.М. Термодинамика плавления щелочных металлов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1978. Т. 74, вып. 6. С. 2175–2183.
21. Vicentini G., Omodei D. Sulla densità di alcuni metalli allo stato liquido e sulla loro dilatazione termica // Atti Accad. delle Sci. Torino. 1887. Vol. 23. P. 38–43.
22. Ludeking C. Anomale Dichten von geschmolzenem Wismuth // Annal. Phys. 1888. Bd. 34. S. 21–24.
23. Goodrich W.E. Volume changes during the solidification of metals and alloys of low melting point // Trans. Faraday Soc. 1929. Vol. 25. P. 531–569.
24. Bridgman P.W. Polymorphism, principally of the elements, up to 50000 kg/cm² // Phys. Rev. 1935. Vol. 48, Iss. 11. P. 893–906.
25. Ивахненко И.С., Кашин В.И. Плотность расплавов элементов и объемные эффекты при плавлении // Закономерности взаимодействия жидкого металла с газами и шлаками: сб. науч. тр. М.: Наука, 1976. С. 135–142.
26. Станкус С.В. Исследование плотности и теплового расширения лантанидов в широком интервале температур жидкого и твердого состояний: дис... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14: защищена 15.02.84; Новосибирск, 1983. 246 с.
27. Макеев В.В., Демина Е.Л., Попель П.С., Архангельский Е.Л. Исследование плотности металлов методом проникающего излучения в интервале температур 293–2100 К // Теплофизика высоких температур. 1989. Т. 27, № 5. С. 889–895.
28. Станкус С.В., Тягельский П.В. Изменение термических свойств галлия и висмута при плавлении // Теплофизические свойства растворов, расплавов и композитов: сб. науч. тр. / под ред. В.А. Груздева, Н.А. Рубцова. Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1991. С. 3–12.
29. Полтавцев Ю.Г. Структура полупроводниковых расплавов. М.: Metallurgia, 1984. 176 с.

Статья поступила в редакцию 30 мая 2016 г.,
после доработки – 3 июня 2016 г.