

УДК 669.88-154:544.03

И.В. Ярошенко, канд. хим. наук, доц.,
И.А. Новохатский, д-р хим. наук, проф.,
 Одес. нац. политехн. ун-т,
В.З. Кисунько, д-р техн. наук, Донец. гос. науч.-
 иссл. и проект. ин-т цвет. металлов

РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТРУКТУРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ЖИДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

І.В.Ярошенко, І.О.Новохатський, В.З. Кисунько. Розрахунковий метод визначення фізико-хімічних властивостей структурних складових рідких лужних металів. Описано принципи основ розрахункового методу визначення фізико-хімічних властивостей структурних складових рідких металів. Використання методу проілюстровано стосовно визначення густини кластерів і розупорядкованої зони рідких лужних металів.

I.V.Yaroshenko, I.V.Novokhatsky, V.Z. Kisunko. Calculation method for determining the physical-chemical properties of the constituent parts of liquid alkaline metals. The fundamentals of the calculation method for determining the physical-chemical properties of the constituent parts of liquid metals are described. The employment of the method is illustrated with reference to determining the density of the clusters and the disordered region of liquid alkaline metals.

Для дальнейшего изучения особенностей структурной микронеоднородности жидких металлов представляет интерес разработка методов определения физико-химических свойств их структурных составляющих: кластеров и разупорядоченной зоны. В связи с этим проведено количественное определение плотностей структурных составляющих простых (однокомпонентных) металлических жидкостей, каковыми являются чистые жидкие металлы, на основе метода парных координат [1], разработанного в соответствии с принципами квазиполикристаллической модели жидкости [2].

В однокомпонентной жидкости атомные доли кластеров $\psi_{\text{кл}}$ и разупорядоченной зоны $\psi_{\text{раз}}$ связаны соотношением

$$\psi_{\text{кл}} + \psi_{\text{раз}} = 1.$$

С повышением температуры величина $\psi_{\text{кл}}$ уменьшается и при некоторой температуре — температуре полного структурного разупорядочения $T_{\text{раз}}$ — становится равной нулю.

Для свойств жидкости с их аддитивным распределением по ее структурным составляющим [3], к которым относится также плотность, в области температур $T < T_{\text{раз}}$ возможно записать

$$C_{\text{ж}} = \psi_{\text{кл}} C_{\text{кл}} + \psi_{\text{раз}} C_{\text{раз}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{ж}}$ — рассматриваемое свойство жидкости в целом, т.е. усредненное по всему ее объему;

$C_{\text{кл}}$ и $C_{\text{раз}}$ — это же свойство для кластеров и разупорядоченной зоны, соответственно, т.е. для отдельно взятых структурных составляющих жидкости.

Для каких-либо двух температур T_1 и T_2 ($T_1 < T_{\text{раз}}$ и $T_2 < T_{\text{раз}}$) выражение (1) можно представить в виде системы уравнений

$$\begin{cases} (C_{\text{ж}})_1 = (\psi_{\text{кл}})_1 (C_{\text{кл}})_1 + (\psi_{\text{раз}})_1 (C_{\text{раз}})_1; \\ (C_{\text{ж}})_2 = (\psi_{\text{кл}})_2 (C_{\text{кл}})_2 + (\psi_{\text{раз}})_2 (C_{\text{раз}})_2, \end{cases} \quad (2)$$

где индексы 1 и 2 относятся к температурам T_1 и T_2 .

Полагая, что в принятом для расчета интервале температур зависимости свойств структурных составляющих от температуры выражены слабо, получим

$$(C_{\text{кл}})_1 \cong (C_{\text{кл}})_2 = C_{\text{кл}}; \quad (C_{\text{раз}})_1 \cong (C_{\text{раз}})_2 = C_{\text{раз}}. \quad (3)$$

Решая систему уравнений (2) с учетом допущений (3) для некоторой средней температуры $T = (T_1 + T_2)/2$, получим следующие уравнения:

$$C_{\text{кл}} = \frac{(C_{\text{ж}})_1(\psi_{\text{раз}})_2 - (C_{\text{ж}})_2(\psi_{\text{раз}})_1}{(\psi_{\text{раз}})_2 - (\psi_{\text{раз}})_1}, \quad (4)$$

$$C_{\text{раз}} = \frac{(C_{\text{ж}})_1(\psi_{\text{кл}})_2 - (C_{\text{ж}})_2(\psi_{\text{кл}})_1}{(\psi_{\text{кл}})_2 - (\psi_{\text{кл}})_1}. \quad (5)$$

Используя значения $C_{\text{ж}}$, $\psi_{\text{кл}}$ и $\psi_{\text{раз}}$, определенные для двух температур, можно по соотношениям (4) и (5) рассчитать средние для интервала температур $T_1 \dots T_2$ величины $C_{\text{кл}}$ и $C_{\text{раз}}$. Рассматривая другую пару температур, например, T_2 и T_3 , аналогичным образом находят величины свойств для средней температуры $(T_2 + T_3)/2$. С помощью метода парных координат, располагая опытными $C_{\text{ж}} = f(T)$ и расчетными $\psi_{\text{раз}} = f(T)$ данными, возможно определить значения $C_{\text{кл}}$ и $C_{\text{раз}}$ при различных температурах и найти температурные зависимости изучаемых свойств. Следует отметить, что работа с описанным методом предполагает применение зависимостей $C_{\text{ж}} = f(T)$ в виде гладких кривых, без учета полиморфных превращений в исследуемой жидкости. Однако последнее условие легко выполнить, поскольку большинство экспериментаторов до сих пор таким образом и обобщают свои опытные данные. Выявление же скачкообразных изменений свойств на их политермах при температурах, отвечающих полиморфным превращениям в жидкостях, связано с существенными осложнениями методик проведения опытов.

Для чистых жидких металлов при стандартном давлении 0,1 МПа и температуре плавления атомная доля разупорядоченной зоны $\psi_{\text{раз}}^0$ определяется из соотношения [4]

$$(\psi_{\text{раз}}^0)_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}}^0 / \Delta H_{\text{раз}}^0,$$

где $\Delta H_{\text{пл}}^0$ — стандартная теплота плавления металла, кДж/моль;

$\Delta H_{\text{раз}}^0$ — стандартный тепловой эффект полного термического разупорядочения кластеров жидкости, кДж/моль.

Значения $\Delta H_{\text{раз}}^0$ могут быть найдены с помощью эмпирического соотношения [5]

$$\Delta H_{\text{раз}}^0 = -1,26 + 2,95 \cdot 10^{-2} T_{\text{пл}}, \text{ кДж/моль},$$

где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления металла, К.

Уравнения температурной зависимости атомной доли разупорядоченной зоны использовались в виде [6]

$$\psi_{\text{раз}}^0 = A \exp \{ -\Delta H_{\text{раз}}^0 / (RT) \},$$

где $\psi_{\text{раз}}^0$ — атомная доля разупорядоченной зоны при температуре T ;

A — предэкспоненциальный множитель;

R — универсальная постоянная, Дж/(моль·К).

Это соотношение дает возможность по значениям $\psi_{\text{раз}}^0$ и $\Delta H_{\text{раз}}^0$ определять атомные доли структурных составляющих жидкости при различных температурах.

На основе сведений [7] по $\Delta H_{\text{пл}}^0$ и $T_{\text{пл}}$ для жидких щелочных металлов получены следующие уравнения для расчета $\psi_{\text{раз}}^0$ в них при различных температурах:

$$\text{для лития:} \quad \psi_{\text{раз}}^0 = 6,153 \exp \{ -12120 / (RT) \}, \quad (6)$$

$$\text{для натрия:} \quad \psi_{\text{раз}}^0 = 6,207 \exp \{ -9690 / (RT) \}, \quad (7)$$

$$\text{для калия:} \quad \psi_{\text{раз}}^0 = 5,920 \exp \{ -8670 / (RT) \}, \quad (8)$$

$$\text{для рубидия:} \quad \psi_{\text{раз}}^0 = 5,892 \exp \{ -7960 / (RT) \}, \quad (9)$$

$$\text{для цезия:} \quad \psi_{\text{раз}}^0 = 5,785 \exp \{ -7640 / (RT) \}. \quad (10)$$

В качестве исходных использованы опытные данные по плотности названных жидких металлов, обобщенные единым для каждого металла полиномом вида [7]

$$d \cdot 10^{-3} = \sum_{i=0}^m \alpha_i \tau^i \quad (11)$$

где d — кг/м³;

α_i — коэффициенты аппроксимации;

τ — $T \cdot 10^{-3}$, К.

Погрешность рекомендуемых значений плотности жидких щелочных металлов, рассчитанных по аппроксимационным уравнениям (11), изменяется от 0,25 (К, Cs; $T < 1300$ К) до 5% (Li, $T \geq 1800$ К).

Путем попарного сочетания уравнений (6) и (11), (7) и (11), (8) и (11), (9) и (11), (10) и (11) и их подстановки в соотношения (4) и (5) для диапазонов температур $\Delta T \approx 100$ К, начиная с $T_{пл}$, с интервалом в 20 К, найдены плотности кластеров $d_{кл}$ и разупорядоченных зон $d_{раз}$ для жидких Li, Na, K, Rb и Cs, соответственно. В качестве иллюстрации типичных для жидких щелочных металлов температурных зависимостей величин $d_{кл}$ и $d_{раз}$ выбран жидкий калий (см. рисунок).

Видно, что плотности кластеров значительно превышают таковые для разупорядоченной зоны жидкого металла во всем исследованном интервале температур. При температуре плавления превышение $d_{кл}$ по отношению к $d_{раз}$ для жидкого калия составляет 13 %. В общем же, для всей рассмотренной группы металлов указанная разница при $T_{пл}$ находится в пределах 8...13 %. Можно также видеть (см. рисунок), что зависимости величин $d_{кл}$ и $d_{раз}$ от температуры линейны, слабо выражены и разнотипны: $d_{кл}$ с ростом T несколько уменьшается, а $d_{раз}$ — увеличивается. При этом следует отметить и такую важную закономерность: полученные величины $d_{кл}$ при $T_{пл}$ практически совпадают с плотностями $d_{кр}$ кристаллических металлов — относительные величины отклонений ε значений $d_{кл}$ от $d_{кр}$ находятся в пределах 0,1 ... 1,0 % (см. таблицу).

Плотности кластеров жидких металлов и кристаллических металлов

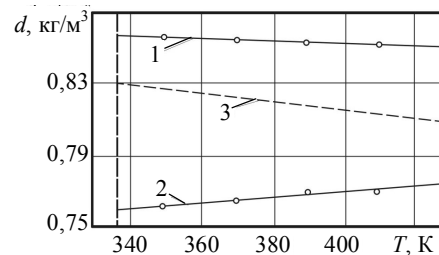
Металлы	Li	Na	K	Rb	Cs
$d_{кл}, \text{г/см}^3$	0,528	0,948	0,856	1,515	1,888
$d_{кр}, \text{г/см}^3$ [8]	0,5229	0,9516	0,8500	1,5087	1,8870
$\varepsilon, \%$	1,0	0,4	0,7	0,4	0,1

Полученные данные, а также характер температурных зависимостей величин $d_{кл}$ возможно рассматривать как дополнительное свидетельство в пользу гипотезы о кристаллоподобной структуре кластеров, постулируемой ранее при разработке основных положений квазиполикристаллической модели жидкости [2, 3].

Из анализа температурной зависимости плотности разупорядоченной зоны (прямая 2) непосредственно следует, что с ростом температуры разупорядоченная зона в жидком металле несколько уплотняется. Указанный эффект представляется неожиданным, требующим для своего объяснения дополнительных исследований.

В общем же плотность кластеров в жидких щелочных металлах во всем исследованном интервале температур превышает таковую для разупорядоченной зоны в среднем на 8...12 %.

В заключение необходимо отметить, что рассмотренные закономерности относятся к области существования жидких металлов в микронеоднородном состоянии, т.е. от температуры плавления до температуры полного структурного разупорядочения жидкости, которая для чистых жидких металлов определена как $T_{раз} = 1,55 T_{пл}$.



Температурные зависимости плотностей d структурных составляющих жидкого калия: 1 — для кластеров; 2 — для разупорядоченной зоны; 3 — для жидкости в целом

Литература

1. Ладьянов В.И. Метод парных координат для определения парциальных свойств структурных составляющих металлических расплавов / В.И. Ладьянов, И.А. Новохатский, И.И. Усатюк // Изв. АН СССР. Металлы. — 1984. — № 1. — С. 46 — 49.
2. Архаров В.И. О квазиполикристаллической модели расплавов / В.И. Архаров, И.А. Новохатский. // Структура и свойства метал. и шлаковых расплавов: Науч. сообщ. Всесоюз. конф. по строению и свойствам метал. и шлаковых расплавов. — Свердловск, 1974. — С. 52 — 53.
3. Архаров В.И. О внутренней адсорбции в расплавах / В.И. Архаров, И.А. Новохатский // Докл. АН СССР. — 1969. — Т. 185, № 5. — С. 1069 — 1071.
4. Ладьянов В.И. Термодинамический метод оценки микронеоднородности жидких металлов / В.И. Ладьянов, И.А. Новохатский, Е.В. Кузьминых // Изв. РАН. Металлы. — 1997. — № 1. — С. 17 — 23.
5. Новохатский И.А. Особенности диффузии атомов в жидких металлах // Журн. физ. химии. — 1995. — Т. 69, № 11. — С. 2083 — 2088.
6. Ладьянов В.И. Оценка времени жизни кластеров в жидких металлах / В.И. Ладьянов, И.А. Новохатский, С.В. Логунов // Изв. РАН. Металлы. — 1995. — № 2. — С. 13 — 22.
7. Быстров П.И. Жидкокристаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок / П.И. Быстров, Д.Н. Каган и др. — М.: Наука, 1988. — 263 с.
8. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: Справ.— М.: Металлургия, 1989. — 384 с.

Поступила в редакцию 4 апреля 2005 г.
