

Теплоемкость иттрия, гадолиния при высоких температурах

НОВИКОВ И. И., МАРДЫКИН И. П.

УДК 536.63

Перспективность использования элементов ряда лантана в ядерных энергетических установках [1, 2] требует исследования их свойств в широком интервале температур. В настоящее время эти элементы изучены слабо, экспериментальный материал весьма ограничен как в части изученных металлов, так и в отношении температурного интервала. Опубликованные данные значительно расходятся (различия в ряде случаев превышают суммарные систематические погрешности), а зачастую и противоречивы [1—3].

Практически отсутствуют сведения о тепловых свойствах тяжелых лантаноидов подгруппы иттрия при высоких температурах.

Измерения теплоемкости иттрия и гадолиния в интервале температур 1100—1800° К, включая жидкую фазу (для гадолиния), были предприняты как часть проводимых исследований тепловых и электрических свойств лантаноидов [3].

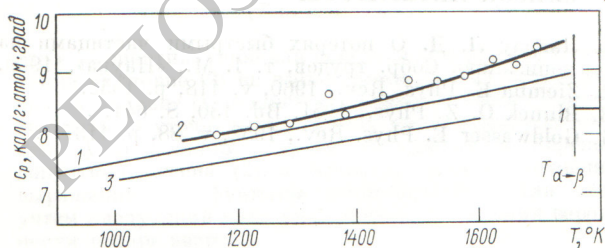
Теплоемкость при постоянном давлении C_p измеряли на установке, основанной на использовании одной из разновидностей регулярного теплового режима третьего рода — метода радиальных температурных волн [4]. (Эти исследования проведены одновременно с измерением температуропроводности.)

В используемом варианте этого метода [3] измерения C_p сводятся к измерению амплитуды колебаний температуры внешней поверхности полого цилиндрического образца. Эти колебания создаются при модулированном электронном нагреве внутренней поверхности образца (или тигля при исследовании жидких металлов). Систематическая погрешность данных по объемной теплоемкости составляет ~7%.

Теплоемкость иттрия измеряли в связи с отмеченным в работе [3] расхождением оценочных и экспериментальных значений [5]. Кроме того, сведения о теплоемкости иттрия [5] и гадолиния [6] получены методом смещения; представляет интерес их сопоставление с данными, полученными методом радиальных температурных волн.

Исследовали образцы иттрия и гадолиния чистой 99,8 и 99,75% соответственно в виде полых цилиндров длиной 7 см, наружным диаметром ~15 мм и внутренним диаметром ~6 мм. Измерения проводили в вакууме (10^{-5} — 10^{-4} торр).

Состав примесей, %: иттрий — Gd, Tb, Dy, Ho < 0,1; Fe < 0,01; Ca < 0,03; Cu < 0,05; Ta ~ 0,06;



Р и с. 1. Теплоемкость α -иттрия при высоких температурах: 1 — данные работы [5]; 2 — настоящая работа; 3 — оценка по работе [9].

гадолиний — Y ~ 0,08; Tb ~ 0,07; Eu ~ 0,04; Cu ~ 0,025; Fe ~ 0,02; Ca < 0,004.

При температуре ~1535 для гадолиния и ~1760° К для иттрия наблюдается полиморфное α — β -превращение. Происходящее при этом размягчение образцов не дало возможности получить устойчивые результаты для β -фаз. Результаты, полученные для α -фаз исследованных металлов, представлены на рис. 1 и 2.

Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от сглаженных значений (линии 2 на рис. 1 и 2) составляет ~4%, что согласуется с оценочными значениями случайных погрешностей.

При определении значений C_p использованы результаты измерений плотности ρ в интервале 300—1200 для иттрия и 200—920° К для гадолиния [7]. Поскольку в интервале температур от 1100 до 1500° К для гадолиния и до ~1750° К для иттрия полиморфные превращения не наблюдаются, плотность оценивалась посредством интерполяционных соотношений [7].

Объемная теплоемкость жидкого гадолиния

Таблица 1

T, °K	C_p , кал/см ³ ·град	T, °K	C_p , кал/см ³ ·град
1600	0,442	1750	0,438
1650	0,440	1800	0,435
1700	0,440		

Для жидкого гадолиния в табл. 1 представлены значения объемной теплоемкости. Данные для теплоемкости α -иттрия при $T > 1100^\circ$ К согласуются с результатами, полученными методом смещения [5].

Данные для теплоемкости α -гадолиния в интервале 1150—1500° К на 6—8% превышают опубликованные [6]. Это различие близко к суммарной систематической погрешности.

Экстраполяция полученных данных в область более низких температур приводит к результатам, согласующимся с работой [8].

Результаты рассмотрения решеточного, электронного и других вкладов в теплоемкость α -гадолиния при температурах 400 и 1000° К, подобно тому как это сделано для теплоемкости иттрия при $T = 1000^\circ$ К, представлены в табл. 2.

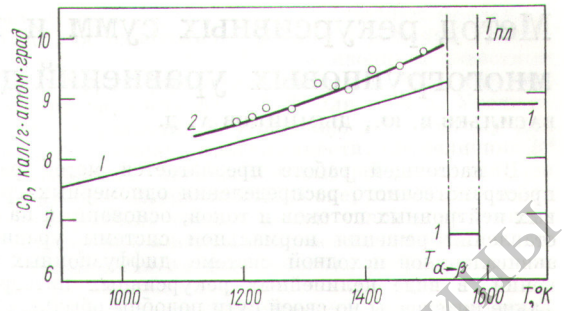
Следует отметить, что почти полное отсутствие данных по физико-химическим свойствам гадолиния, особенно при высоких температурах, вынуждает считать проведенные оценки чисто качественными. В первую очередь это относится к оценке вклада f -электронов, которая выполнена в основном для выявления специфики лантаноидов по сравнению с элементами непереходных групп.

Анализ теплоемкости основан на предположении, что величина C при $T > \theta_D$ (θ_D — дебаевская температура) описывается выражением

$$C = C_v^0 + C_{эл} + \delta C + C', \quad (1)$$

где C_v^0 — решеточная теплоемкость при постоянном объеме; $C_{эл}$ — электронная теплоемкость; δC определяется соотношением $\delta C = \frac{\alpha^2 V}{\beta_T} T$ (α — коэффициент объемного расширения, V — атомный объем, β_T — изотермическая сжимаемость); C' — вклад, вызванный образованием термических вакансий, а также ангармонизмом колебаний. Величина C_v^0 рассчитана в дебаевском приближении.

Отсутствие опубликованных сведений о β_T для гадолиния при высоких температурах не дает возможности непосредственно определить δC . В связи с этим для оценки δC использовано соотношение Нернста — Линдемана $\delta C = A C_p^0 T$, где A — параметр. Примерное постоянство A в широком интервале температур отме-



Р и с. 2. Теплоемкость гадолиния при высоких температурах: 1 — данные работы [6]; 2 — настоящая работа.

К расчету вкладов в теплоемкость гадолиния

Таблица 2

$\theta_D, ^\circ K$	$A \cdot 10^6, \text{ г. атом/кал}$	$C_p, \text{ кал/г. атом. град}$		$C_v^0, T = 400^\circ K$	δC		$C_{эл}^{пр}$	
		$T = 400^\circ K$ [8]	$T = 1000^\circ K$ [6]		$T = 400^\circ K$	$T = 1000^\circ K$	$T = 400^\circ K$	$T = 1000^\circ K$
173	1,48	6,9	7,75	5,92	0,03	0,11	1,15	2,87

чено в работе [9]. Вклад электронов проводимости $C_{эл}^{пр}$ оценен по стандартному способу.

Значение коэффициента электронной теплоемкости γ -гадолиния в парамагнитной области близко к соответствующим величинам для других лантаноидов [9—11]. При анализе электронного вклада в теплоемкость гадолиния возникает задача определения вклада $4f$ -электронов — $C_{эл}^f$, связанного с переходами этих электронов на более высокие энергетические уровни мультиплета, на уровни, образовавшиеся в результате расщепления основного состояния терма трехвалентного иона Gd^{3+} в поле кристаллической решетки [12].

Установлено, что для церия, неодима, самария этот вклад может быть весьма значительным при $T \sim 1000^\circ K$ и выше [13, 14]. Провести расчет $C_{эл}^f$ для гадолиния не представляется возможным в связи с недостатком необходимых данных. Попытки оценить величину $C_{эл}^f$ исходя из экспериментальных значений C_p и расчетных величин $C_v^0, C_{эл}^{пр}, \delta C$, как это следует из данных табл. 2, не дают приемлемых результатов.

Таким образом, подход, в общем удовлетворительно описывающий экспериментальные данные для других (легких) лантаноидов, оказывается недостаточным для гадолиния. (Следует обратить внимание и на ряд других аномалий, характерных для гадолиния [2].) Удовлетворительное объяснение этому факту пока не найдено.

Поступило в Редакцию 17/XII 1973 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Спеддинг Ф. Х., Даан А. Х. Редкоземельные металлы. М., «Металлургия», 1965.
2. Taylor K., Darby M. The Physics of Rare Earth Solids. L., Chapman and Hall, 1972.
3. Новиков И. И., Мардыкин И. П. «Теплофизика высоких температур», 1973, т. 11, с. 527.
4. Филиппов Л. П. Измерение тепловых свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах. М., изд. МГУ, 1967.
5. Berg J., Spedding F., Daane A., US AEC Doc. Numb. IS-327, 1968.
6. Dennison D., Gschneidner K., Daane A. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 4273.
7. Spedding F., Hanak J., Daane A., J. Less-Comm. Met., 1961, v. 3, p. 110.
8. Griffel M., Skochdopole R., Spedding F. Phys. Rev. 1954, v. 93, p. 657.
9. Gschneidner K. Solid State Phys., 1964, v. 16, p. 275.
10. Новиков И. И., Мардыкин И. П. «Теплофизика высоких температур», 1974, т. 12.
11. Мардыкин И. П., Кашин В. И., Сбитнев П. П. «Изв. АН СССР. Металлы», 1973, N 6, с. 78.
12. Wybourne B. Phys. Rev., 1966, v. 148, p. 317.
13. Aaraj S., Colvin R. J. Less-Comm. Met., 1962, v. 4, p. 159.
14. Spedding F., McKeown J., Daane A. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 289.