УДК 532.14:546

Особенности изменения теплофизических свойств кристаллических галогенидов щелочных металлов вблизи температуры фазового превращения

В. А. Хохлов, В. И. Минченко, А. Г. Черевко, А. О. Кодинцева, И. В. Корзун

Представлены и обобщены результаты экспериментального определения плотности (ρ), теплопроводности (λ), температуропроводности (a) и скорости звука (u) кристаллических галогенидов щелочных металлов и их эвтектических смесей вблизи температуры плавления (T_m). Найдено, что характер их температурной зависимости, связанный с дефектностью кристаллов и наблюдаемый в широком температурном интервале, существенно изменяется около температуры фазового превращения кристалл – расплав. Плотность, теплопроводность, температуропроводность, скорость звука достигают своих минимальных значений при некоторой характеристической температуре, а затем возрастают вплоть до температуры плавления. В точке плавления ρ, λ, a, и u резко меняются до значений, присущих их значениям в типичных ионных расплавах. Обнаруженное «аномальное» изменение различных свойств кристаллических галогенидов щелочных металлов и их эвтектических смесей вблизи температуры фазового превращения приписано образованию кооперативных дефектов кристаллической решётки, концентрация которых оценена из экспериментальных значений плотности. Эта концентрация была использована для вычисления теплопроводности, температуропроводности, скорости звука и теплоёмкости кристаллов в температурной области их «аномального» изменения. Найдено хорошее согласие между их рассчитанными и экспериментальными значениями.

1. Введение

Общеизвестно использование расплавленных галогенидов щелочных металлов и их смесей в качестве базовых электролитов-растворителей в электрохимических технологиях получения различных металлов. Такие их свойства, как плотность, вязкость, электропроводность, поверхностное натяжение хорошо изучены и обобщены в справочниках, монографиях и обзорных статьях [1]. Свойства ионных соединений вблизи температуры фазового превращения (плавления, кристаллизации) изучены значительно хуже [2]. Эти данные необходимы при разработке гарниссажных электролизёров, способов выращивания монокристаллов, теплоаккумуляторов фазового перехода для солнечных электростанций и других практических целей. Особый интерес представляют данные по теплофизическим свойствам, таким как плотность, теплопроводность, температуропроводность, скорость звука и производные свойства (мольный объём, адиабатическая сжимаемость, внутреннее давление и др.) галогенидов щелочных металлов и их эвтектических смесей, поскольку использование смесей солей позволяет существенно расширить температурный интервал их практического применения. Более того, эти сведения уточняют наши представления о тепловом движении ионов в конденсированных веществах вблизи температуры фазового перехода. В статье представлены и проанализированы результаты экспериментального определения перечисленных выше свойств. Главное внимание уделено особенностям изменения теплофизических свойств с температурой, которые недостаточно освещены в научной литературе.

2. Экспериментальная часть

В качестве объектов исследований были выбраны фториды, хлориды, бромиды и иодиды щелочных металлов, их двойные и тройные смеси эвтектического состава. Все исходные соли и их смеси подвергались тщательной предварительной очистке методом многократной зонной перекристаллизации. Таким же способом проводили корректировку химического состава эвтектических смесей, отбирая для исследования наиболее низкоплавкие образцы. Контроль осуществляли по справочным величинам температур плавления солей и их композиций.

Проводить измерения теплофизических свойств при фиксированных температурах вблизи точки плавления – очень трудная задача, поскольку нельзя допускать некон-

Статья поступила в редакцию 10.06.2008.

тролируемого перегрева или переохлаждения солевого образца. Поэтому при проведении эксперимента особое внимание уделяли контролю температурного режима, для того чтобы обеспечить измерения с температурным шагом в 2–5° K. Это значительно увеличивало время проведения эксперимента. Более того, надёжными считались только те данные по свойствам солевых композиций, которые воспроизводились в пределах погрешностей измерений при охлаждении и нагревании образцов. Как правило, измерения начинали после плавления солей и их смесей, постепенно охлаждая их до определённой температуры и добиваясь её постоянства в зоне измерения свойства.

Нами была разработана оригинальная установка для измерения плотности кристаллических веществ в широком интервале температур, схема которой показана на рис. 1.

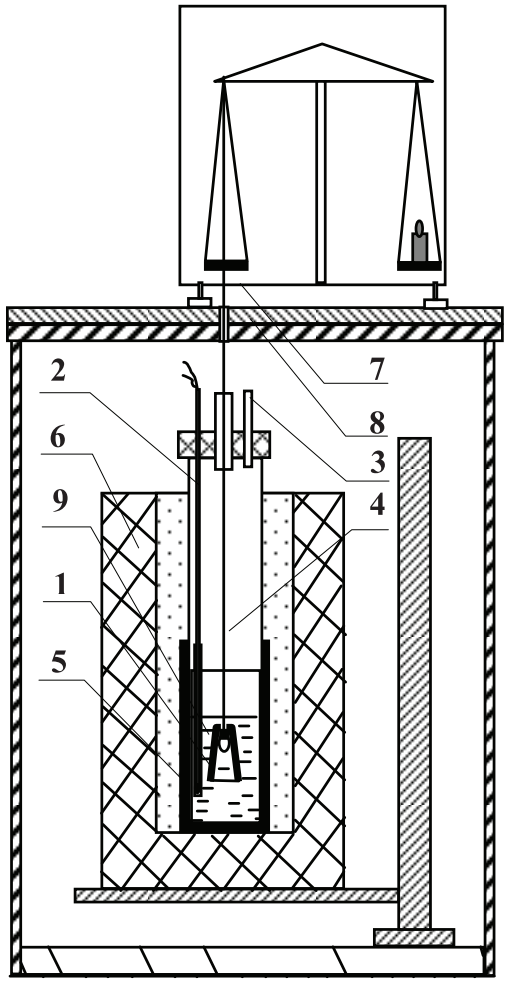

Рис. 1. Установка для измерения плотности кристаллических солей методом гидростатического взвешивания.
1 – вольфрамовый колпак с исследуемым кристаллом, 2 – термопара в чехле, 3 – подвод газа, 4 – нить подвеса, 5 – стальной блок-термостат, 6 – электрическая печь сопротивления, 7 – электронные весы, 8 – экран из асбоцемента, 9 – расплав галлия

За основу взят метод Архимеда. В качестве рабочей жидкости был выбран металлический галлий, так как он малолетуч до температуры 1700° K. В него погружали исследуемые твёрдые соли, которые, для предотвращения всплытия из-за их малой по сравнению с галлием плотности, помещали под вольфрамовый колпак с отверстием в верхней части, через которое должен выходить адсорбированный на образцах газ. Сначала взвешивали в широком интервале температур пустой вольфрамовый колпак. Затем снимали температурную зависимость веса соли с колпаком. Плотность кристаллов при заданной температуре определяли по выражению:

$$\rho = \frac{P_0}{V_1}, \qquad (1)$$

где P_0 – вес образца соли, $V_1 = \dfrac{P_1 - P_2 + P_0}{\rho_{гал}}$ – его объём, P_1 и P_2 – вес пустого вольфрамового колпака и его вес с кристаллом, соответственно, $\rho_{гал}$ – плотность галлия.

Погрешность измерения плотности не превышала 0,4%.

Для измерения теплопроводности (λ) и температуропроводности (a) использовали классический метод коаксиальных цилиндров в стационарном и регулярном тепловых режимах, соответственно [3, 4]. Схема измерительного прибора показана на рис. 2. Использование в качестве конструкционного материала химически инертной в отношении солевых расплавов платины, малые радиальные тепловые потоки, обеспечивающие пренебрежимо малый вклад в измеряемые величины радиационного и конвективного переноса тепла, позволили снизить погрешность измерения теплопроводности и температуропроводности до 3–5%.

Расчёты проводили по формулам:

$$\lambda = \frac{q\left(\ln r_2 - \ln r_1\right)}{2\pi l\left(T_2 - T_1\right)}, \qquad (2)$$

$$a = \frac{r_2^2 - r_1^2}{4\Delta\tau}, \qquad (3)$$

где q – тепловой поток, r_2 и r_1 – внешний и внутренний радиусы цилиндрического солевого слоя, $(T_2 - T_1)$ – стационарная разница температур внешней и внутренней границ солевого слоя, l – протяжённость солевого слоя, $\Delta\tau$ – время прохождения тепла от внутреннего к внешнему цилиндру.

Скорость звука (u) измеряли прямым импульсным методом на установке, схема которой показана на рис. 3. Измерения проводили на разных частотах ультразвука от 5 до 35 кГц.

В качестве звуководов были использованы стержни из высококачественного плавленого кварца и монокристаллического молибдена или вольфрама. Температура солевого образца поддерживалась постоянной с погрешностью ±5° K с помощью системы обогревателей и терморегуляторов, а контролировалась платина-платинородиевой термопарой. Приборная погрешность измерения скорости звука не превышала 0.5 %.

Скорость ультразвука рассчитывали по формуле:

$$u = \frac{x - x_0}{t - t_0}, \qquad (4)$$

где $(x - x_0)$ – толщина слоя кристаллической соли между звуководами, а $(t - t_0)$ – время прохождения звуковой волны через соль.

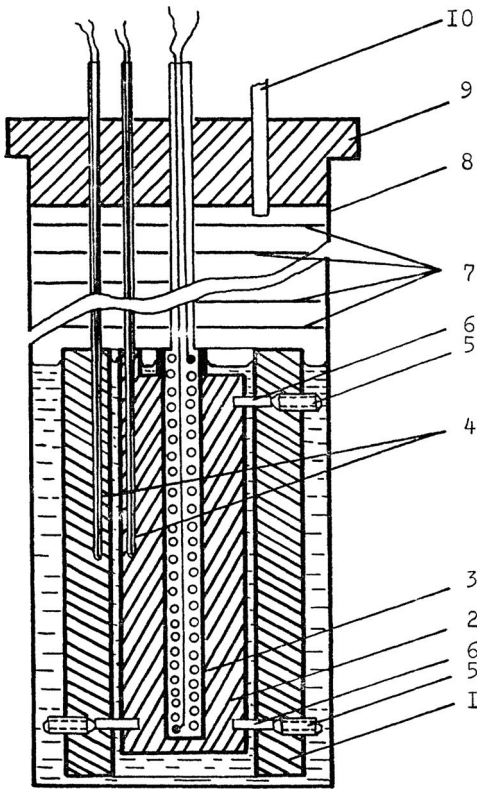

Рис. 2. Установка для измерения тепло- и температуропроводности
1 – внешний цилиндр, 2 – внутренний цилиндр, 3 – нагреватель,
4 – термопары, 5 – юстировочные винты, 6 – теплоизоляторы,
7 – тепловые экраны, 8 – кварцевая или стальная труба, 9 – пробка,
10 – трубка для вакуумирования и ввода инертного газа

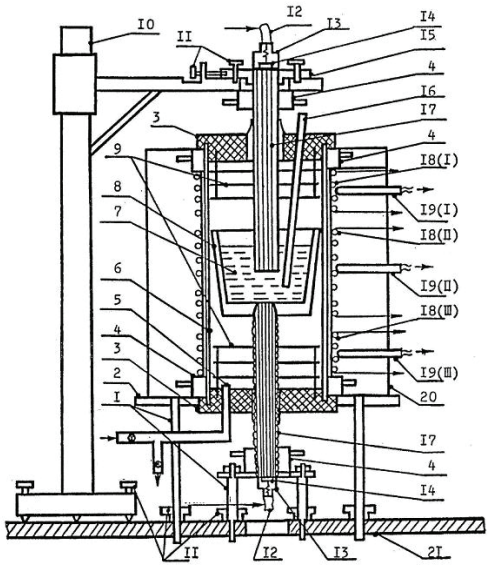

Рис. 3. Прибор для измерения скорости звука
1 – винтовая опора, 2 – основание печи, 3 – пробка, 4 – холодильник,
5 – патрубок, 6 – кварцевая или металлическая труба, 7 – расплав,
8 – тигель, 9 – экран, 10 – катетометр, 11 – регулирующие винты,
12 – высокочастотным кабель, 13 – крепление пьезопреобразователя,
14 – пьезопреобразователь, 15 – крепление приёмного звуковода,
16 – измерительная термопара, 17– звуковод, 18 (I, II, III) – обмотки
печи, 19 (I, II, III) – регулирующие термопары, 20 – печь,
21 – опорная плита

3. Результаты и обсуждение

Плотность, теплопроводность, температуропроводность и скорость ультразвука были измерены в кристаллических галогенидах щелочных металлов и их эвтектических смесей при температурах от ($T_{пл}$ – 60) до температуры плавления ($T_{пл}$). Измерения проводили через каждые 2–5° K в прямом и обратном направлениях, для того чтобы сделать как можно более надёжной экстраполяцию экспериментальных значений к точке плавления. Это позволило получить более точную количественную оценку величин скачкообразного изменения изученных свойств при температуре фазового превращения и уловить особенности их температурных зависимостей, выходящие за пределы экспериментальных погрешностей. Общей характерной особенностью всех изученных солевых композиций является эффект предплавления [2–6]. Он чётко проявляется в отклонениях свойств от температурных зависимостей либо обоснованных теоретически, либо найденных экспериментально в широком интервале от комнатной температуры до температур, меньших точки плавления всего на 100–150° K. Как правило, эти закономерности использовались ранее для получения экстраполированных значений свойств (A) при температуре фазового перехода ($A_{пл}$), что могло привести к ошибочным результатам и выводам. Например, как показано в [5], вблизи температуры плавления наблюдаются заметные отклонения теплопроводности кристаллических галогенидов щелочных металлов от её значений, предсказанных фононной теорией теплопереноса и наблюдаемых при более низких температурах. На рис. 4 видно, что подобные изменения наблюдаются также и для эвтектических смесей галогенидов щелочных металлов [6].

В отличие от наблюдаемого в широком температурном интервале уменьшения плотности, тепло- и температуропроводности, а также скорости звука в ионных кристаллах эти свойства вблизи температуры фазового превращения по достижении своих минимальных значений ($A_{мин}$) при некоторой характеристической температуре ($T_{мин}$) начинают возрастать вплоть до точки плавления. Важно подчеркнуть, что для каждой изученной соли или эвтектической смеси изменение характера температурной зависимости всех свойств происходит практически при одной температуре. Это свидетельствует о том, что наблюдаемые изменения свойств обусловлены одной и той же причиной, связанной с особенностями структуры дефектного кристалла вблизи температуры фазового превращения.

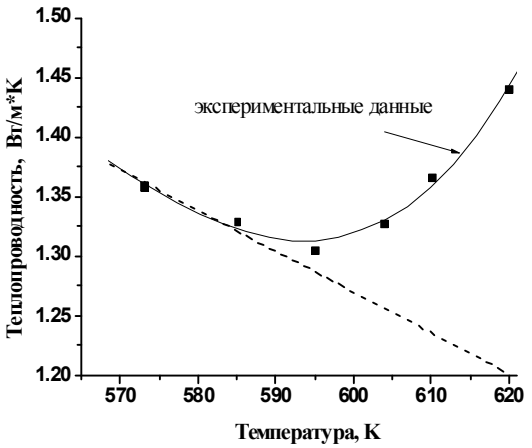

Рис. 4. Изменение теплопроводности эвтектической смеси LiCl – KCl
в твёрдом состоянии вблизи температуры плавления

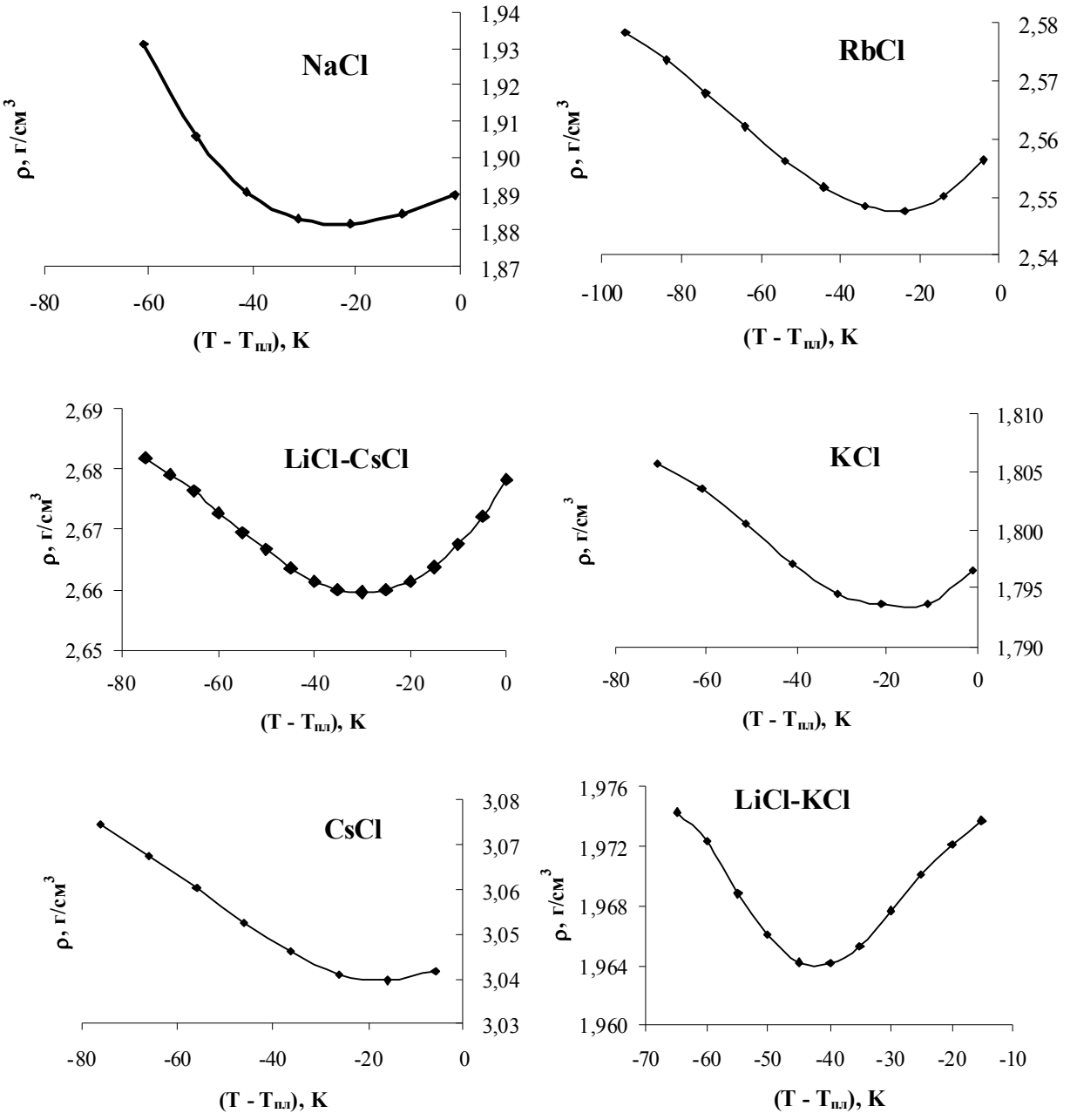

Рис. 5. Плотность кристаллических NaCl, KCl, RbCl, CsCl и эвтектических смесей

Ниже приводятся типичные примеры зависимостей экспериментальных данных по различным теплофизическим свойствам кристаллических галогенидов щелочных металлов и их эвтектических смесей в зависимости от температуры и химического состава солевых образцов.

3.1. Плотность

На рисунке 5 представлены температурные зависимости плотности кристаллических NaCl ($T_{пл}$ = 1074° K), KCl ($T_{пл}$ = 1043° K), RbCl ($T_{пл}$ = 997° K), CsCl ($T_{пл}$ = 919° K) и эвтектик 0,605 LiCl + 0,395 CsCl ($T_{пл}$ = 598° K) и 0,585 LiCl + 0,415 KCl ($T_{пл}$ = 628° K). По оси абсцисс отложена разность $T - T_{пл}$, где T – температура опыта.

Для LiCl – KCl и LiCl – CsCl результаты приведены вблизи их температур плавления.

3.2. Теплопроводность

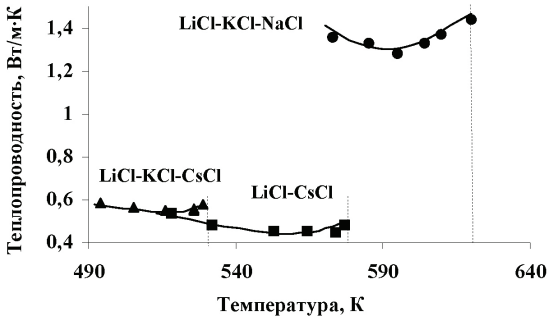

Рис. 6. Теплопроводность кристаллических эвтектических смесей хлоридов щелочных металлов

При изучении кристаллических галогенидов щелочных металлов и их эвтектических смесей (LiCl – KCl; LiCl – CsCl; LiCl – NaCl – KCl; LiCl – KCl – CsCl; NaCl – NaI;

KCl – KI; CsCl – CsI) было обнаружено, что их теплопроводность и температуропроводность меняются с температурой аналогичным образом. Это иллюстрируется данными, приведёнными на рис. 6.

Наблюдается корреляция между характеристическими параметрами теплофизических свойств кристаллических солей. Например, по мере возрастания $T_{min} / T_{пл}$ относительная величина минимальной теплопроводности также растёт (см. Табл. 1).

Таблица 1. Характеристические параметры теплопроводности хлоридов щелочных металлов и их эвтектических смесей (в таблице принято обозначение $T_{пл} = T_m$)

Соль	λ_{min}	λ_{Tm}	T_{min}	T_m	$\lambda_{min} / \lambda_{Tm}$	T_{min} / T_m
LiCl	0,69	0,98	839	887	0,70	0,946
NaCl	0,89	0,90	1059	1074	0,99	0,986
KCl	0,80	0,85	1038	1043	0,94	0,995
CsCl	0,34	0,40	882	918	0,85	0,961
LiCl – KCl	1,18	1,25	597	621	0,94	0,961
LiCl – CsCl	0,45	0,45	573	579	1,00	0,990
LiCl – KCl – CsCl	0,56	0,57	518	533	0,98	0,972
LiCl – KCl – NaCl	1,30	1,43	592	619	0,91	0,956

Обнаружена прямая зависимость тепло- и температуропроводности кристаллических солевых композиций в точке плавления от средних относительных величин обратных радиусов катионов $(1/r_c)_{эф}$ или анионов $(1/r_a)_{эф}$, что можно видеть на примере эвтектических смесей хлоридов и иодидов на рис. 7.

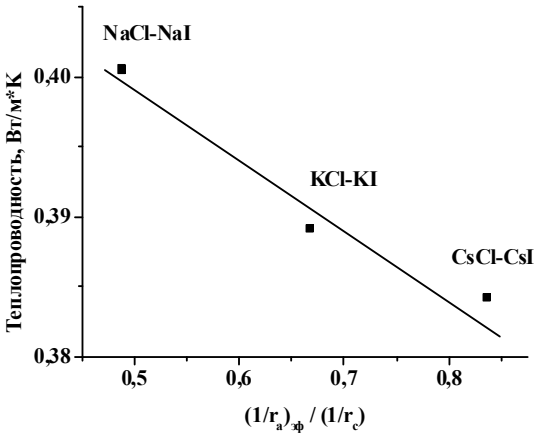

Рис. 7. Корреляция между теплопроводностью кристаллических солевых эвтектик в точке плавления и относительной средней величиной обратного радиуса аниона

3.3. Скорость звука

В качестве типичного примера на рис. 8 показано изменение скорости прохождения звука в кристаллическом хлориде рубидия. Она измерена в интервале температур ($T_{пл}$ – 50° K) – Тпл.

Как и для других свойств, в этой области температур наблюдается «аномальное» изменение скорости звука [8].

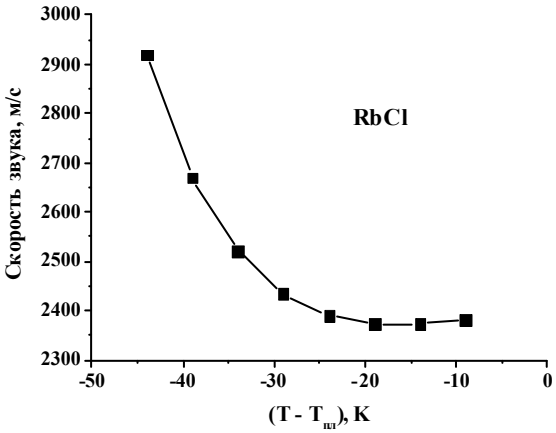

Рис. 8. Изменение скорости звука кристаллического хлорида рубидия вблизи температуры плавления

4. Модельные расчёты

Из установленных температурных зависимостей плотности, тепло- и температуропроводности, скорости звука кристаллических галогенидов щелочных металлов и их эвтектических смесей видно, что приблизительно за 40–30 градусов до плавления они меняются необычным образом, не согласуясь с представлениями классической теории кристаллического состояния вещества [7]. Явно проявляются существенные изменения структуры галогенидов щелочных металлов перед их плавлением, связанные, очевидно, с возникновением энергетически более выгодных вблизи температуры фазового перехода кооперативных дефектов [2, 9], что приводит к более плотной упаковке ионов в кристаллической решётке.

Используя полученные в работе данные по плотности (мольным объёмам), количественно отражающих плотность упаковки частиц, можно оценить концентрацию кооперативных дефектов в кристаллических хлоридах щелочных металлов относительно их максимального содержания при температуре фазового перехода. Для этого разность между мольными объёмами ($V_{uд}$), которые соответствуют состоянию кристалла, не содержащего кооперативных дефектов (они представлены пунктирной линией на рис. 9, где в качестве примера приведена температурная зависимость мольного объёма кристаллического хлорида цезия), и их опытными значениями (V_{on}) при заданной температуре были отнесены к её максимальной величине, наблюдаемой при температуре плавления: $N = (V_{uд} - V_{on})T / (V_{uд} - V_{on})\, T_{пл}$.

Изменение концентрации кооперативных дефектов с температурой, показанное для хлоридов щелочных металлов на рис. 10, было использовано для расчёта теплопроводности, температуропроводности, скорости прохождения звука, меняющихся, как и плотность (мольный объём), «аномально» вблизи температуры плавления. Вычисления проводили по формуле: $A_{on} = A_{uд} + \Delta A_{деф}$, где A_{on} – экспериментальная величина свойства, $A_{uд}$ – его значение, соответствующее состоянию кристалла, не содержащего кооперативных дефектов (найдено таким же образом, как $V_{uд}$), $\Delta A_{деф} = N\,(A_{on} - A_{uд})T_{пл}$ – «избыточная» величина свойства, зависящая от концентрации кооперативных дефектов N. Из рис. 11 на примере хлориде цезия видно, что экспери-

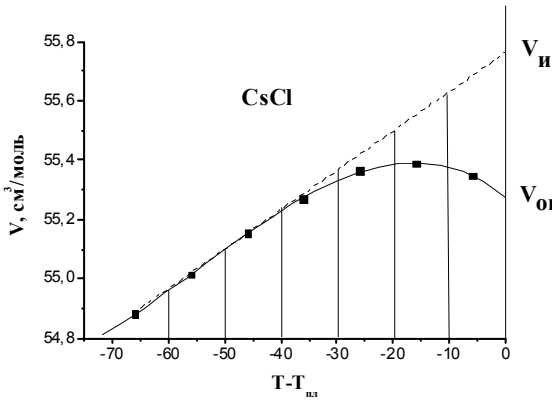

Рис. 9. Изменение *Vид* и *Von* кристаллического хлорида цезия с температурой

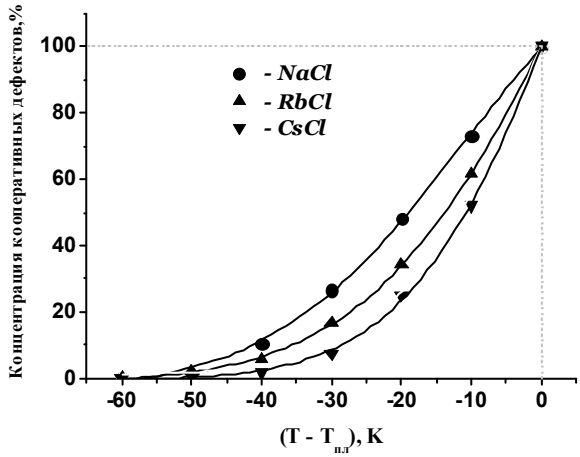

Рис. 10. Изменение концентрации кооперативных дефектов кристаллической решётки вблизи температуры плавления хлоридов щелочных металлов (относительно их максимального содержания при Тпл)

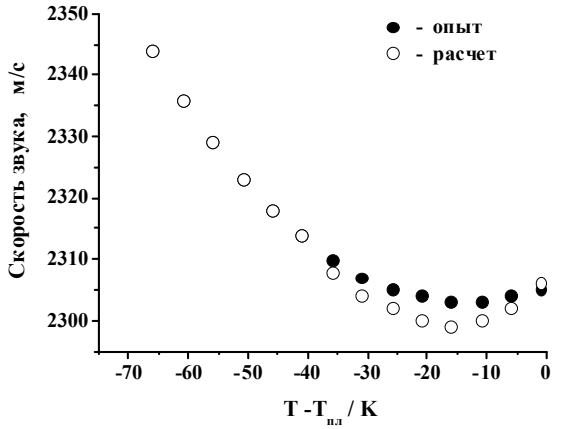

Рис. 11. Сопоставление опытных и рассчитанных значений скорости прохождения звука в кристаллическом хлориде цезия вблизи температуры плавления

ментальные и рассчитанные таким образом скорости прохождения звука хорошо согласуются между собой.

5. Заключение

Из представленных в статье результатов следует, что «аномальные» изменения свойств типичных ионных кристаллов вблизи их температуры плавления имеют общую природу и, вероятнее всего, связаны с кооперированием дефектов кристаллической решётки.

Работа выполнена при поддержке междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 81.

Литература

1. Справочник по расплавленным солям. Том 1. Перевод с англ. – М: Химия, 1971. – 168 с.
2. Уббелоде А.Р. Расплавленное состояние вещества. Перевод с англ. – М.: Металлургия, 1982. – 376 с.
3. Буров Г.В. Изменение параметров решётки, плотности и диэлектрических свойств кристаллических галогенидов щелочных металлов перед плавлением. – Автореф. канд. дисс., Свердловск, 1970.
4. Hunter L., Siegel S. The variation with temperature of the principal elastic module of NaCl near the melting point. – Phys. Rev., 1942, 61, p.84-92.
5. Khokhlov V.A., A Kodintseva.O., Filatov E.S. "Anomalous" Thermal Conductivity of Crystalline Alkali Halides Close to Their Melting Point // Z. Naturforsch. – 1993. Bd.48a. – S. 595 – 599.
6. Khokhlov V., Filatov E., Baranov V., Kodintseva A. Thermal Diffusivity of Molten Salts. – EUCHEM Conf. on Molten Salts (Porquerolles, France, June 27– July 3, 1998). Abstracts, A-06.
7. Heyes W., Premelting.// Contemp. Phys.– 1986. V. 27. No. 6. – P. 519 – 532.
8. Khokhlov V., Minchenko V. New data on the ultrasonic velocity in crystalline alkali chloride eutectics close to melting point. – Euchem 2002, Molten Salts conference, St. John's College, Oxford, UK, 1–6 Sept., 2002
9. Лысцов А.А., Хайменов А.П., Вараксин А.Н. Моделирование взаимодействия дефектов в галогенидах щелочных металлов в области предплавления // Расплавы – 1995, № 6. – С. 75 -80.

Хохлов Владимир Антонович

доктор хим. наук, проф., завлаб. расплавленных солей Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН (ИВТЭ УрО РАН), 620219, Екатеринбург,
ул. С.Ковалевской, 22, тел.: (343) 362-32-58,
e-mail: V.Khokhlov@ihte.uran.ru

Минченко Владимир Иванович

доктор хим. наук, гл. науч. сотр. лаб. расплавленных солей Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН (ИВТЭ УрО РАН), 620219, Екатеринбург,
ул. С. Ковалевской, 22, тел.: (343) 362-35-34,
e-mail: minch@ihte.uran.ru

Черевко Александр Григорьевич

к.ф.-м.н., доцент кафедры физики, СибГУТИ (630102, Новосибирск, ул. Кирова, 86) тел. (383) 330-51-21,
e-mail: cherevko@mail.ru

Кодинцева Анна Олеговна

канд. хим. наук, науч. сотр. лаб. расплавленных солей Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН (ИВТЭ УрО РАН), 620219, Екатеринбург,
ул. С. Ковалевской, 22, тел.: (343) 362-31-32,
e-mail: kodin@ihte.uran.ru

Корзун Ираида Владимировна

канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаб. расплавленных солей Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН (ИВТЭ УрО РАН), 620219, Екатеринбург,
ул. С.Ковалевской, 22, тел.: (343) 362-35-34,
e-mail: minch@ihte.uran.ru