

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Р. А. Хайрулин, С. В. Станкус, К. М. Ляпунов, Термические свойства трифторида гольмия при высоких температурах, *ТВТ*, 2000, том 38, выпуск 1, 154–156

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 44.210.149.218

3 ноября 2024 г., 15:05:28



ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИФТОРИДА ГОЛЬМИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2000 г. Р. А. Хайрулин, С. В. Станкус, К. М. Ляпунов

Институт теплофизики СО РАН, г. Новосибирск

Поступило в редакцию 25.03.99 г.

Фториды редкоземельных элементов (ФРЭ) и соединения на их основе находят все более широкое применение в оптике и лазерной технике. Для совершенствования технологии производства этих соединений и, в частности, моделирования роста кристаллов необходимы данные по их теплофизическим свойствам в широких интервалах параметров состояния. С фундаментальной точки зрения эти исследования интересны тем, что позволяют выявить влияние параметров редкоземельных катионов, плавно меняющихся в ряду LaF_3 – LuF_3 , на поведение структурных и термодинамических характеристик ФРЭ.

Целью данной работы являлось изучение температурных и межфазных изменений плотности трифторида гольмия в жидком состоянии и в области плавления–кристаллизации. До настоящего времени в литературе отсутствовали данные по термическим свойствам HoF_3 в области температур выше комнатной. Оставался также открытым вопрос о существовании полиморфного превращения в твердом состоянии [1–4].

Трифторид гольмия был приготовлен по методике, описанной в [5]. В качестве исходного материала для синтеза использовался металлический гольмий марки ГоМ-1, подвергнутый дополнительной очистке методом двойной вакуумной дистилляции. Очищенный металл растворялся в соляной кислоте. Затем находящийся в растворе редкоземельный элемент осаждался плавиковой кислотой в форме гидратированного трифторида. Использовались кислоты квалификации ОСЧ. Осадок многократно промывался бидистиллированной водой. Дегидратация образца проводилась в два этапа: сушкой на воздухе при температуре примерно 373 К и в вакууме ~1 Па при температуре 723–773 К. Очистка образца от других летучих примесей осуществлялась его переплавом в высокотемпературной вакуумной печи в открытом молибденовом тигле. Предпринятые меры по дегидратации фторида не позволили, как было установлено, полностью удалить связанную воду из образца. Известно, что при высоких температурах H_2O взаимодействует с ФРЭ с образованием оксифторидов редкоземельных элементов [6, 7]. В связи с этим переплавленный фторид гольмия был подвергнут дополнительно рафинированию методом дистилляции в ваку-

уме. Дистиллированный образец практически не содержит следов Ho_2O_3 и HoOF , поскольку при температуре перегонки (~1750 К) оксид гольмия нелетуч, а оксифторид в процессе испарения разлагается на Ho_2O_3 и HoF_3 [8].

Термические свойства фторида гольмия были измерены методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения [9]. Измерительная ячейка изготавливалась из молибдена МЧВП и представляла собой цилиндрический тигель диаметром 40 и высотой 60 мм. Температура измерялась вольфрам-рениевыми термомпарами, которые вводились в образец (~180 г) в тонкостенных молибденовых гильзах. Градуировка термомпар проверялась по точкам плавления чистых меди и никеля как до, так и после экспериментов. Погрешность определения температуры не превышала 3 К. Первый нагрев образца до его расплавления проводился в вакууме 1 сПа, после чего печь гамма-плотномера заполнялась чистым аргоном до давления 0.1 МПа. Эксперименты в основном велись при скорости нагрева–охлаждения 3–8 К/мин в однофазных областях и менее 0.5 К/мин в интервалах фазовых превращений.

Некоторые первичные экспериментальные данные по термическим свойствам фторида гольмия в области плавления–кристаллизации представлены на рисунке и в таблице. Плотность жидкого фторида гольмия в исследованном интервале температур (точка плавления –1620 К) хорошо описывается линейной зависимостью

$$\rho_m(T) = (6042 \pm 30) -$$

$$- (0.975 \pm 0.036)(T - 1418\text{K}), \text{ кг/м}^3.$$

Плавление и кристаллизация образца протекали в узком температурном интервале $\Delta T_{LS} < 4$ К. Началу затвердевания расплава всегда предшествовало небольшое переохлаждение (до 15 К). Максимальная температура саморазогрева образца после начала спонтанной кристаллизации $T_f = 1418 \pm 3$ К в пределах оцениваемых погрешностей совпала с температурой плавления фторида гольмия, приведенной в [1, 2] ($T_f = 1416$ К).

Температурная зависимость плотности твердого фторида гольмия в интервале 1300 К– T_f также не имеет особенностей типа скачков и изломов. Ранее Тома и Брантон [1] на основании ре-

Термические свойства фторида гольмия вблизи точки плавления

Режим	ρ_L , кг/м ³	$\beta_L \times 10^5$, К ⁻¹	$\delta\rho_f$, %
Нагрев 1	6035 ± 8	14.5 ± 2.0	–
Охлаждение 1	6041 ± 4	15.6 ± 1.2	15.90 ± 0.09
Нагрев 2	6044 ± 2	16.5 ± 0.4	15.80 ± 0.06
Охлаждение 2	6041 ± 2	16.0 ± 0.3	–
Средневзвешенное значение	6042 ± 30	16.1 ± 0.6	15.8 ± 0.2

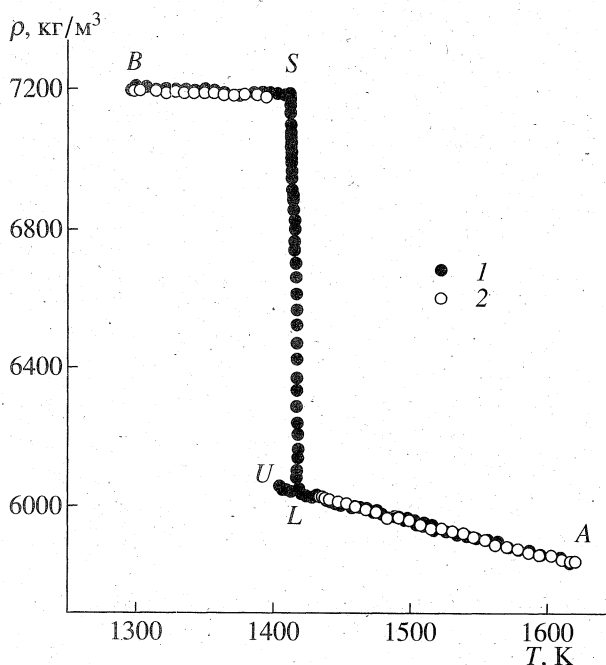
Примечание. ρ_L , β_L – плотность и объемный коэффициент теплового расширения расплава в точке плавления; $\delta\rho_f = (\rho_S - \rho_L) \times 100/\rho_S$ – относительный скачок плотности при плавлении (ρ_S – плотность твердой фазы в точке плавления); для измеряемых величин приведена случайная погрешность, для средневзвешенных – полная (доверительная вероятность 95%).

зультатов рентгеноструктурных исследований сделали вывод, что при температуре ~1340 К в твердом HoF₃ происходит полиморфное превращение из структуры типа β -YF₃ в структуру типа LaF₃. Спеддингем и Хендерсоном [2] при этой же температуре обнаружен излом на температурной зависимости энтальпии. Однако, согласно данным работ [3, 4], чистый фторид гольмия сохраняет структуру типа β -YF₃ во всем интервале твердого состояния, а наблюдавшиеся в предыдущих исследованиях эффекты связаны с примесью кислорода в образцах. Результаты наших исследований также позволяют сделать вывод об отсутствии в твердом HoF₃ полиморфного превращения – фазового перехода I рода.

Как показали опыты, при значительном охлаждении переплавленного образца ниже температуры плавления началось его постепенное растрескивание, связанное с адгезией образца к стенкам тигля и существенным различием коэффициентов теплового расширения HoF₃ и молибдена. Нарушение монолитности твердого образца приводило к искажению температурной зависимости его плотности, измеренной в эксперименте. В связи с этим мы приводим линейное уравнение для описания политермы плотности твердого фторида гольмия, построенное, по нашим данным, вблизи T_f и рентгеновской плотности HoF₃ при комнатной температуре [10]

$$\rho_c(T) = 7646 - 0.4155(T - 293 \text{ K}), \text{ кг/м}^3. \quad (1)$$

Линейная аппроксимация приводит к довольно значительным (до 25% вблизи T_f) ошибкам в коэффициенте теплового расширения. Однако, как показывает опыт наших предыдущих исследований [11], отклонения экспериментальных значений плотности твердых ФРЭ (в однофазных областях) от линейной зависимости не превышают 1%. Согласно нашим оценкам, суммарная погрешность расчета плотности твердого фторида гольмия по выражению (1) не превышает 0.5% вблизи комнатной температуры и точки плавления и 1.5% в середине температурного интервала.



Изменение плотности фторида гольмия в жидком состоянии и в области кристаллизации: 1 – охлаждение 1, 2 – нагрев 2; AU – жидкое состояние (LU – переохлажденный расплав), LS – кристаллизация, SB – твердое состояние.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thoma R.E., Brunton G.D. Equilibrium Dimorphism of the Lanthanide Trifluorides // Inorg. Chem. 1966. V. 5. № 11. P. 1937.
2. Spedding F.H., Henderson D.C. High-Temperature Heat Contents and Related Thermodynamic Functions of Seven Trifluorides of the Rare Earth: Y, La, Pr, Nd, Gd, Ho and Lu // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 6. P. 2476.
3. Гарашина Л.С., Соболев Б.П., Александров В.Б., Вишняков Ю.С. О кристаллохимии фторидов редкоземельных элементов // Кристаллография. 1980. Т. 25. Вып. 2. С. 294.
4. Федоров П.П., Соболев Б.П. Морфотропные переходы в ряду трифторидов редкоземельных элементов // Кристаллография. 1995. Т. 40. Вып. 2. С. 315.

5. *Khairulin R.A., Stankus S.V., Tyagel'sky P.V.* Thermal Properties of Lutetium Trifluoride at High Temperatures // *High Temp. – High Press.* 1998. V. 30. № 4. P. 479.
6. *Brown D.* Halides of the Lanthanides and Actinides. London: Wiley, 1968.
7. *Kirshenbaum A.D., Cahill J.A.* Liquid Density of Yttrium and Some Rare-Earth Fluorides from the Melting Point to 2500 K // *J. Chem. Eng. Data.* 1962. V. 7. № 1. P. 98.
8. *Petzel T., Marx V., Potthast J., Ahnen Th.* A Comparative Investigation on the Thermodynamics of Vaporization of LaF_3 and LuF_3 // *Thermochimica Acta.* 1992. V. 194. P. 319.
9. *Станкус С.В., Хайрулин Р.А.* Измерение термических свойств платины в интервале температур 293–2300 К методом проникающего излучения // *ТВТ.* 1992. Т. 30. № 3. С. 487.
10. *Соболев Б.П., Гарашина Л.С., Федоров П.П. и др.* Полиморфизм и кристаллографические характеристики трифторидов редкоземельных элементов и иттрия // *Кристаллография.* 1973. Т. 18. Вып. 4. С. 751.
11. *Хайрулин Р.А., Станкус С.В., Тягельский П.В.* Тепловое расширение DyF_3 в твердом и жидком состояниях // *Неорганические материалы.* 1998. Т. 34. № 7. С. 888.

УДК 536.42

КИПЕНИЕ ЖИДКОСТИ НА ОБРАЩЕННОЙ ВНИЗ ПОВЕРХНОСТИ С ПОРИСТЫМ ПОКРЫТИЕМ

© 2000 г. В. М. Поляев, Б. В. Кичатов

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Поступило в редакцию 24.06.99 г.

Ориентация греющей поверхности с пористым покрытием относительно поля тяжести может оказывать значительное влияние на основные характеристики кипения. Изучение этой проблемы имеет важное практическое значение в таких областях, как охлаждение микроэлектронных приборов, перевозка опасных жидкостей в цистернах [1] и др. Во время аварий цистерна может находиться под воздействием пламени. В [1] для уменьшения перегрева стенки предлагается покрывать поверхность цистерны пористым слоем, который позволяет интенсифицировать процесс кипения, что снижает вероятность прогара стенки. При этом различные участки поверхности будут находиться под разными углами относительно вектора поля силы тяжести.

В данной работе рассматривается кипение жидкости на обращенной вниз поверхности с пористым покрытием в условиях естественной конвекции. В настоящее время имеется незначительный объем экспериментальной информации, посвященной изучению этой проблемы. В работе [2] представлены результаты по кипению азота при атмосферном давлении на поверхности с пористым покрытием, полученным методом плазменного напыления (рис. 1). Следует отметить, что при кипении на обращенных вверх и вниз поверхностях кривые кипения практически не отличаются друг от друга, т.е. теплоотдача полностью определяется процессами внутри покрытия, которые не зависят от направления действия поля тяжести. В работе [3] получены аналогичные результаты при кипении FC-72 на поверхности (40 мм) с пористым покрытием толщиной 50 и 100 мкм,

когда использовались частицы диаметром соответственно от 1 до 50 мкм и от 1 до 20 мкм. В работе [4] исследовалось кипение гелия на обращенных вверх и вниз поверхностях с пористым покрытием. В этом случае полученные кривые кипения значительно отличаются друг от друга.

В работе [5] приводятся результаты экспериментов по кипению хладона R-11 (фтортрихлорметан) при давлении 2 атм на поверхностях (линейный размер 80 мм) с пористыми покрытиями, обращенными вверх и вниз. В [5] получены кривые кипения для двух типов пористых покрытий

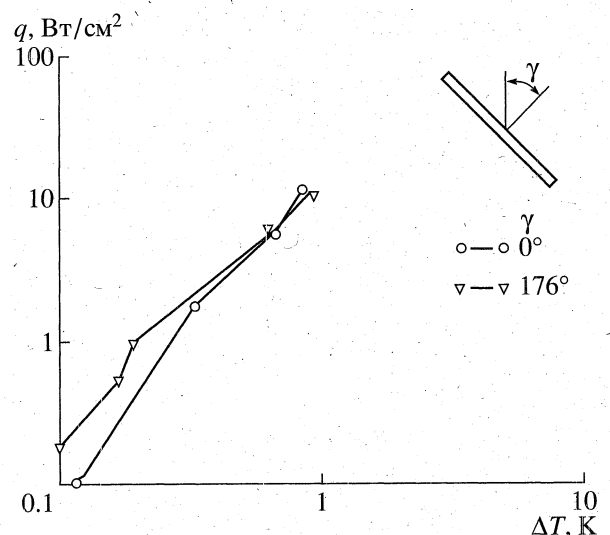


Рис. 1. Кривые кипения азота при атмосферном давлении на поверхности с пористым покрытием толщиной 0.13 мм [2].